

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université 20 Août 1955-Skikda

جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

Faculté des Sciences

كلية العلوم

Département : Chimie

قسم : الكيمياء

Ref :.....

المرجع :



Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat LMD

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Titre :

**Modélisation de l'adsorption des polluants organiques par un
biochar issu de déchet organique**

Présenté par :

Mme Sara SATOUH

Soutenue le : 07/05/2024

Devant le jury :

Pr. Belhocine Youghourta	Président	Université 20 Août 1955, Skikda
Pr. Messikh Nabil	Directeur de thèse	Université 20 Août 1955, Skikda
Dr. Ayadi Hacène	Examineur	Université 20 Août 1955, Skikda
Dr. Zaïter Abdellah	Examineur	Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi
Pr. Bougdah Nabil	Invité	Université 20 Août 1955, Skikda

Année Universitaire: 2023/2024

Remerciements

C'est avec beaucoup de plaisir et d'enthousiasme que j'écris cette page. Bien plus que le point final de l'écriture scientifique, cette page représente une méditation sur une période relatant, six années de vie très riches en événements.

Du fond du cœur, je tiens à remercier ALLAH pour sa grande bénédiction et son immense miséricorde qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours scolaire et universitaire, et pour la Force qu'il m'a donnée pour mener à bien ce travail de thèse.

Au départ, Je suis profondément reconnaissant envers ma grande famille, en particulier envers mon mari "Merci pour ton soutien permanent, ton optimisme constant et tes encouragements tout au long de ce long parcours". Un grand merci également à ma douce maman, mon papa, et mon fils Mouhamed Djaouad (je t'adore), ainsi qu'à mes frères Nasr Eddine, Amir, Abdelhak, ma sœur Ayat arrahmane.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur Messikh Nabil, ainsi qu'à ses collègues le Professeur Bougdah Nabil et le Professeur Bousba Salim. Leur aide précieuse tout au long de mon travail est grandement appréciée.

Je suis également très reconnaissant envers le président du jury, le Professeur Youghourta Belhocine (Université 20 août 1955-Skikda), ainsi que les membres du jury: le Docteur Ayadi Hassane (Université 20 août 1955-Skikda), le Docteur Abdellah Zäiter (Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi) et le Professeur Bougdah Nabil (Université 20 août 1955-Skikda), qui m'ont honoré en examinant mon travail et en présidant les jurys de ma thèse.

Je tiens également à remercier le Docteur Charf Eddine Bounoukta qui m'a aidé dans la caractérisation du biochar. Je suis reconnaissant pour l'aide qu'il m'a apportée.

Un merci spécial est adressé au Docteur Djerrab Leila pour son soutien moral, son écoute et ses encouragements tout, ainsi que pour sa sympathie. J'exprime ma gratitude du fond du cœur.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de connaître au cours de ces années. Je n'oublierai pas mes amis pour leur encouragement constant. Merci de m'avoir divertir et soutenu jusqu'au bout.

N°	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Paramètres opératoires des différents types de pyrolyse	10
Chapitre II		
Tableau II.1	Types de colorants	34
Tableau II.2	Avantages et inconvénients des différentes technologies de traitement pour l'élimination des colorants de l'eau	42
Tableau II.3	Les paramètres thermodynamiques	47
Chapitre III		
Tableau III.1	Propriétés physico-chimiques de colorant étudié	65
Tableau III.2	Composition des éléments du biochar JB préparé, analysée par microscopie électronique à balayage et spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X	78
Tableau III.3	Paramètres structuraux calculés à partir de la diffraction des rayons X et de la méthode Raman	79
Tableau III.4	Paramètres texturaux calculés du biochar JB	82
Tableau III.5	Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du l'indigo carmin sur le biochar JB	90
Tableau III.6	Paramètres cinétiques de l'adsorption du carmin d'indigo sur le biochar JB	93
Tableau III.7	Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du carmin d'indigo	93
Tableau III.8	Estimation des paramètres thermodynamiques à trois températures	94
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Avantages et inconvénients des réseaux de neurones	108
Tableau IV.2	Variables d'entrées du processus d'adsorption	110
Tableau IV.3	Comparaison des algorithmes de rétropropagation	112
Tableau IV.4	Valeurs des poids : w_1 pour le poids entre la couche d'entrée et la couche cachée, w_2 pour le poids entre la couche cachée et la couche de sortie	119

N°	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Structure et emplacement des trois principaux éléments constitutifs de la biomasse	7
Figure I.2	Schéma de production du biochar	10
Figure I.3	La décomposition primaire de la cellulose selon le mécanisme de Waterloo	12
Figure I.4	Chaîne carbonée composée des cycles benzéniques	13
Figure 1.5	Trois types de défauts dans les feuillets de graphène: (a) mono-lacune, (b) bilacunes, (c) défaut de Stone-Wales	13
Figure 1.6	Schéma de structure carbonée turbostratique et graphitique	14
Figure1.7	Spectroscopie Raman des biochars	15
Figure 1.8	Diffractogramme de biochars issus de pyrolyse de de Tiges de maïs	16
Figure I.9	Composants physiques à la surface d'une particule de biochar typique	17
Figure I.10	Images de microscopie électronique à balayage de (A) biochar de paille de maïs, (B) biochar de canne de maïs, (C) biochar de feuilles de palmier	18
Figure I.11	Groupes fonctionnels acides et basiques dans la phase carbonisée du biochar	20
Figure I.12	Changements dans la structure moléculaire de la biomasse à mesure que la température de pyrolyse augmente	20
Figure I.13	Spectres IRTF du colza et des biochars obtenus à différentes températures de pyrolyse	21
Chapitre II		
Figure II.1	Le mécanisme de transport d'un adsorbat à l'intérieur d'un grain	44
Figure II.2	Résumé des mécanismes proposés pour l'adsorption des contaminants organiques sur les biochars	51
Chapitre III		
Figure III.1	Fruits de jujube « Ziziphus jujuba»	64
Figure III.2	Structure de carmin d'indigo	64

Liste des figures

Figure III.3	Schéma représentatif de l'équipement de pyrolyse	66
Figure III.4	Phénomènes de diffraction. Base de la loi de Bragg	68
Figure III.5	Représentation d'une cellule traversée par un faisceau incident d'intensité I_0 , et un faisceau d'intensité I est transmis	72
Figure III.6	Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible	73
Figure III.7	Images du biochar JB obtenues par microscopie électronique à balayage	77
Figure III.8	Spectre EDX du Biochar JB	78
Figure III.9	Diagrammes de diffraction des rayons X du biochar JB	79
Figure III.10	Spectres infrarouges à transformée de Fourier pour le biochar JB	80
Figure III.11	Spectres Raman pour le biochar JB	81
Figure III.12	Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 (BET) et distribution de la taille des pores pour le biochar JB	82
Figure III.13	Détermination du pH_{pzc} par la méthode de la dérive	83
Figure III.14	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant carmine d'indigo sur le biochar JB ($m= 45$ mg de JB, $V= 500$ mL, 5 $mg.L^{-1}$ de CI et $T= 20$ °C)	84
Figure III.15	Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du colorant carmin d'indigo ($V= 500$ mL, 5 $mg.L^{-1}$ de CI et $T = 20$ °C)	85
Figure III.16	Effet de la température sur l'adsorption du carmin d'indigo par le biochar JB ($m= 45$ mg de JB, $V= 500$ mL, 5 $mg.L^{-1}$ de CI)	85
Figure III.17	Effet de la concentration initiale du colorant carmin d'indigo ($m= 45$ mg de JB, $V= 500$ mL et $T = 20$ °C)	86
Figure III.18	Effet du pH initial sur l'adsorption du CI sur le biochar JB ($pH= 2-12$, $m= 45$ mg de JB, $V= 500$ mL, 5 $mg.L^{-1}$ de CI et $T = 20$ °C)	87
Figure III.19	Effet de la force ionique	88
Figure III.20	Modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du l'indigo carmin sur le biochar JB ($m=0.045$ mg de JB, $V= 500$ mL, 5 $mg.L^{-1}$ de CI et $T = 20$ °C)	89
Figure III.21	Modèles cinétiques de l'adsorption du carmin d'indigo sur le biochar JB ($m=0.045$ mg de JB, $V= 500$ mL, 5 $mg.L^{-1}$ de CI et	92

	T = 20 °C)	
Figure III.22	Modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du colorant carmin d'indigo (m=0.045 mg de JB, V= 500 mL, 5 mg.L ⁻¹ de CI et T = 20 °C)	92
Figure III.23	Tracé de lnK _d en fonction de 1/T pour l'adsorption du carmin d'indigo sur le biochar JB (m=0.045 mg de JB, V= 500 mL, 5 mg.L ⁻¹ de CI et T = 20 °C)	95
Chapitre IV		
Figure IV.1	Neurone biologique	102
Figure IV.2	Neurone formel	102
Figure IV.3	Fonction sigmoïde logarithmique (logsig)	103
Figure IV.4	Fonction tangente hyperbolique (tangsig)	103
Figure IV.5	Fonction tangente linéaire	104
Figure IV.6	Architecture d'un réseau de neurones bouclé	104
Figure IV.7	Architecture d'un réseau de neurones non bouclé	105
Figure IV.8	Architecture d'un PMC à une seule couche cachée	106
Figure IV.9	Organigramme de conception d'un réseau de neurones	109
Figure IV.10	Architecture du PMC	111
Figure IV.11	Variation de RMSE en fonction du nombre de neurones dans la couche cachée	113
Figure IV.12	Comparaison entre la capacité d'adsorption du colorant CI calculée par le modèle PMC et celle obtenue expérimentalement pour l'apprentissage	114
Figure IV.13	Comparaison entre la capacité d'adsorption du colorant CI calculée par le modèle PMC et celle obtenue expérimentalement pour la validation	114
Figure IV.14	Capacité d'adsorption expérimentale et prédite par le modèle PMC en fonction de (a) temps de contact, (b) masse d'adsorbant, (c) concentration initiale, (d) température, (e) pH et (f) concentration de sel	118
Figure IV.15	Sensibilité importance des entrées du modèle PMC	120

Liste des abréviations

IBI	Initiative internationale sur le biochar
2D	Bidimensionnel
DRX	Diffraction des rayons X
BET	Brunauer, Emmett, and Teller
CEC	Capacité d'échange cationique
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
IC	Indice de couleur
US	Dollar américain
ADN	Acide désoxyribonucléique
DCO	Demande chimique en oxygène
POA	Procédés d'Oxydation Avancés
UV	Ultra-violet
OD	L'osmose directe
ΔG°	Changement d'énergie libre standard
ΔH°	Changement d'entropie standard
ΔS°	Changement d'enthalpie standard
CI	Carmin d'indigo
ZJ	Ziziphus jujuba
JB	Biochar de jujube
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDX	Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X
IRM	infrarouge moyen
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
PFO	Pseudo-premier ordre
PSO	Pseudo-second ordre
ICDD	International Center for Diffraction Data
PMC	Perceptron multicouches
RNA	Réseau de neurones artificiel
RN	Réseaux de neurones
LRPCSI	Laboratoire de Recherche sur la Physico-chimie des Surfaces et Interfaces

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des Abréviations

Introduction générale 1

CHAPITRE I : LE BIOCHAR

I.1. Introduction.....	5
I.2. Biomasse.....	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Classification de la biomasse.....	5
I.2.2.1. Classification selon les activités économiques.....	5
I.2.2.2. Classification selon la nature physique	6
I.2.3. La biomasse lignocellulosique.....	6
I.2.4. Pyrolyse des biomasses lignocellulosiques.....	8
I.3. Le biochar.....	8
I.3.1. Origine et définition du biochar.....	8
I.3.2 Production du biochar.....	9
I.3.3 Mécanisme de formation du biochar.....	10
I.3.4 Propriétés physico-chimiques des biochars.....	12
I.3.4.1. Propriétés physiques.....	12
I.3.4.1.1. Propriétés structurales des biochars.....	12
I.3.4.1.2. Propriétés texturales des biochars.....	16
I.3.4.2. Propriétés chimiques.....	19
I.4. Conclusion.....	22
Références.....	23

CHAPITRE II : APPLICATION DU BIOCHAR POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU

II.1. Introduction.....	32
II.2. Les colorants dans l'eau et leur toxicité.....	32
II.2.1 Les colorants naturels et synthétiques.....	32
II.2.2. Classification et caractéristiques des colorants.....	33
II.2.2.1. Chromophores et indice de couleur (I.C.).....	33
II.2.2.2. Catégories d'applications industrielles.....	33
II.2.2.2.1. Colorants dispersés.....	36
II.2.2.2.2. Colorants directs.....	36
II.2.2.2.3. Colorants réactifs.....	36
II.2.2.2.4. Colorants de cuve.....	36
II.2.2.2.5. Colorants de base.....	37
II.2.2.2.6. Colorants acides.....	37
II.2.2.2.7. Les colorants au soufre.....	37

II.2.3. Toxicité des colorants.....	37
II.3. Technologies de traitement pour l'élimination des colorants de l'eau.....	38
II.3.1. Coagulation.....	38
II.3.2. Procédés d'oxydations avancées (POA).....	39
II.3.2.1. Ozonation.....	39
II.3.2.2. Réactif de Fenton et procédés de type Fenton.....	39
II.3.3. Procédés membranaires.....	40
II.3.3.1. Nanofiltration.....	40
II.3.3.2. Osmose directe.....	40
II.3.4. Processus biologique.....	41
II.3.5. Processus d'adsorption.....	41
II.4. L'adsorption.....	43
I.4.1. Définition de l'adsorption.....	43
I.4.2. Description du mécanisme d'adsorption	43
I.4.3. Type d'adsorption.....	44
I.4.3.1. Sorption chimique.....	44
I.4.3.2. Sorption physique.....	44
I.4.4. Les principaux facteurs influençant l'adsorption.....	45
I.4.5. La cinétique d'adsorption.....	45
I.4.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre	46
I.4.5.2. Modèle pseudo-second ordre	46
I.4.5.3. Modèle de diffusion intra particulaire.....	46
I.4.6. Isothermes d'adsorption	46
I.4.6.1. Modèle isotherme de Langmuir	46
I.4.6.2. Modèle d'isotherme de Freundlich	47
I.4.7. Étude thermodynamique de l'adsorption	47
I.5. Facteurs affectant la biosorption des colorants sur le biochar.....	48
I.5.1. Caractéristiques du biochar.....	48
I.5.2. pH de la solution.....	48
I.5.3. Dosage du biochar.....	48
I.5.4. Température.....	49
I.5.5. Concentration initiale du colorant et temps de contact.....	49
I.6. Mécanismes d'adsorption.....	50
I.7. Conclusion.....	51
Références.....	52

CHAPITRE III : ELIMINATION DU COLORANT CARMIN D'INDIGO PAR ADSORPTION SUR UN BIOCHAR ISSU DES NOYAUX DE JUJUBE

III.1. Introduction.....	63
III.2. Matériels et méthodes.....	63
III.2.1. Matériels.....	63
III.2.1.1 Précurseur (Les noyaux de jujube).....	63

III.2.1.2. Colorant étudié.....	64
III.2.2. Préparation de biochar.....	65
III.2.3. Techniques de caractérisation.....	66
III.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	67
III.2.3.2. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....	67
III.2.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	69
III.2.3.4. Spectroscopie Raman.....	69
III.2.3.5. Méthode de BET.....	70
III.2.3.6. pH de Point de Charge Zéro (pH _{PCZ}).....	71
III.2.3.7. Analyse de colorant organique par spectrophotométrie UV-visible.....	71
III.2.4. Application de l'adsorption.....	73
III.2.4.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	73
III.2.4.2. Effet de la dose d'adsorbant.....	74
III.2.4.3. Effet de la température.....	74
III.2.4.4. La concentration initiale du colorant.....	74
III.2.4.5. Effet du pH et la force ionique.....	75
III.2.5. Modélisation des résultats de l'adsorption.....	75
III.2.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	75
III.2.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	76
III.3. Résultats et discussion.....	77
III.3.1. Analyse et caractérisation du biochar JB.....	77
III.3.1.1. Structure morphologique par MEB/EDX.....	77
III.3.1.2. Caractérisation DRX.....	78
III.3.1.3. Caractérisation IRTF.....	79
III.3.1.4. Caractérisation Raman.....	81
III.3.1.5. Caractérisation BET.....	81
III.3.1.6. pH de point de charge zéro (pH _{pcz}).....	83
III.3.2. Application de l'adsorption.....	83
III.3.2.1. Effet du temps de contact.....	83
III.3.2.2. Effet de la dose de l'adsorbant.....	84
III.3.2.3. Effet de la température.....	85
III.3.2.4. Effet de la concentration initiale du colorant CI.....	86
III.3.2.5. Effet du pH initial.....	86
III.3.2.6. Effet de la force ionique.....	87
III.3.2.7. Isotherme d'adsorption.....	88

III.3.2.8. Cinétique d'adsorption.....	90
III.3.2.9. Etude thermodynamique.....	94
III.4. Conclusion.....	95
Références.....	97

CHAPITRE IV : MODELISATION DE L'ADSORPTION DU CARMIN D'INDIGO PAR LE PERCEPTRON MULTICOUCHES (PMC)

IV.1. Introduction.....	101
IV.2. Réseaux de neurones.....	101
IV.2.1. Neurone biologique.....	101
IV.2.2. Neurone formel.....	102
IV.2.3. Fonction d'activation.....	103
IV.2.3.1. Fonction sigmoïde logarithmique (logsig)	103
IV.2.3.2. Fonction tangente hyperbolique (tangsig).....	103
IV.2.3.3. Fonction linéaire (purelin)	104
IV.2.4. Architecture du réseau de neurones.....	104
IV.2.4.1. Réseaux de neurones bouclés.....	104
IV.2.4.2. Réseaux de neurones non bouclés.....	105
IV.2.5. Perceptron multicouche (PMC).....	105
IV.3. Conception d'un modèle du réseau de neurones.....	106
IV.3.1. Collecte des données.....	106
IV.3.2. Choix de la structure du réseau.....	106
IV.3.2.1. Nombre de couches cachées	106
IV.3.2.2. Nombre de neurones dans la couche cachée	107
IV.3.3. Apprentissage des réseaux de neurones.....	107
IV.3.3.1. Apprentissage supervisé.....	107
IV.3.3.2. Apprentissage forcé.....	107
IV.3.3.3. Apprentissage non supervisé.....	107
IV.4. Validation.....	108
IV.5. Avantages et inconvénients des réseaux de neurones.....	108
IV.6. Modélisation de l'adsorption par le modèle PMC.....	110

IV.6.1. Base des données.....	110
IV.6.2. Choix de l'architecture du réseau de neurones.....	111
IV.6.2. Apprentissage du réseau de neurones.....	111
IV.6.3. Application du modèle de PMC	115
IV.7. Sensibilité importance.....	118
IV.8. Conclusion.....	120
Références.....	121
Conclusion générale	124

Résumé

Abstract

ملخص

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation constante de la production industrielle et des activités humaines a engendré une préoccupation grandissante quant à la contamination de l'environnement par une variété de polluants. Cette contamination met en péril la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes. Parmi les nombreux contaminants qui suscitent une attention particulière, les colorants organiques occupent une place prépondérante en raison de leur omniprésence et de leurs effets néfastes. Les industries telles que l'alimentation, les textiles et d'autres secteurs utilisent couramment des colorants organiques, ce qui entraîne le rejet non traité de grandes quantités d'eaux usées industrielles dans l'environnement [1]. Ces effluents contiennent des composés azoïques et aromatiques hautement toxiques et non biodégradables, constituant une menace sérieuse tant pour les écosystèmes que pour la santé humaine [2].

Le carmin d'indigo (CI), parmi ces colorants, est un exemple frappant. Naturellement présent dans la plante *Indigofera tinctoria*, il est utilisé depuis l'Antiquité [3]. Toutefois, les effluents industriels contenant cet élément sont extrêmement toxiques, engendrant des problèmes environnementaux majeurs et pouvant impacter les écosystèmes même à de faibles concentrations [4]. Le contact humain avec le CI peut provoquer des irritations cutanées et oculaires sévères, voire des lésions cornéennes et conjonctivales permanentes [5]. Il peut également causer des troubles gastro-intestinaux tels que vomissements, nausées et diarrhées [6]. Il devient donc impératif de développer des méthodes efficaces pour éliminer le CI des eaux usées.

Diverses approches ont été proposées pour éliminer les colorants CI des eaux usées, notamment l'électrolyse [7], l'ultrafiltration [8], la photochimie [9], l'électrocoagulation [10], la biologie [11] et les techniques d'adsorption [12]. Parmi celles-ci, l'adsorption se distingue par sa simplicité, son coût réduit et sa maintenance aisée [13]. Le choix de l'adsorbant est crucial pour l'efficacité de cette méthode, et c'est pourquoi le biochar, un matériau carboné obtenu à partir de la biomasse, suscite un intérêt croissant dans ce domaine. Le biochar offre une grande surface spécifique, des propriétés de rétention cationique, une hydrophobie et un caractère non corrosif [14]. De plus, il peut contribuer à la gestion environnementale et au développement durable de l'énergie [15]. Dans cette perspective, les déchets de *Ziziphus jujuba* (ZJ) se révèlent particulièrement prometteurs. Abondants, peu coûteux et offrant une

résistance thermochimique optimale. Ces déchets permettent la production d'un biochar aux propriétés structurelles et texturales recherchées [16]. Cette étude vise ainsi à créer un adsorbant à partir de ZJ par pyrolyse, une méthode abordable et simple. À notre connaissance, il s'agit de la première étude explorant l'utilisation du biochar à base de ZJ pour éliminer le carmin d'indigo de l'eau.

L'adsorption est un processus compliqué par la présence de plusieurs facteurs agissant simultanément pour évaluer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. En pratique, il est difficile d'établir un modèle de connaissance susceptible d'estimer la capacité d'adsorption. Dans ce contexte, nous utilisons la technique de réseaux de neurone pour développer un modèle, type boîte noire, capable de prédire la capacité d'adsorption d'un colorant par un biochar en fonction de certains paramètres du processus d'adsorption.

Cette thèse s'articule autour de trois chapitres : le premier consiste en une étude bibliographique approfondie explorant le biochar, les applications du biochar dans le traitement de l'eau. Le deuxième chapitre se penche sur la préparation et l'analyse structurale d'un biochar dérivé de ZJ, tout en étudiant son efficacité pour l'adsorption du colorant carmin d'indigo. Enfin, le troisième chapitre est consacré à la modélisation de l'adsorption du colorant carmin d'indigo par un type de réseau de neurones appelé perceptron multicouches (PMC). Ce modèle convient parfaitement pour la modélisation des relations complexes non linéaires. Nous rappelons la définition, les différents éléments de base des réseaux de neurones, les étapes de conception d'un modèle neuronal et les avantages et les inconvénients des réseaux de neurones. Nous terminons ce chapitre par la présentation des résultats obtenus par la modélisation du comportement de différents paramètres influençant l'adsorption du colorant par le biochar préparé à partir des noyaux de jujube.

En fin, nous terminons ce travail par une conclusion générale, qui regroupe les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le modèle du perceptron multicouches (PMC) ainsi que les perspectives.

Références

- [1] S. Yadav, K. S. Tiwari, C. Gupta, M. K. Tiwari, A. Khan, et S. P. Sonkar, « A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives », *Results in Chemistry*, vol. 5, p. 100733, janv. 2023, doi: 10.1016/j.rechem.2022.100733.
- [2] R. Kishor et al., « Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, n° 2, p. 105012, avr. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.105012.
- [3] M. F. Chowdhury, S. Khandaker, F. Sarker, A. Islam, M. T. Rahman, et Md. R. Awual, « Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 318, p. 114061, nov. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114061.
- [4] R. Zein, L. Hevira, Zilfa, Rahmayeni, S. Fauzia, et J. O. Ighalo, « The improvement of indigo carmine dye adsorption by Terminalia catappa shell modified with broiler egg white », *Biomass Conv. Bioref.*, janv. 2022, doi: 10.1007/s13399-021-02290-3.
- [5] A. Mittal, J. Mittal, et L. Kurup, « Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, n° 1, p. 591-602, sept. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.047.
- [6] A. Kesraoui, T. Selmi, M. Seffen, et F. Brouers, « Influence of alternating current on the adsorption of indigo carmine », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 24, n° 11, p. 9940-9950, avr. 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7201-4.
- [7] W. Zhan et al., « Electrochemical degradation of indigo carmine by low voltage pulse electrolysis », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 348, p. 118006, févr. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2021.118006.
- [8] D. Cailean, G. Barjoveanu, C.-P. Musteret, N. Sulitanu, L. R. Manea, et C. Teodosiu, « REACTIVE DYES REMOVAL FROM WASTEWATER BY COMBINED ADVANCED TREATMENT », *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 8, n° 3, p. 503-511, 2009, doi: 10.30638/eemj.2009.069.
- [9] K. R. Reddy, A. K. Agnihotri, Y. Yukselen-Aksoy, B. K. Dubey, et A. Bansal, Éd., *Sustainable Environmental Geotechnics: Proceedings of EGRWSE 2019*, vol. 89. in *Lecture Notes in Civil Engineering*, vol. 89. Cham: Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-51350-4.

- [10] D. Donneys-Victoria, D. Bermúdez-Rubio, B. Torralba-Ramírez, N. Marriaga-Cabrales, et F. Machuca-Martínez, « Removal of indigo carmine dye by electrocoagulation using magnesium anodes with polarity change », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 26, n° 7, p. 7164-7176, mars 2019, doi: 10.1007/s11356-019-04160-y.
- [11] S. Park, J.-Y. Ryu, J. Seo, et H.-G. Hur, « Isolation and characterization of alkaliphilic and thermotolerant bacteria that reduce insoluble indigo to soluble leuco-indigo from indigo dye vat », *J Korean Soc Appl Biol Chem*, vol. 55, n° 1, p. 83-88, févr. 2012, doi: 10.1007/s13765-012-0014-3.
- [12] R. M. Ferreira, N. M. de Oliveira, L. L. S. Lima, A. L. D. M. Campista, et D. M. A. Stapelfeldt, « Adsorption of indigo carmine on Pistia stratiotes dry biomass chemically modified », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 26, n° 28, p. 28614-28621, oct. 2019, doi: 10.1007/s11356-018-3752-x.
- [13] M. B. Ahmad, U. Soomro, M. Muqet, et Z. Ahmed, « Adsorption of Indigo Carmine dye onto the surface-modified adsorbent prepared from municipal waste and simulation using deep neural network », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 408, p. 124433, avr. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124433.
- [14] H. S. Kambo et A. Dutta, « A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, p. 359-378, mai 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.01.050.
- [15] A. Balati, A. Shahbazi, M. M. Amini, et S. H. Hashemi, « Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic-inorganic nanohybrid material », *Journal of Water Reuse and Desalination*, vol. 5, n° 1, p. 50-63, mars 2015, doi: 10.2166/wrd.2014.013.
- [16] C. H. Vane et al., « Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in urban soils of Greater London, UK », *Applied Geochemistry*, vol. 51, p. 303-314, déc. 2014, doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.09.013.

Chapitre I. Le biochar

I.1. Introduction

Le biochar, un matériau carboné dérivé de la biomasse, suscite un intérêt croissant en tant qu'adsorbant potentiel dans le traitement de l'eau contaminée. Ce chapitre se concentre sur la compréhension de la biomasse, de la pyrolyse et des propriétés physico-chimiques du biochar. Nous explorerons en détail sa formation, sa structure et ses caractéristiques, jetant ainsi les bases pour son utilisation efficace dans le traitement de l'eau.

I.2. Biomasse

I.2.1. Définition

Le terme « biomasse » englobe, de manière générale, la masse totale des organismes vivants présents dans un environnement naturel spécifique[1]. Elle est le résultat du processus de photosynthèse, qui assure la formation et l'entretien de ses composants structuraux tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, qui constituent la charpente rigide de la biomasse végétale. Ces polymères renferment une grande quantité de carbone provenant du CO₂ prélevé dans l'atmosphère lors de la photosynthèse, ce qui lui confère un potentiel énergétique fort [2]. Sur le plan réglementaire, la biomasse est définie, selon la loi Européenne du programme n°2005-781, comme étant[3] « la partie biodégradable des produits, des déchets et des résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la partie biodégradable des déchets industriels et ménagers ».

I.2.2. Classification de la biomasse

La biomasse se compose de ressources très variées, et elle est généralement classée en fonction de leur origine et des secteurs économiques correspondants, ou bien de leur nature physique.

I.2.2.1. Classification selon les activités économiques

Les biomasses sont généralement classées selon les activités suivantes[10,12]:

- *Gisements issus de la filière agricole, viticole et arboricole*

Ces gisements comprennent principalement les coproduits de récolte tels que le maïs, la paille de céréales, etc., les produits issus de la taille (vignes et arbres), ainsi que les cultures dédiées telles que le Panic érigé (Switchgrass), le Miscanthus et le Cynara.

- ***Gisements issus de cultures dédiées ligneuses***

Il s'agit de cultures intensives d'arbres à croissance rapide (eucalyptus, robinier, saules, peupliers) destinées à fournir rapidement de la biomasse.

- ***Gisements issus de la filière bois***

Ils sont formés essentiellement des produits connexes de l'industrie du bois tels que les sciures, les copeaux, les écorces, etc., ainsi que ceux issus du gisement forestier tels que le bois de chauffage, les plaquettes forestières, les billons et les rondins.

- ***Gisements issus de l'industrie***

Ils sont majoritairement constitués des résidus provenant du secteur de la cosmétique, des silos, de l'agroalimentaire (grignons d'olive, tourteaux d'oléagineux, coques de fruits, etc.) et des distilleries (marcs épuisés, pulpes, etc.).

I.2.2.2. Classification selon la nature physique

Les biomasses peuvent être classées selon leur nature physique de manière suivante [2] :

- ***Biomasses sèches***

Il s'agit principalement de ressources ligneuses (d'origine forestière, urbaine ou agricole), également appelées bois-énergie, telles que les déchets de bois, le bois, les granulés de bois sous forme de sciure ou de plaquettes, la paille, les matières animales et les résidus de récoltes. Ce type de biomasse inclut également les déchets urbains organiques solides.

- ***Biomasses humides***

Il s'agit de biomasses qui contiennent une forte teneur en humidité relative (> 60 %). Elles peuvent provenir de l'agriculture (lisiers, fumiers, etc.), de l'industrie agroalimentaire (marcs de raisins, déchets de tomates, margines, vinasse, grignons d'olive, etc.) ou de l'environnement urbain (ordures ménagères, boues de station d'épuration).

I.2.3 La biomasse lignocellulosiques

La biomasse lignocellulosiques est une source prometteuse de carbone renouvelable, Elle est largement disponible dans le monde entier à un coût relativement faible[5]. Elle est composée de trois fractions principales : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Figure I.1).

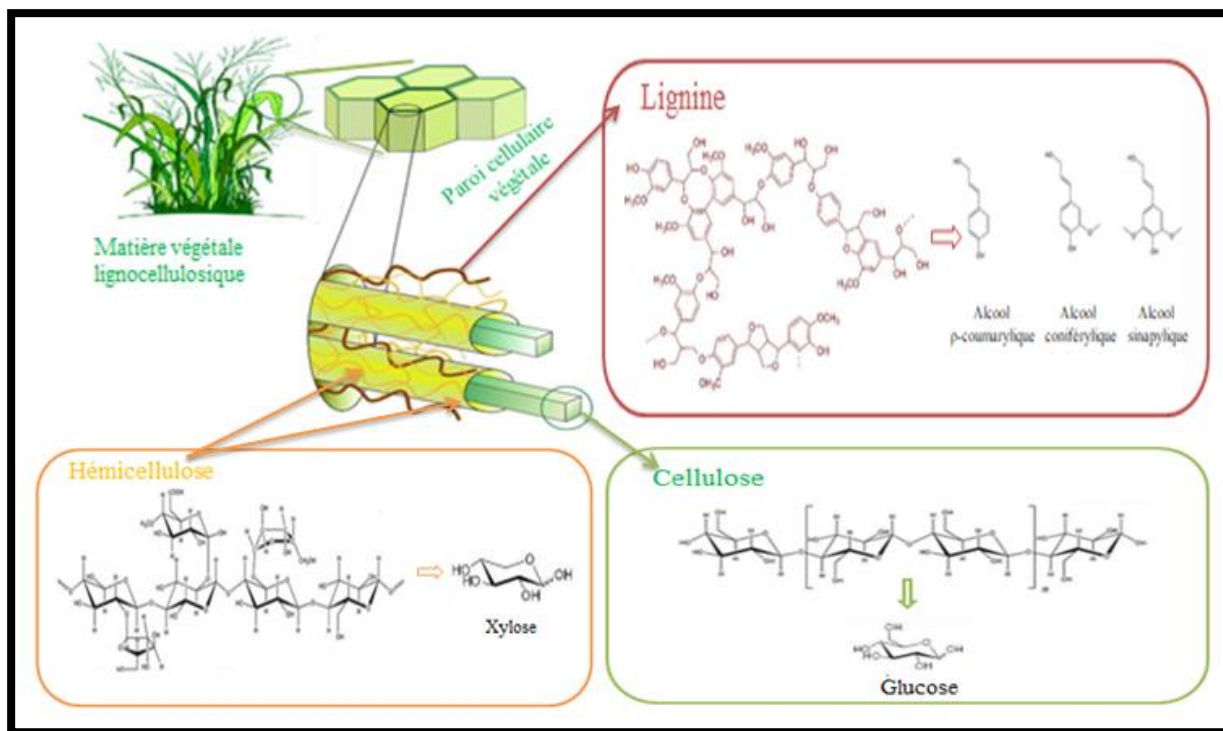


Figure I.1 : Structure et emplacement des trois principaux éléments constitutifs de la biomasse[9,14].

- **La cellulose**

La cellulose représente entre 40% à 50 % de la biomasse lignocellulosiques[7]. Elle est un homopolymère constitué d'unités de β -D-glucopyranose liées par des liaisons β -glycosidiques[8]. Elle peut être décomposée en monomères de glucose.

- **L'hémicellulose**

L'hémicellulose représente entre 15% et 30% de la biomasse lignocellulosiques, et est un polymère ramifié amorphe avec un faible degré de polymérisation(environ 200)[7]. La structure de l'hémicellulose varie en fonction de la source de la lignocellulose et peut être constituée de pentoses, d'hexoses et d'acides uroniques[9]. Les pentoses (xylose et arabinose) et les hexoses (glucose, galactose, mannose, rhamnose et fucose) sont des sources de sucres qui peuvent être transformées en biocarburants et en produits chimiques renouvelables[10].

- **La lignine**

La lignine représente également entre 15% et 30 % du poids de la biomasse. Elle est un polymère amorphe aux structures diverses, qui contient environ 40 % de l'énergie potentielle

de la biomasse en raison de sa forte teneur en carbone[11]. La matrice polymère de la lignine est constituée de trois monomères primaires, à savoir l'alcool sinapique, l'alcool ρ -coumarylique et l'alcool coniférylique[10].

En plus des trois principaux éléments constitutifs susmentionnés, de petites quantités de substances extractibles, telles que des protéines, des chlorophylles et des composés inorganiques, sont également présentes dans la biomasse[5].

I.2.4. Pyrolyse des biomasses lignocellulosiques

La pyrolyse consiste en la conversion des matières organiques par l'action de la chaleur, sous une atmosphère inerte, en l'absence d'oxygène, à des températures généralement comprises entre 350 et 1000 °C [13,14]. Ce processus aboutit généralement à la production de trois fractions distinctes : une fraction gazeuse incondensable, principalement composée de CO, CO₂, CH₄ et H₂ ; une fraction liquide (biohuile ou mélange d'hydrocarbures lourds) ; et un résidu solide communément appelé « coke », « char » ou « biochar » [14]. Ces produits de pyrolyse peuvent être valorisés à travers diverses applications. Par exemple, la fraction gazeuse peut être utilisée telle quelle ou après purification pour produire de la chaleur ou de l'électricité. Les huiles de pyrolyse peuvent servir de combustible dans les chaudières, de carburant pour les moteurs diesel, ou encore d'intermédiaires dans la production de biocarburants [15]. Le biochar peut être utilisé dans plusieurs domaines, tels que l'adsorption des polluants en phase aqueuse et gazeuse, la catalyse (production de biodiesel, réduction du goudron dans la biohuile) et l'agriculture, en tant qu'amendement des sols permettant la séquestration du carbone et le stockage des éléments nutritifs, améliorant ainsi la fertilité et stimulant l'activité microbienne des sols [16].

I.3. Le biochar

I.3.1. Origine et définition du biochar

L'origine du biochar est associée aux sols de la région amazonienne, souvent appelés sols "Terra-Preta". Ces sols ont suscité un intérêt mondial en raison de l'amélioration significative de la productivité des cultures par rapport aux sols tropicaux infertiles environnants[17]. D'autres recherches détaillées ont révélé que ces sols auraient utilisé du biochar comme composant clé, ce qui explique en partie les propriétés uniques du sol Terra-Preta [18]. En fait, ces découvertes influentes ont incité les chercheurs à découvrir d'autres

secrets cachés, entraînant ainsi une publication massive de littérature sur le biochar et son application dans le sol [3, 4].

Par la suite, le biochar a été considéré comme un outil très important pour développer la production d'énergie durable et la gestion de l'environnement, le biochar est le produit solide de la pyrolyse, il est défini par l'Initiative internationale sur le biochar (IBI) comme : "un matériau solide obtenu par la conversion thermo-chimique de la biomasse dans un environnement limité en oxygène"[21]. De nombreux déchets organiques, tels que les déchets solides agricoles, industriels, urbains et domestiques, peuvent être utilisés comme matières premières pour produire du biochar, il est un adsorbant prometteur en raison de ses avantages tels qu'une riche teneur en carbone, une capacité d'échange cationique élevée, une grande surface et une stabilité structurale[22]. Les produits à base de biochar peuvent être utilisés non seulement comme adsorbants, mais aussi comme catalyseurs, amendements du sol et produits de stockage d'énergie[23].

I.3.2. Production du biochar

Le biochar peut être produit grâce à diverses méthodes de pyrolyse, telles que la pyrolyse lente, rapide ou flash. La production de biochar à partir de la biomasse par pyrolyse est économiquement rentable et écologiquement durable, car elle permet la production de grandes quantités de bioénergie renouvelable, tels que la biohuile et le gaz, en plus du biochar lui-même (Figure I.2). Les rendements et les propriétés du biochar dépendent fortement des propriétés de la biomasse utilisée, mais également largement des conditions opératoires telles que la vitesse de chauffe, la température finale et le temps de séjour [24]. Ainsi, on distingue trois types de pyrolyse en fonction de la vitesse de chauffe (Tableau I.1) :

- La pyrolyse dite lente, conventionnelle, qui est utilisée depuis des milliers d'années dans la production de charbon de bois [25]. En raison d'un temps de séjour long, d'une température relativement basse varie entre 550 et 650 °C, et de l'utilisation d'une large gamme de granulométrie (5-50 mm) [26], la décomposition thermique de la biomasse se produit généralement sous un faible flux de chaleur ($< 10 \text{ kW.m}^{-2}$), ce qui permet aux réactions de re-polymérisation de se dérouler et conduit à une augmentation du rendement de production de la phase solide, c'est-à-dire du char.
- La pyrolyse rapide ou flash, qui se produit à des températures comprises entre 850 et 1300 °C [27]. Cette réaction totale ne dure que quelques secondes. Elle se déroule dans des conditions de densités de flux de chaleur externes élevées ($> 10 \text{ kW.m}^{-2}$).

Elle conduit à une production réduite de biochar et favorise la production principale de phases liquides et gazeuses, dont les proportions varient en fonction de la température et du temps de séjour des vapeurs dans le réacteur, en raison de réactions secondaires de craquage secondaires [28].

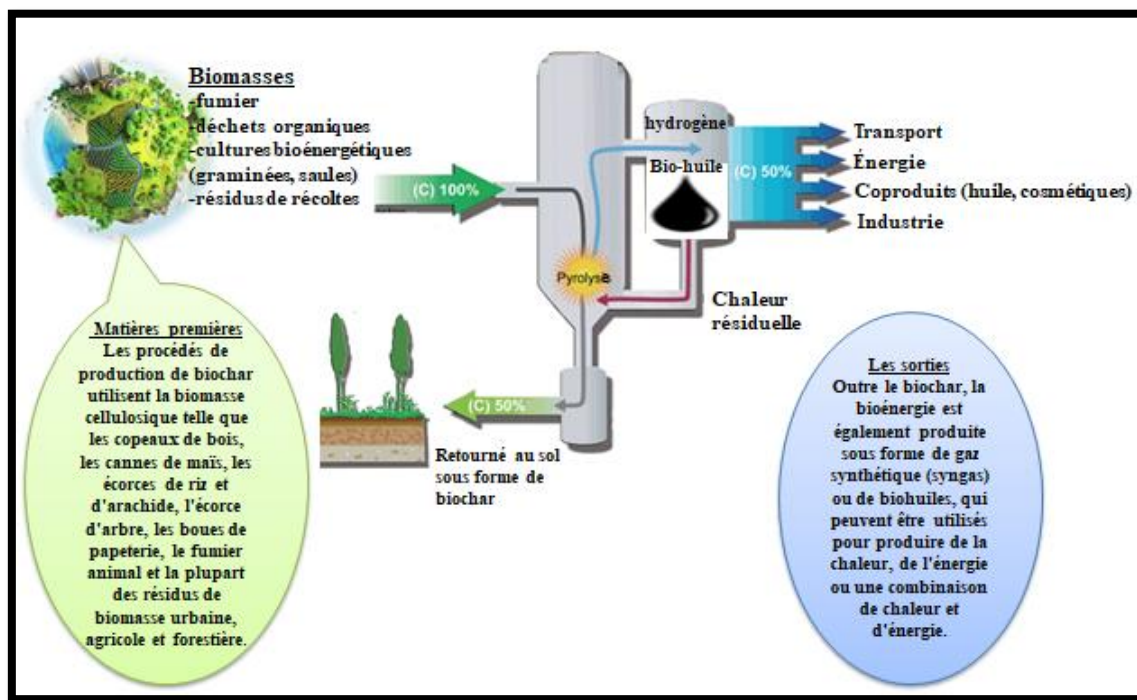


Figure I.2 : Schéma de production du biochar [29].

Tableau I.1 : Paramètres opératoires des différents types de pyrolyse [27].

	Niveau de température (°C)	Vitesse de chauffe (°C.min ⁻¹)	Temps de séjour de solide (s)
Pyrolyse lente	550-950	5-10	450-550
Pyrolyse rapide	850-1250	>10-200	0,5-10
Pyrolyse flash	1050-1300	>1000	<0,5

I.3.3. Mécanisme de formation du biochar

La pyrolyse de la biomasse est un processus complexe en raison de la décomposition différenciée de ses composants, avec des mécanismes et des vitesses de réaction variables. Ces mécanismes dépendent également des conditions de traitement thermique et de la conception des réacteurs. Des études antérieures ont confirmé les interactions entre les

principaux composants de la biomasse ligneuse tels que la cellulose, les hémicelluloses et la lignine au cours de la pyrolyse [30]. Ces interactions rendent extrêmement difficile la prédiction des caractéristiques de la pyrolyse de la biomasse en se basant uniquement sur le comportement thermique des trois composants individuels. Par exemple, l'interaction entre l'hémicellulose et la lignine favorise la production de phénols dérivés de la lignine tout en entravant la production d'hydrocarbures [31]. De plus, la lignine interagit de manière significative avec la cellulose lors de la pyrolyse, car elle entrave la polymérisation du lévoglucosan de la cellulose, réduisant ainsi la formation de biochar. En revanche, l'interaction entre la cellulose et l'hémicellulose a un effet moindre sur la formation et la distribution des produits de pyrolyse [32].

Au cours de la pyrolyse de la biomasse, de nombreuses réactions se produisent simultanément et séquentiellement, notamment la déshydratation, la dépolymérisation, l'isomérisation, l'aromatisation, la décarboxylation et la carbonisation [29,34,35]. Il est généralement admis que la pyrolyse de la biomasse se déroule en trois étapes principales : (1) l'évaporation initiale de l'humidité libre, (2) la décomposition primaire, suivie de (3) réactions secondaires telles que le craquage de l'huile et la repolymérisation [35]. Ces étapes sont entremêlées, et leur comportement transitoire peut être grâce à l'analyse thermique. La chaleur spécifique apparente de la biomasse pendant la pyrolyse et les chaleurs de réaction correspondantes pendant les différentes étapes de la pyrolyse ont été largement étudiées par le biais de l'analyse thermique assistée par ordinateur (CATA) à différentes vitesses de chauffage [37–43].

La décomposition de la biomasse se produit généralement au cours de la décomposition primaire, formant ainsi charbon solide à des températures comprises entre 200-400 °C, responsable de la plus grande dégradation de la biomasse [42]. Les réactions secondaires se produisent au sein de la matrice solide à mesure que la température augmente[42].

Les voies de dégradation des principaux composants de la biomasse ont été étudiées individuellement. La décomposition de l'hémicellulose, souvent représentée par le xylane, se produit principalement entre 250 et 350 °C, suivie de la décomposition de la cellulose, qui se produit principalement entre 325 et 400 °C, le lévoglucosan est le principal produit de la pyrolyse [44,45]. La lignine, quant à elle, est le composant le plus stable, se décomposant à des températures plus élevées, situées entre 300 et 550 °C [45].

Parmi les trois principaux composants de la biomasse, à savoir la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, c'est la décomposition de la cellulose qui a été la plus largement étudiée et comprise [46]. La figure I.3 présente le schéma réactionnel simplifié de la pyrolyse de la cellulose, connu sous le nom de mécanisme de Waterloo, largement accepté [47]. La déshydrogénation, la dépolymérisation et la fragmentation sont les principales réactions concurrentes qui prédominent à différentes plages de température.

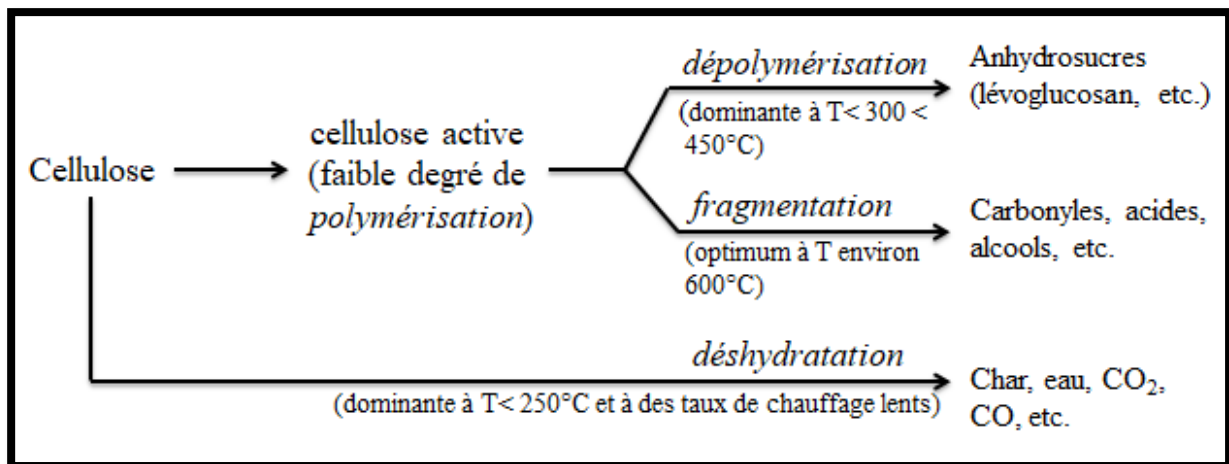


Figure I.3 : La décomposition primaire de la cellulose selon le mécanisme de Waterloo[46].

I.3.4. Propriétés physico-chimiques des biochars

Les propriétés physicochimiques des biochars sont influencées par plusieurs facteurs, notamment le type de biomasse utilisée (nature et état brut ou traité) et les conditions de pyrolyse telles que la température finale, le temps de résidence et la vitesse de chauffe [48], [49]. Comprendre précisément les caractéristiques physico-chimiques des biochars est crucial pour mieux appréhender leurs interactions avec l'environnement [50]. Les propriétés physiques comprennent les abondances et compositions relatives des trois composants physiques primaires (fraction carbonisée, fraction amorphe et fraction de cendres) et le réseau de pores, tandis que les propriétés chimiques comprennent l'aromaticité et la polarité de la fraction carbonisée et la composition minérale de la fraction de cendres.

I.3.4.1. Propriétés physiques

I.3.4.1.1. Propriétés structurales des biochars

Les biochars sont des matériaux carbonés constitués de composés aromatiques et comportant des zones organisées en feuillets sous forme de plans graphitiques très stables

thermodynamiquement [51]. Ces feuillets sont généralement liés par des liaisons de type Van der Waals, avec une distance carbone-carbone dans une couche de 1,42 Å et une distance inter-plan de 3,35 Å [52]. Les feuillets de graphène sont quant à eux des monocouches 2D d'atomes de carbone hybridés sp^2 , organisés en cycles hexagonaux qui correspondent à des cycles benzéniques (Figure I.4) [51].

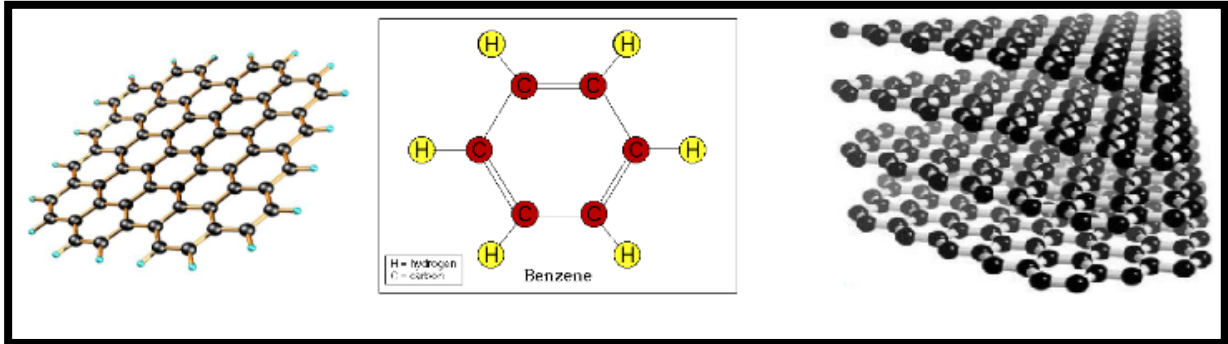


Figure I.4 : Chaîne carbonée composée des cycles benzéniques [53].

Une grande variété de structures désordonnées s'entremêlent aux feuillets de graphène dans la matrice carbonée des biochars. Ce « désordre » peut provenir de défauts dans les feuillets de graphène, comme des lacunes (absence d'un ou plusieurs atomes de carbone), l'insertion d'impuretés (principalement d'hétéroatomes O ou H) ou la présence de cycles non benzéniques appelée défaut de Stone-Wales (Figure 1.5). Les empilements désordonnés de feuillets de graphène non parallèles sont dits « turbostratiques » alors que les empilements ordonnés sont dits « graphitiques » (Figure 1.6) [54].

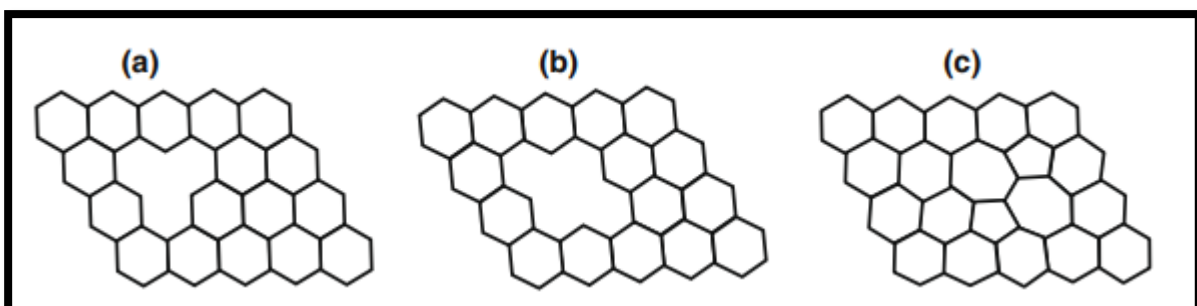


Figure 1.5 : Trois types de défauts dans les feuillets de graphène: (a) mono-lacune, (b) bilacunes, (c) défaut de Stone-Wales [55].

La structure des biochars est très complexe et dépend de plusieurs facteurs, tels que la nature et la structure de la biomasse initiale, le type de réacteur de pyrolyse, la température finale et la vitesse de chauffe[56]. Pour décrire avec précision la structure microscopique des biochars, différentes techniques analytiques ont été utilisées avec succès dans les littératures telles que la spectroscopie Raman (Raman), la diffraction des rayons X (DRX).

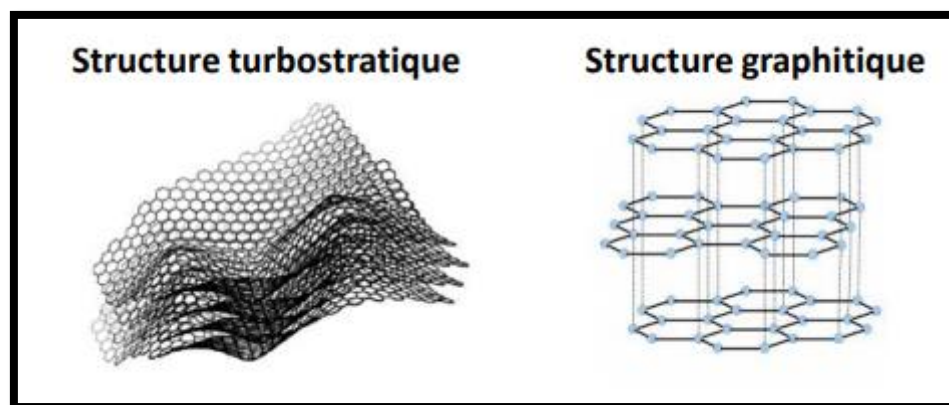


Figure 1.6 : Schéma de structure carbonée turbostratique et graphitique [57].

La spectroscopie Raman est une technique puissante pour caractériser les structures carbonées, et est largement utilisée pour l'analyse des biochars dans la littérature scientifique [51–60]. Cette technique fournit des informations semi-quantitatives sur les proportions de structures ordonnées et désordonnées formant la matrice carbonée des matériaux.

La bande G du spectre Raman correspond aux structures graphitiques, tandis que la bande D est associée aux défauts dans la structure carbonée. Les spectres Raman des biochars présentent ces deux larges bandes (G à 1585 cm^{-1} et D à 1350 cm^{-1}) (Figure 1.7), ainsi que des bandes mineures qui caractérisent d'autres structures carbonées. Cependant, l'interprétation des spectres Raman et l'attribution de ces bandes font actuellement l'objet de débats au sein de la communauté scientifique.

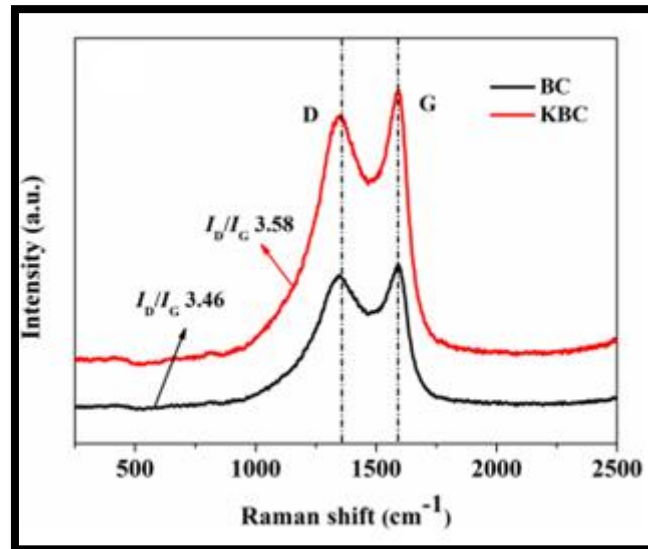


Figure1.7 : Spectroscopie Raman des biochars. Reproduit de Y. Zhang et al [68].

En outre, les spectres Raman peuvent être utilisés pour mesurer la hauteur d'empilement moyen des cristallites, une propriété traditionnellement déterminée par diffraction des rayons X (DRX) [62,63], ce qui permet de donner une information quantitative sur l'ordre de la structure carbonée.

La DRX est une autre technique qui permet de déterminer l'organisation et la structure (cristalline ou amorphe) des matériaux carbonés [64,65]. Le diffractogramme des matériaux carbonés est généralement composé de deux pics à $2\theta = 22,5^\circ$ et 44° , correspondant aux plans de graphite (002) et (100), respectivement (Figure 1.8). L'intensité de la ligne de base I_{am} du diffractogramme provient de la présence de carbone amorphe non aromatique dans le biochar[73] . Le pic (100) est attribué aux structures de type graphite dans le plan [74], et reflète la taille des feuillets aromatiques [68,69]. Plus le pic est étroit, plus le degré de condensation des cycles aromatiques est élevé. Le pic (002) traduit la distance inter-réticulaire entre les plans graphitiques des cristallites présents dans le biochar.

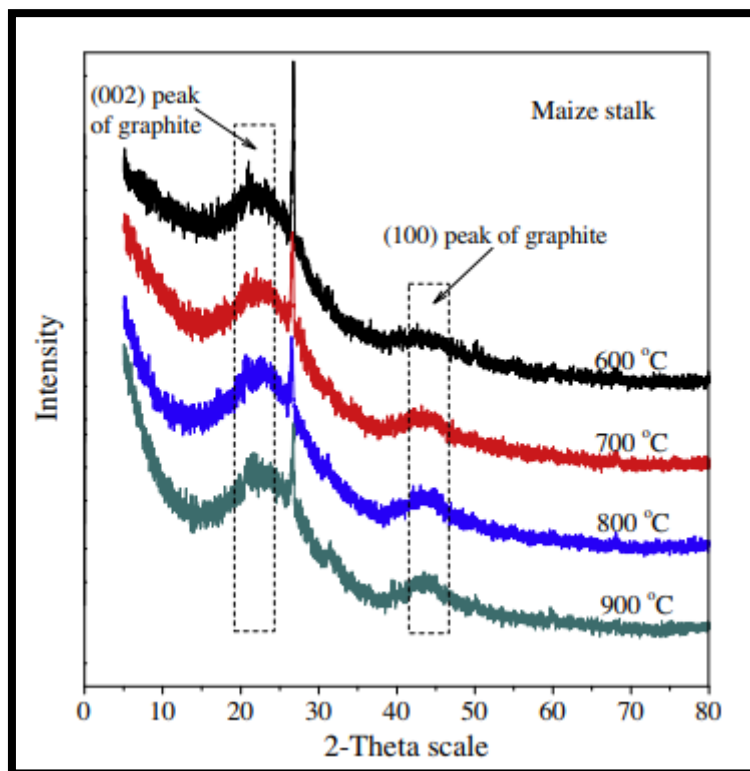


Figure 1.8 : Diffractogramme de biochars issus de pyrolyse de de Tiges de maïs. Reproduit de Fu et al [73].

Dans cette étude, ces deux techniques ont été utilisées pour caractériser les structures carbonées des biochars. Leur principe est expliqué plus en détail dans le Chapitre II.

I.3.4.1.2. Propriétés texturales des biochars

Le biochar est composé de trois principaux constituants, comme illustré dans la figure I.9 : la fraction carbonisée, la fraction amorphe et la fraction de cendres. De plus, la fraction carbonisée présente généralement un réseau de pores étendu qui influence de manière significative les paramètres physiques globaux tels que le volume des pores et la surface spécifique. Ces trois composants contribuent ensemble à déterminer les propriétés physiques et chimiques globales d'un échantillon de biochar donné.

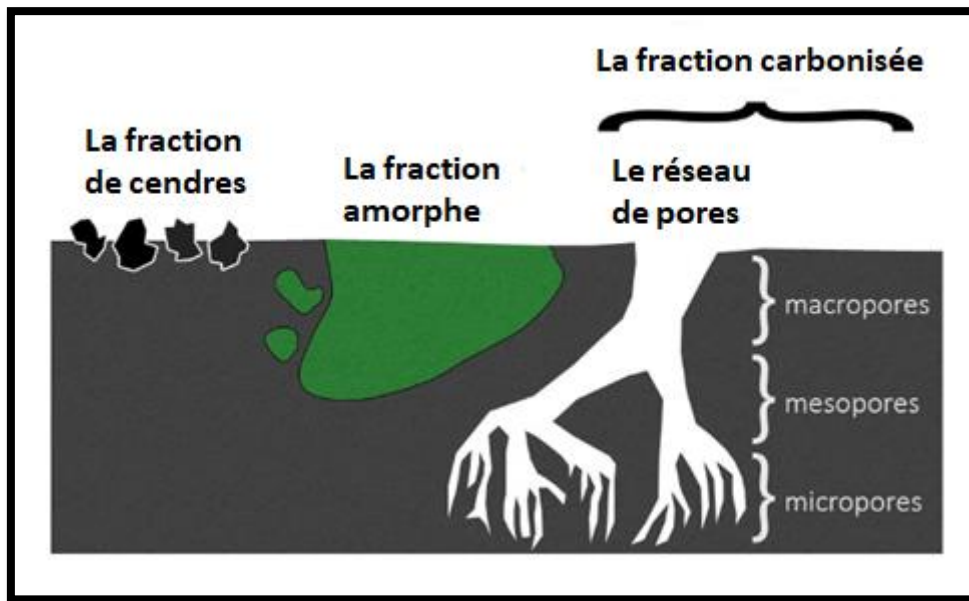


Figure I.9 : Composants physiques à la surface d'une particule de biochar typique. Reproduit de O. W. T. McMillan [77].

La fraction amorphe, labile et "caoutchouteuse", est constituée de composants organiques tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine provenant de la matière première initiale. En revanche, la fraction carbonisée "vitreuse" est constituée de feuilles aromatiques imparfaitement carbonisées et comprend un réseau de pores complexe, ce qui se traduit par des surfaces élevées permettant l'interaction avec les bactéries ou les molécules. La phase de cendres est constituée de composants minéraux tels que le quartz et la calcite, qui se forment suite à des réactions impliquant les minéraux présents dans la matière première initiale. La composition chimique de ces trois composants est examinée plus en détail dans la section suivante. Ces trois composants ont chacun une influence significative sur la capacité du biochar à fournir des avantages environnementaux.

Un réseau complexe de pores existe dans la fraction carbonisée, ce qui a une influence significative sur les propriétés physiques du biochar, telles que la surface et le volume des micropores. Ce réseau de pores se compose de macropores (> 50 nm), de mésopores (20 nm $< d < 50$ nm) et de micropores (< 20 nm), contribuant ainsi à la surface spécifique élevée du biochar, qui peut varier d'environ 1 m²/g à $1\ 500$ m²/g [21]. La distribution de la taille des pores représente l'abondance relative de ces trois types de pores et dépend à la fois de la matière première initiale (comme le montre la figure I.10) et des conditions de pyrolyse. En particulier, il a été démontré que les micropores ont une influence significative sur la surface totale disponible d'un biochar, mais la présence de mésopores et de macropores permet un

transport efficace des molécules vers cette surface disponible. De plus, la présence de composants amorphes et de cendres peut obstruer ces réseaux de pores, réduisant ainsi la surface totale disponible. Par conséquent, la fraction carbonisée est le facteur le plus important pour la distribution des pores et la surface d'un biochar, bien que les fractions amorphes et de cendres puissent également avoir des influences significatives.

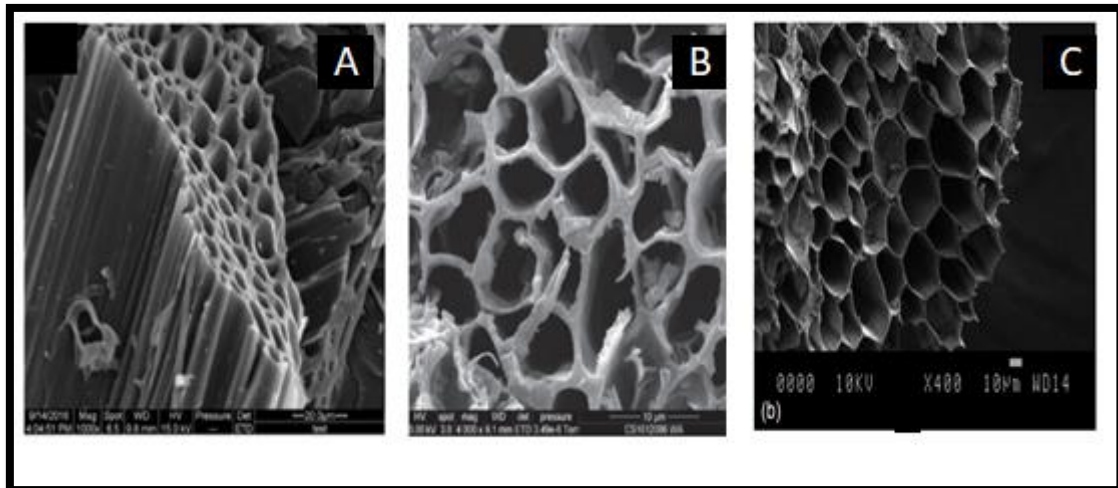


Figure I.10 : Images de microscopie électronique à balayage de (A) biochar de paille de maïs [78], (B) biochar de canne de maïs [79], (C) biochar de feuilles de palmier [80].

Il est important de noter qu'il convient d'être prudent lorsqu'on compare directement les valeurs de la surface spécifique entre différents documents. Plusieurs études ont démontré que l'analyse N_2 -BET ne permet pas de caractériser correctement les régions microporeuses des matériaux carbonisés [71–73]. Cela est principalement dû à la basse température utilisée pour la physiosorption du N_2 , ce qui réduit la flexibilité de la molécule à pénétrer dans les micropores. Ce phénomène n'est pas significatif pour le CO_2 , qui est absorbé à des températures plus élevées. Jin et al. [84] ont mesuré la surface du biochar de paille de blé en utilisant à la fois du N_2 et du CO_2 , et ils ont constaté que les surfaces mesurées pouvaient varier d'un ordre de grandeur, mettant en évidence le rôle des micropores dans la détermination de la surface globale. De plus, les méthodologies utilisées pour déterminer la surface, même en utilisant du N_2 , peuvent varier et influencer les résultats, comme l'ont souligné Sigmund et al. [85]. Quoiqu'il en soit, la physiosorption de N_2 reste la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores. Bien qu'il soit toujours utile de comparer les surfaces entre différentes études, il est important de noter les méthodes utilisées pour s'assurer qu'elles sont directement comparables.

I.3.4.2. Propriétés chimiques

Les biochars présentent généralement des propriétés chimiques particulières, telles qu'un pH élevé, une capacité d'échange cationique (CEC) élevée et une forte aromaticité, tandis que leur polarité et leur fonctionnalité peuvent varier. Les propriétés chimiques du biochar sont influencées par les trois composants qui le composent, à savoir la fraction carbonisée, la fraction amorphe et la fraction de cendres. Chacun de ces composants possède une structure chimique différente et exerce donc une influence distincte sur les propriétés chimiques globales. La fraction carbonisée est principalement constituée de feuilles de carbone aromatique de type graphite, tandis que la fraction amorphe est composée de diverses chaînes de carbone aliphatique, et la fraction de cendres est formée de minéraux variés tels que des composés à base de silicium ou de calcium. Le comportement chimique global d'un biochar donné dépend de l'abondance et de la composition relative de ces trois composants, bien que les propriétés chimiques de la phase carbonisée jouent généralement un rôle prépondérant.

La fraction carbonisée est constituée de feuilles de carbone polyaromatiques fusionnées comme le montre la figure I.10[86]. À des températures de traitement thermique plus élevées, davantage de composants volatils sont éliminés ou convertis en anneaux aromatiques, ce qui entraîne une augmentation de l'abondance et de la taille de ces anneaux [87]. Les feuilles graphitiques deviennent également plus ordonnées, se rapprochant ainsi de la structure chimique du graphite [88], comme illustré à la figure I.11. Des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et de l'azote peuvent se trouver au niveau des bords de ces anneaux aromatiques, contribuant ainsi à la polarité globale du biochar (mesurée par les rapports élémentaires O/C ou (O+N)/C). La fraction carbonisée est particulièrement pertinente pour la sorption des composés organiques en raison de sa grande surface spécifique et de sa nature hydrophobe. Par conséquent, la plupart des discussions dans cette thèse se concentrent sur la fraction carbonisée.

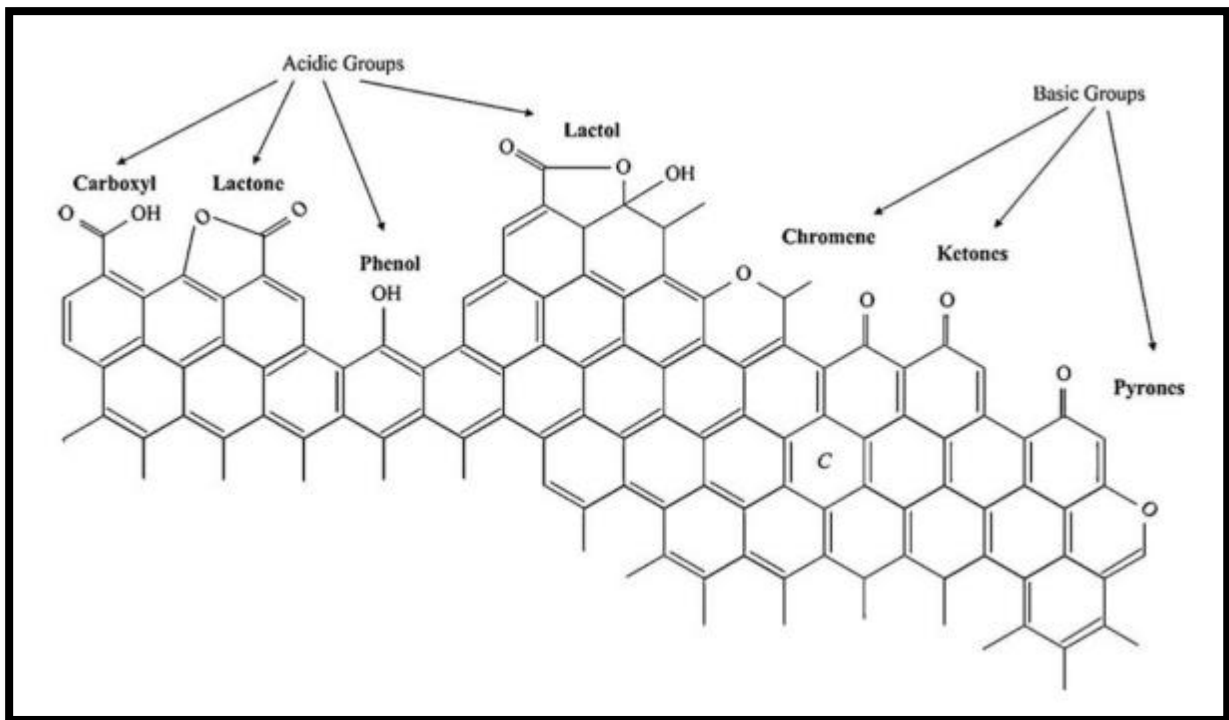


Figure I.11 : Groupes fonctionnels acides et basiques dans la phase carbonisée du biochar.
Reproduit de Shafeeyan et al [86].

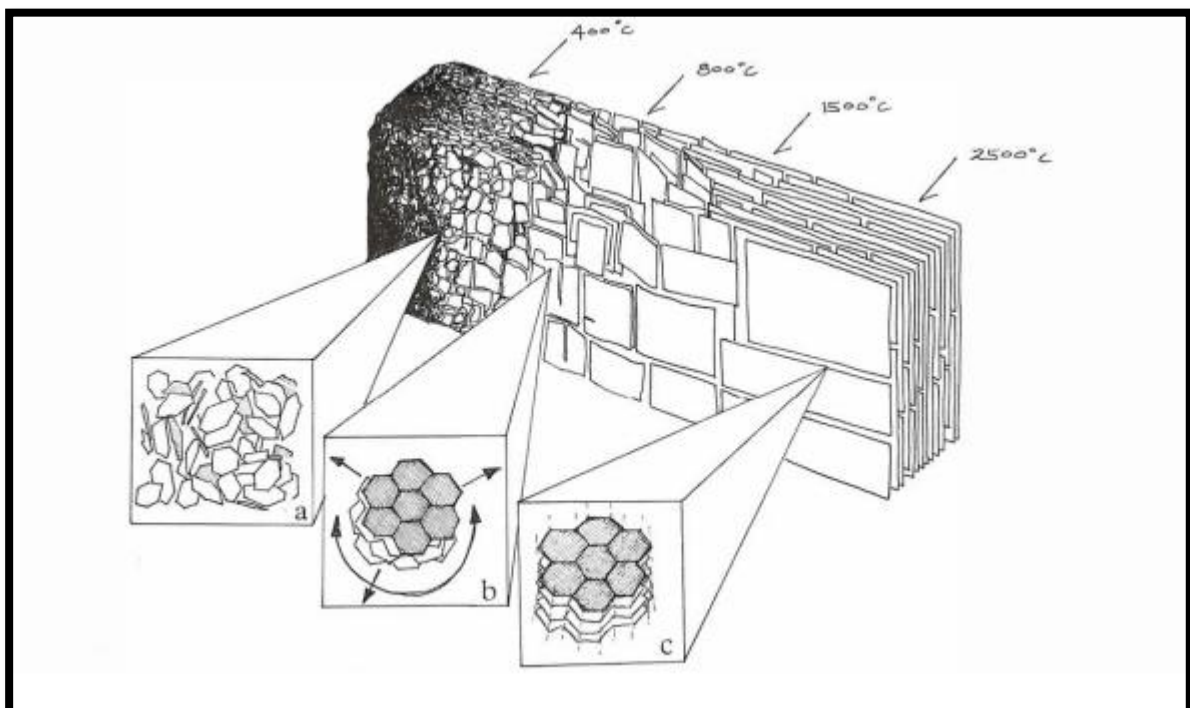


Figure I.12 : Changements dans la structure moléculaire de la biomasse à mesure que la température de pyrolyse augmente. Reproduit de Downie et al [21].

La phase amorphe du biochar est principalement constituée de carbone aliphatique provenant de la lignine, la cellulose et l'hémicellulose, dont l'abondance relative dépend de la matière première utilisée [64,79]. Comparée à la fraction carbonisée, la fraction amorphe présente généralement des niveaux plus élevés d'oxygène et d'azote, ce qui entraîne une polarité plus élevée dans l'ensemble. Les groupes fonctionnels de la phase amorphe peuvent être clairement observés à l'aide de l'imagerie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), comme le montre la figure I.13. A des températures de traitement thermique supérieures à 300°C, des groupes fonctionnels tels que CH₂, -OH, ester C=O et C-O-C sont éliminés[90]. Ce changement significatif est principalement dû à la volatilisation de la lignine et de l'hémicellulose, qui se produit généralement vers 350°C [64,80,81]. La composition chimique de la phase amorphe dépend en grande partie de la composition relative de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose. Cependant, sa composition n'est pas régulièrement examinée en détail en ce qui concerne l'adsorption des composés organiques.

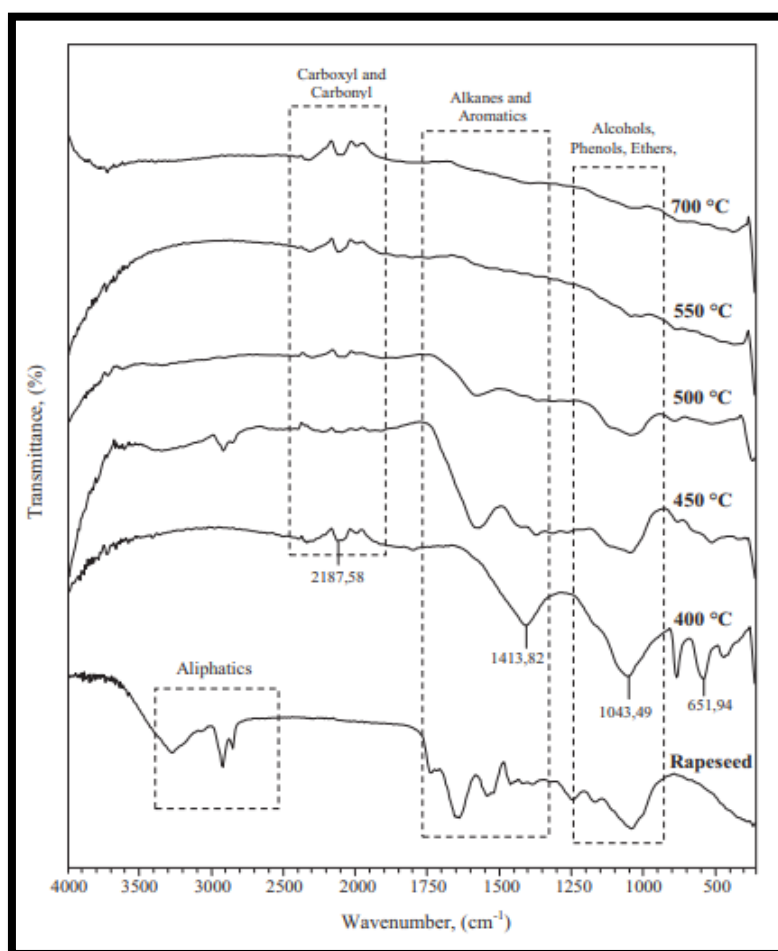


Figure I.13 : Spectres IRTF du colza et des biochars obtenus à différentes températures de pyrolyse. Reproduit de Dilek Angin et al. [90].

La phase de cendres du biochar est constituée de divers composants inorganiques, dont les types dépendent des minéraux présents dans la matière première initiale, et ils peuvent contribuer de manière significative à la forte valeur du pH et à la capacité d'échange cationique du biochar. En général, les cendres sont principalement composées de SiO_2 [5,82], mais elles peuvent également contenir d'autres minéraux tels que des oxydes, des hydroxydes ou des nitrates de Mg, Ca, K et Na. Ces produits peuvent se présenter sous différentes phases cristallines, telles que le quartz, la calcite ou la sylvite. Ces minéraux peuvent augmenter le pH du biochar en raison de l'effet de chaulage, en particulier lorsque la calcite est présente[82, 83]. Cependant, ces phases cristallines peuvent également obstruer les pores de la phase organique carbonisée, ce qui réduit la surface totale et le volume des pores. Par conséquent, le composant cendre peut jouer un rôle important dans le sol en augmentant le pH du sol, mais il peut être indésirable dans certaines applications en raison de son effet d'obstruction des espaces microporeux.

I.4. Conclusion

Ce chapitre a jeté les bases pour comprendre le rôle et les propriétés du biochar dans le traitement de l'eau contaminée. À travers une exploration approfondie de la biomasse, de la pyrolyse et des propriétés physico-chimiques du biochar, nous avons établi une compréhension solide de sa formation et de ses caractéristiques. En examinant en détail la structure du biochar et ses propriétés texturales et chimiques, nous avons posé les fondements pour explorer son efficacité dans l'adsorption des polluants. Ces connaissances sont cruciales pour orienter notre discussion sur l'application du biochar dans le traitement de l'eau, ce qui sera examiné en détail dans les chapitres suivants.

Références

- [1] B. Hervé et M. Paul, *La biomasse, énergie d'avenir ?* Editions Quae, 2013.
- [2] P. Roy et G. Dias, « Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 77, p. 59-69, sept. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.136.
- [3] A. Kumar, N. Kumar, P. Baredar, et A. Shukla, « A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, p. 530-539, mai 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.02.007.
- [4] A. Brosowski *et al.*, « A review of biomass potential and current utilisation – Status quo for 93 biogenic wastes and residues in Germany », *Biomass and Bioenergy*, vol. 95, p. 257-272, déc. 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.10.017.
- [5] W.-J. Liu, W.-W. Li, H. Jiang, et H.-Q. Yu, « Fates of Chemical Elements in Biomass during Its Pyrolysis », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 9, p. 6367-6398, mai 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00647.
- [6] M. Möller et U. Schröder, « Hydrothermal production of furfural from xylose and xylan as model compounds for hemicelluloses », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 44, p. 22253, 2013, doi: 10.1039/c3ra43108h.
- [7] C. E. Wyman, B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch, et Y. Y. Lee, « Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies », *Bioresource Technology*, vol. 96, n° 18, p. 1959-1966, déc. 2005, doi: 10.1016/j.biortech.2005.01.010.
- [8] E. Sjöström et R. Alén, *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [9] J. Cheng, « Biomass to renewable energy processes. », *Biomass to renewable energy processes.*, 2010, Consulté le: 2 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20113386844>
- [10] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, et J. A. Dumesic, « Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 24, p. 8075, 2012, doi: 10.1039/c2cs35188a.
- [11] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, et B. M. Weckhuysen, « The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals », *Chem. Rev.*, vol. 110, n° 6, p. 3552-3599, juin 2010, doi: 10.1021/cr900354u.

- [12] M. F. Aller, « Biochar properties: Transport, fate, and impact », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 46, n° 14-15, p. 1183-1296, août 2016, doi: 10.1080/10643389.2016.1212368.
- [13] J. J. Manyà, « Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 15, p. 7939-7954, août 2012, doi: 10.1021/es301029g.
- [14] K. Weber et P. Quicker, « Properties of biochar », *Fuel*, vol. 217, p. 240-261, avr. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.12.054.
- [15] S. Czernik et A. V. Bridgwater, « Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil », *Energy Fuels*, vol. 18, n° 2, p. 590-598, mars 2004, doi: 10.1021/ef034067u.
- [16] A. H. Lone, G. R. Najar, M. A. Ganie, J. A. Sofi, et T. Ali, « Biochar for Sustainable Soil Health: A Review of Prospects and Concerns », *Pedosphere*, vol. 25, n° 5, p. 639-653, oct. 2015, doi: 10.1016/S1002-0160(15)30045-X.
- [17] W. Zech, L. Haumaier, et R. Hempfling, « Ecological Aspects of Soil Organic Matter in Tropical Land Use », in *Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings*, P. MacCarthy, C. E. Clapp, R. L. Malcolm, et P. R. Bloom, Éd., Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2015, p. 187-202. doi: 10.2136/1990.humicsubstances.c8.
- [18] B. Glaser, L. Haumaier, G. Guggenberger, et W. Zech, « The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics », *Naturwissenschaften*, vol. 88, n° 1, p. 37-41, janv. 2001, doi: 10.1007/s001140000193.
- [19] J. Lehmann, « Terra Preta Nova – Where to from Here? », in *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek’s Vision*, W. I. Woods, W. G. Teixeira, J. Lehmann, C. Steiner, A. WinklerPrins, et L. Rebellato, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 2009, p. 473-486. doi: 10.1007/978-1-4020-9031-8_28.
- [20] H. S. Kambo et A. Dutta, « A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, p. 359-378, mai 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.01.050.
- [21] J. Lehmann et S. Joseph, Éd., *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*, Second edition. London ; New York: Routledge, Taylor & Francis Group, 2015.
- [22] N. Kaya, Z. Yıldız Uzun, C. Altuncan, et H. Uzun, « Adsorption of Congo red from aqueous solution onto KOH-activated biochar produced via pyrolysis of pine cone and

- modeling of the process using artificial neural network », *Biomass Conv. Bioref.*, sept. 2021, doi: 10.1007/s13399-021-01856-5.
- [23] Z. Zhang, Z. Zhu, B. Shen, et L. Liu, « Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review », *Energy*, vol. 171, p. 581-598, mars 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.01.035.
- [24] C. D. Blasi, C. Branca, A. Santoro, et E. G. Hernandez, « Pyrolytic Behavior and Products of Some Wood Varieties ».
- [25] S. Wang, G. Dai, H. Yang, et Z. Luo, « Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 62, p. 33-86, sept. 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2017.05.004.
- [26] A. Demirbas, « Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 71, n° 2, p. 803-815, juin 2004, doi: 10.1016/j.jaap.2003.10.008.
- [27] B. V. Babu, « Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review », *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 2, n° 5, p. 393-414, sept. 2008, doi: 10.1002/bbb.92.
- [28] F.-X. Collard et J. Blin, « A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, p. 594-608, oct. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.06.013.
- [29] « Biochar Technology », biochar-international. Consulté le: 9 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://biochar-international.org/biochar-technology/>
- [30] J. A. Caballero, J. A. Conesa, R. Font, et A. Marcilla, « Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 42, n° 2, p. 159-175, juill. 1997, doi: 10.1016/S0165-2370(97)00015-6.
- [31] S. Wang, X. Guo, K. Wang, et Z. Luo, « Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 91, n° 1, p. 183-189, mai 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.02.006.
- [32] T. Hosoya, H. Kawamoto, et S. Saka, « Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 80, n° 1, p. 118-125, août 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2007.01.006.
- [33] D. Vamvuka, « Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes-An overview », *Int. J. Energy Res.*, vol. 35, n° 10, p. 835-862, août 2011, doi: 10.1002/er.1804.

- [34] J.-P. Lange, « Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics », *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 1, n° 1, p. 39-48, sept. 2007, doi: 10.1002/bbb.7.
- [35] J. E. White, W. J. Catallo, et B. L. Legendre, « Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 91, n° 1, p. 1-33, mai 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.01.004.
- [36] V. Strezov, B. Moghtaderi, et J. A. Lucas, « Computational calorimetric investigation of the reactions during thermal conversion of wood biomass », *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, n° 5, p. 459-465, nov. 2004, doi: 10.1016/j.biombioe.2004.04.008.
- [37] V. Strezov, M. Patterson, V. Zymala, K. Fisher, T. J. Evans, et P. F. Nelson, « Fundamental aspects of biomass carbonisation », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 79, n° 1-2, p. 91-100, mai 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.10.014.
- [38] S. Grierson, V. Strezov, G. Ellem, R. McGregor, et J. Herbertson, « Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, n° 1-2, p. 118-123, mai 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.10.003.
- [39] M. K. Hossain, V. Strezov, et P. F. Nelson, « Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, n° 1-2, p. 442-446, mai 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.09.010.
- [40] V. Strezov, T. J. Evans, et C. Hayman, « Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal », *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 17, p. 8394-8399, nov. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2008.02.039.
- [41] C. J. Mulligan, L. Strezov, et V. Strezov, « Thermal Decomposition of Wheat Straw and Mallee Residue Under Pyrolysis Conditions [†] », *Energy Fuels*, vol. 24, n° 1, p. 46-52, janv. 2010, doi: 10.1021/ef9004797.
- [42] V. Strezov et T. J. Evans, « Thermal processing of paper sludge and characterisation of its pyrolysis products », *Waste Management*, vol. 29, n° 5, p. 1644-1648, mai 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.11.024.
- [43] G. N. Richards, « Chemistry of Pyrolysis of Polysaccharides and Lignocellulosics », in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A. V. Bridgwater, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, p. 727-745. doi: 10.1007/978-94-011-1336-6_57.

- [44] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, et A. A. Lappas, « A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 105, p. 143-150, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2013.10.013.
- [45] P. T. Williams et S. Besler, « The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass », *Renewable Energy*, vol. 7, n° 3, p. 233-250, mars 1996, doi: 10.1016/0960-1481(96)00006-7.
- [46] M. Van De Velden, J. Baeyens, A. Brems, B. Janssens, et R. Dewil, « Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction », *Renewable Energy*, vol. 35, n° 1, p. 232-242, janv. 2010, doi: 10.1016/j.renene.2009.04.019.
- [47] I. P. Boukis, « Fast pyrolysis of biomass in a circulating fluidised bed reactor. », p. 1, 1999.
- [48] D. Mourant *et al.*, « Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil », *Fuel*, vol. 90, n° 9, p. 2915-2922, sept. 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2011.04.033.
- [49] J. S. Cha *et al.*, « Production and utilization of biochar: A review », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 40, p. 1-15, août 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2016.06.002.
- [50] M. I. Inyang *et al.*, « A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 46, n° 4, p. 406-433, févr. 2016, doi: 10.1080/10643389.2015.1096880.
- [51] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, et S. Roth, « The structure of suspended graphene sheets », *Nature*, vol. 446, n° 7131, p. 60-63, mars 2007, doi: 10.1038/nature05545.
- [52] J. M. D. Tascón, *Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier, 2012.
- [53] Yumpu.com, « A simple method for determining biochar condensation », yumpu.com. Consulté le: 27 mars 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.yumpu.com/en/document/read/37729573/a-simple-method-for-determining-biochar-condensation>
- [54] L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, et D. Harris, « Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals », *Carbon*, vol. 39, n° 12, p. 1821-1833, oct. 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00318-3.
- [55] D. P. Serrano, J. A. Botas, J. L. G. Fierro, R. Guil-López, P. Pizarro, et G. Gómez, « Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of

- carbon materials », *Fuel*, vol. 89, n° 6, p. 1241-1248, juin 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.11.030.
- [56] T. Xie, B. Y. Sadasivam, K. R. Reddy, C. Wang, et K. Spokas, « Review of the Effects of Biochar Amendment on Soil Properties and Carbon Sequestration », *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste*, vol. 20, n° 1, p. 04015013, janv. 2016, doi: 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000293.
- [57] M. A. Smith, H. C. Foley, et R. F. Lobo, « A simple model describes the PDF of a non-graphitizing carbon », *Carbon*, vol. 42, n° 10, p. 2041-2048, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.04.009.
- [58] J. McDonald-Wharry, M. Manley-Harris, et K. Pickering, « Carbonisation of biomass-derived chars and the thermal reduction of a graphene oxide sample studied using Raman spectroscopy », *Carbon*, vol. 59, p. 383-405, août 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.03.033.
- [59] Y.-R. Rhim *et al.*, « Changes in electrical and microstructural properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature », *Carbon*, vol. 48, n° 4, p. 1012-1024, avr. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.020.
- [60] O. Paris, C. Zollfrank, et G. A. Zickler, « Decomposition and carbonisation of wood biopolymers—a microstructural study of softwood pyrolysis », *Carbon*, vol. 43, n° 1, p. 53-66, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2004.08.034.
- [61] D. M. Keown, J.-I. Hayashi, et C.-Z. Li, « Drastic changes in biomass char structure and reactivity upon contact with steam », *Fuel*, vol. 87, n° 7, p. 1127-1132, juin 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.05.057.
- [62] M. Asadullah, S. Zhang, Z. Min, P. Yimsiri, et C.-Z. Li, « Effects of biomass char structure on its gasification reactivity », *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 20, p. 7935-7943, oct. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.048.
- [63] X. Li, J. Hayashi, et C. Li, « FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal », *Fuel*, vol. 85, n° 12-13, p. 1700-1707, sept. 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2006.03.008.
- [64] Y. Liu *et al.*, « Highly porous graphitic materials prepared by catalytic graphitization », *Carbon*, vol. 64, p. 132-140, nov. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.044.
- [65] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, et U. Pöschl, « Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information », *Carbon*, vol. 43, n° 8, p. 1731-1742, juill. 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.

- [66] N. Shimodaira et A. Masui, « Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n° 2, p. 902-909, juill. 2002, doi: 10.1063/1.1487434.
- [67] X. Li, J. Hayashi, et C. Li, « Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VII. Raman spectroscopic study on the changes in char structure during the catalytic gasification in air », *Fuel*, vol. 85, n° 10-11, p. 1509-1517, juill. 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2006.01.011.
- [68] Y. Zhang *et al.*, « Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by KOH-modified peanut shell-derived biochar », *Biomass Conv. Bioref.*, nov. 2021, doi: 10.1007/s13399-021-02083-8.
- [69] L. G. Cançado *et al.*, « Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy », *Carbon*, vol. 46, n° 2, p. 272-275, févr. 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2007.11.015.
- [70] L. G. Cançado *et al.*, « General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 16, p. 163106, avr. 2006, doi: 10.1063/1.2196057.
- [71] M. Keiluweit, P. S. Nico, M. G. Johnson, et M. Kleber, « Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar) », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 4, p. 1247-1253, févr. 2010, doi: 10.1021/es9031419.
- [72] Y.-J. Liou et W.-J. Huang, « Quantitative Analysis of Graphene Sheet Content in Wood Char Powders during Catalytic Pyrolysis », *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, n° 5, p. 406-410, mai 2013, doi: 10.1016/j.jmst.2013.03.008.
- [73] P. Fu, W. Yi, X. Bai, Z. Li, S. Hu, et J. Xiang, « Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues », *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 17, p. 8211-8219, sept. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.05.083.
- [74] M. Guerrero, M. P. Ruiz, Á. Millera, M. U. Alzueta, et R. Bilbao, « Characterization of Biomass Chars Formed under Different Devolatilization Conditions: Differences between Rice Husk and Eucalyptus », *Energy Fuels*, vol. 22, n° 2, p. 1275-1284, mars 2008, doi: 10.1021/ef7005589.
- [75] Y. Huang *et al.*, « Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char », *Biotechnology Advances*, vol. 27, n° 5, p. 568-572, sept. 2009, doi: 10.1016/j.biotechadv.2009.04.013.

- [76] M. S. Hasan Khan Tushar, N. Mahinpey, A. Khan, H. Ibrahim, P. Kumar, et R. Idem, « Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw », *Biomass and Bioenergy*, vol. 37, p. 97-105, févr. 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.12.027.
- [77] O. W. T. McMillan, « Characteristics and mechanisms of atrazine sorption to biochar for land remediation ».
- [78] F. Yang, Q. Jiang, M. Zhu, L. Zhao, et Y. Zhang, « Effects of biochars and MWNTs on biodegradation behavior of atrazine by *Acinetobacter lwoffii* DNS32 », *Science of The Total Environment*, vol. 577, p. 54-60, janv. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.053.
- [79] A. B. Fuertes *et al.*, « Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover », *Soil Res.*, vol. 48, n° 7, p. 618, 2010, doi: 10.1071/SR10010.
- [80] A. M. Som, Z. Wang, et A. Al-Tabbaa, « Palm frond biochar production and characterisation », *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, vol. 103, n° 1, p. 39-50, mars 2012, doi: 10.1017/S1755691012000035.
- [81] Y. Ran *et al.*, « Evidence of Micropore Filling for Sorption of Nonpolar Organic Contaminants by Condensed Organic Matter », *J. Environ. Qual.*, vol. 42, n° 3, p. 806-814, mai 2013, doi: 10.2134/jeq2012.0286.
- [82] C. Lattao, X. Cao, J. Mao, K. Schmidt-Rohr, et J. J. Pignatello, « Influence of Molecular Structure and Adsorbent Properties on Sorption of Organic Compounds to a Temperature Series of Wood Chars », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n° 9, p. 4790-4798, mai 2014, doi: 10.1021/es405096q.
- [83] S. Kwon et J. J. Pignatello, « Effect of Natural Organic Substances on the Surface and Adsorptive Properties of Environmental Black Carbon (Char): Pseudo Pore Blockage by Model Lipid Components and Its Implications for N₂-Probed Surface Properties of Natural Sorbents », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 20, p. 7932-7939, oct. 2005, doi: 10.1021/es050976h.
- [84] J. Jin, M. Kang, K. Sun, Z. Pan, F. Wu, et B. Xing, « Properties of biochar-amended soils and their sorption of imidacloprid, isoproturon, and atrazine », *Science of The Total Environment*, vol. 550, p. 504-513, avr. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.117.
- [85] G. Sigmund, T. Hüffer, T. Hofmann, et M. Kah, « Biochar total surface area and total pore volume determined by N₂ and CO₂ physisorption are strongly influenced by degassing temperature », *Science of The Total Environment*, vol. 580, p. 770-775, févr. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.023.

- [86] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, et A. Shamiri, « A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, n° 2, p. 143-151, nov. 2010, doi: 10.1016/j.jaap.2010.07.006.
- [87] X. Cao *et al.*, « Characterization of Wood Chars Produced at Different Temperatures Using Advanced Solid-State ¹³ C NMR Spectroscopic Techniques », *Energy Fuels*, vol. 26, n° 9, p. 5983-5991, sept. 2012, doi: 10.1021/ef300947s.
- [88] R. E. Franklin, « The structure of graphitic carbons », *Acta Cryst*, vol. 4, n° 3, p. 253-261, mai 1951, doi: 10.1107/S0365110X51000842.
- [89] C. Sánchez, « Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi », *Biotechnology Advances*, vol. 27, n° 2, p. 185-194, mars 2009, doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.11.001.
- [90] D. Angin et S. Şensöz, « Effect of Pyrolysis Temperature on Chemical and Surface Properties of Biochar of Rapeseed (*Brassica napus* L.) », *International Journal of Phytoremediation*, vol. 16, n° 7-8, p. 684-693, août 2014, doi: 10.1080/15226514.2013.856842.
- [91] B. Chen, D. Zhou, et L. Zhu, « Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 14, p. 5137-5143, juill. 2008, doi: 10.1021/es8002684.
- [92] P. Liu, W.-J. Liu, H. Jiang, J.-J. Chen, W.-W. Li, et H.-Q. Yu, « Modification of biochar derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution », *Bioresource Technology*, vol. 121, p. 235-240, oct. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.06.085.
- [93] S. M. Taha, M. E. Amer, A. E. Elmarsafy, et M. Y. Elkady, « Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, n° 4, p. 2013-2025, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jece.2014.09.001.
- [94] B. Singh, B. P. Singh, et A. L. Cowie, « Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment », *Soil Res.*, vol. 48, n° 7, p. 516, 2010, doi: 10.1071/SR10058.

*Chapitre II. Application du biochar pour
le traitement de l'eau*

II.1. Introduction

Les colorants présents dans les eaux usées industrielles représentent un défi majeur pour la qualité de l'eau et l'environnement. Ce chapitre se concentre sur l'application du biochar dans le traitement de l'eau contaminée par des colorants. Nous examinerons la toxicité des colorants, les différentes classifications, ainsi que les technologies de traitement existantes. En mettant l'accent sur l'adsorption comme méthode de traitement, nous explorerons les mécanismes sous-jacents de ce processus et les facteurs influençant l'efficacité de l'adsorption des colorants sur le biochar.

II.2. Colorants dans l'eau et leur toxicité

II.2.1. Les colorants naturels et synthétiques

Les colorants sont des composés organiques qui donnent de la couleur qui sont solubles dans l'eau ou l'huile. Ils se distinguent des pigments qui sont insolubles. Les colorants naturels sont dérivés ou extraits de sources naturelles telles que les animaux, les fleurs, les racines, les mollusques, les minéraux, etc. Ils sont classés en deux catégories : les colorants adjectifs et les colorants substantifs [1]. Les colorants adjectifs ne produisent une couleur permanente que lorsqu'ils sont utilisés avec un mordant pour les fixer sur le tissu, tandis que les colorants substantifs contiennent un mordant naturel appelé tannin et peuvent produire une couleur rapide sans l'utilisation de mordants supplémentaires [2]. Les mordants agissent comme des ponts entre les molécules du tissu et le colorant, ce qui favorise la solidité[3]. Les acides faibles tels que l'acide tannique et l'acide acétique sont des mordants naturels [4,5], tandis que les sels métalliques comme le sulfate de cuivre et le sulfate ferreux peuvent également être utilisés. L'utilisation de colorants naturels présente des avantages car ils sont relativement non toxiques et renouvelables dans la nature.

Cependant, leur utilisation n'est pas rentable dans le contexte industriel et ils ne produisent pas une teinte uniforme par rapport aux colorants synthétiques. Les colorants naturels peuvent être utilisés à petite échelle pour des opérations domestiques.

Les colorants synthétiques sont généralement des molécules organiques insaturées. Le premier colorant synthétique préparé était le mauve, un colorant rouge-violet qui se dégradait rapidement sous l'eau ou la lumière directe du soleil pour former une couleur violette pâle. Le premier colorant synthétique était dérivé du goudron de houille, le produit résultant de la carbonisation du charbon. Les colorants synthétiques sont plus économiques et présentent une

meilleure résistance des couleurs par rapport aux colorants naturels, ce qui les rend dominants sur le marché actuel. Cependant, ils sont également résolument plus toxiques et polluants que les colorants naturels, entraînant une pollution de l'environnement et des effets néfastes sur la santé des organismes vivants [2].

II.2.2. Classification et caractéristiques des colorants

II.2.2.1. Chromophores et indice de couleur (I.C.)

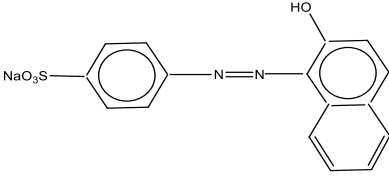
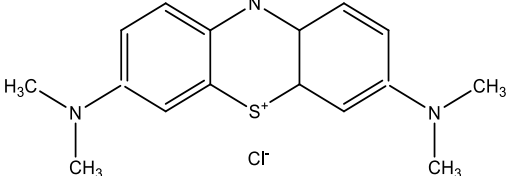
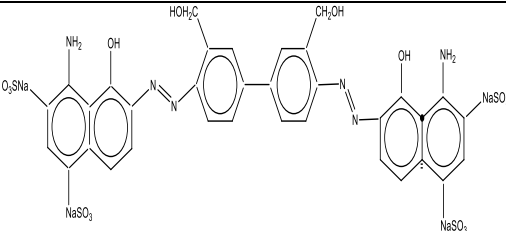
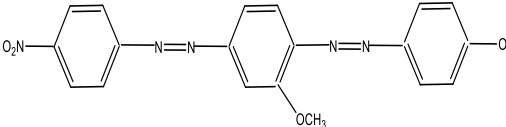
Les atomes ou groupes d'atomes capables de donner une couleur à un colorant sont appelés chromophores. La présence de différents arrangements et nombres de ces groupes chromophores dans une molécule peut entraîner des couleurs différentes pour les colorants. Les autres atomes ou groupes d'atomes qui sont liés au chromophore et qui ont une influence ou une modification sur la couleur du colorant sont appelés auxochromes [6]. Ainsi, les colorants textiles ont des structures spécifiques qui contribuent à leurs couleurs caractéristiques. Parmi les exemples de chromophores, on peut citer les groupes carbonyles, les groupes nitro, les groupes azoïques ou un système d'électrons π conjugués. Les groupes tels que l'hydroxyle, l'aniline et l'acide sulfonique agissent comme des auxochromes [7].

Les colorants sont classés en fonction de leurs applications et reçoivent un nom d'identification unique appelé indice de couleur (IC). Comme les structures des colorants peuvent être très complexes, il peut être difficile de s'y référer par leur nom chimique et les noms communs peuvent varier d'une région à l'autre. C'est pourquoi le nom du colorant est normalisé en utilisant son indice de couleur. Chaque colorant reçoit un nom générique et un numéro d'IC, qui comprend la méthode d'application du colorant (par exemple, direct, réactif, etc.), la teinte et un numéro d'identification. Le colorant est également identifié par un numéro IC basé sur le groupe fonctionnel et la configuration de la molécule. Par exemple, le colorant appelé couramment Remazol Red B est désigné IC Reactive Red 22 (numéro IC : 14 824) selon les règles de classification IC [8].

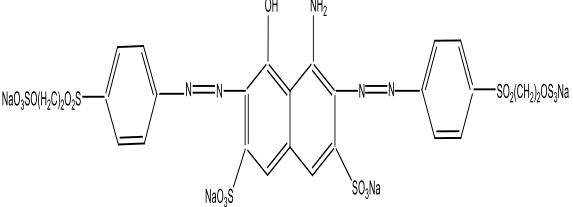
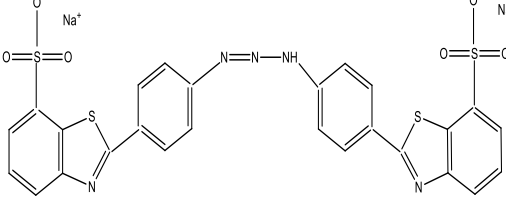
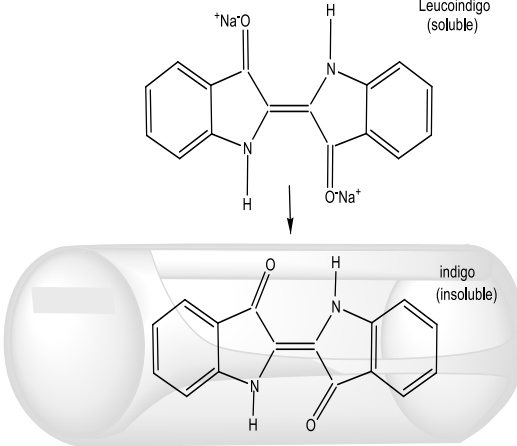
II.2.2.2. Catégories d'applications industrielles

Le tableau II.1 ci-dessous présente les classifications et certaines caractéristiques des colorants.

Tableau II.1 : Types de colorants[9].

Classe de colorant		Exemples	Caractéristiques	Fibres Typiquement Appliqué à
Acide	Acid Orange 7		Anionique ; soluble dans l'eau	laine, nylon
Basique	Bleu de Méthylène		Brillant ; soluble dans l'eau	acrylique, certains polyesters
Direct	Bleu direct 1		Anionique ; soluble dans l'eau	coton, rayonne, autres cellulosiques
Dispersé	Disperse orange 29		Insoluble dans l'eau	polyester, acétate, autres synthétiques

Chapitre II. Application du biochar pour le traitement de l'eau

Réactif	Réactive black 5		Soluble dans l'eau ; anionique	coton, autres cellulosiques, la laine
Soufre	Jaune sulfure 4		contenant du soufre/sulfure de sodium	coton, autres cellulosiques
Cuve	l'indigo carmine		Colorants les plus anciens ; colorants plus complexes ; insolubles dans l'eau.	coton, autres cellulosiques

II.2.2.2.1. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont des composés non ioniques insolubles ou peu solubles dans l'eau. Leur dispersion dans un solvant est nécessaire pour les utiliser[10]. Ils sont adaptés pour teindre les fibres synthétiques et hydrophobes grâce à leur nature non ionique [11]. Les colorants dispersés sont classés en fonction de leur température de sublimation [12], et leur faible solubilité et caractère non biodégradable nécessitent une gestion appropriée pour éviter tout impact environnemental lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux usées [13].

II.2.2.2.2. Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants anioniques solubles dans l'eau qui peuvent être appliqués directement sur les substrats avec un bain neutre ou alcalin[14]. Ils sont particulièrement adaptés aux matériaux cellulosiques et offrent une résistance à la lumière supérieure et une meilleure économie par rapport aux colorants réactifs[15]. Cependant, certains colorants directs sont cancérigènes et ont été interdits [16].

II.2.2.2.3 Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur excellente résistance au lavage et de leur large gamme de teintes vives [17]. Ils forment de nouvelles liaisons covalentes avec les fibres, ce qui leur confère une grande stabilité[8]. Cependant, ces colorants ont un impact environnemental important en raison de la pollution des effluents[18] et de la présence de métaux lourds associés. Une gestion appropriée est nécessaire pour minimiser leur impact sur l'environnement.

II.2.2.2.4 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont réputés pour leur solidité des couleurs et leurs propriétés de résistance à la lumière et à l'humidité [19,20]. Ils sont principalement solubles dans l'eau chaude et certains peuvent être solubles en présence de Na_2CO_3 . Ces colorants sont couramment utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, mais leur application sur les nanofibres reste peu étudiée [21,22]. L'indigo, faisant partie de la famille des colorants de cuve, est un exemple important[23]. Des dérivés de l'indigo, y compris ceux avec des substituants bromés, ont donné naissance à d'autres classes de colorants de cuve[24].

II.2.2.2.5. Colorants de base

Les colorants de base peuvent avoir une charge positive localisée ou délocalisée[25] et sont utilisés dans des classes de colorants telles que les triarylméthanes, les xanthènes et les colorants acridiniques[26]. Ils sont souvent appliqués avec des agents de retardement en raison de leurs propriétés de migration à l'ébullition[27,28]. Les colorants de base sont solubles dans l'eau et produisent des cations colorés en solution, qui sont attirés par électrostatisme par les substrats chargés négativement[29]. Ils sont couramment utilisés sur des substrats tels que l'acrylique, le papier et le nylon[29].

II.2.2.2.6. Colorants acides

Les colorants acides sont des acides contenant des fonctions acides telles que SO_3H et COOH [24]. Leur nature acide leur confère une affinité particulière avec les fibres basiques, notamment les polyamides[24]. Ces colorants, en particulier les colorants acides sulfoniques, sont largement utilisés dans divers secteurs tels que le textile, la pharmacie, l'imprimerie, le cuir, la teinture et le papier en raison de leur solubilité élevée et de leurs couleurs vives[30]. Ils représentent une part importante de la consommation totale de colorants et sont couramment utilisés sur des matériaux tels que le nylon, le coton et la laine[31]. Les colorants acides sont généralement appliqués à un pH acide[24].

II.2.2.2.7. Colorants au soufre

Les colorants au soufre sont des colorants de cuve de poids moléculaire élevé, largement utilisés pour teindre les fibres cellulosiques[32]. Ils offrent une bonne solidité à la lumière et à l'eau[33]. Ces colorants sont classés en plusieurs groupes selon l'Index des Couleurs[34,35]. Les composés aromatiques sont couramment utilisés dans leur synthèse[16].

II.2.3. Toxicité des colorants

L'industrie textile mondiale est un secteur économique majeur avec une estimation de sa valeur à environ 1 000 milliards de dollars US, contribuant à hauteur de 7 % aux exportations mondiales et employant 35 millions de personnes à travers le monde [36]. Cependant, cette industrie a un impact significatif sur l'environnement et la santé humaine en raison de la pollution qu'elle génère. La pollution de l'eau résultant de la fabrication des colorants est l'une des formes les plus importantes et les plus destructrices de cette pollution. Les effluents textiles présentent une forte salinité, une demande chimique en oxygène élevées

et une écotoxicité, ce qui les rend non seulement inesthétiques mais aussi nocifs pour les organismes aquatiques [37].

En raison de l'omniprésence croissante des colorants synthétique dans les eaux de surface, ils peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine, la faune et les écosystèmes aquatiques en général. En effet, la plupart de ces colorants sont hautement toxiques pour les êtres humains et les organismes aquatiques, entraînant des effets aigus et chroniques. Les travailleurs impliqués dans la fabrication de ces colorants sont particulièrement exposés à des problèmes de santé tels que des dermatites, de l'asthme professionnel, des rhinites et d'autres réactions allergiques [19].

Par ailleurs, les colorants sont également mutagènes et cancérigènes par nature [38], [39], ce qui peut causer des effets chroniques tels que le cancer du rein, de la vessie et du foie chez les travailleurs de l'industrie textile. Par exemple, un colorant xanthène appelé érythrosine est cancérigène, neurotoxique et endommage l'ADN pour les humains et les animaux [40]. Les colorants à complexe métallique, utilisés pour leur résistance, contiennent des métaux lourds, tels que le cuivre, le nickel et le chrome, qui peuvent être absorbés par les branchies des poissons et être transférés à l'homme par la chaîne alimentaire [39].

Les méthodes de traitement actuelles sont inadéquates pour traiter efficacement les effluents de colorants, en raison de leur nature récalcitrante dans les environnements aérobies [41]. Par conséquent, ces substances peuvent persister dans le sol, conduisant à une bioaccumulation et des complications chez les organismes situés plus haut dans la chaîne alimentaire [42]. Ainsi, il est nécessaire d'adopter de nouvelles techniques de traitement plus efficaces, telles que la biorémediation ou l'adsorption sur biochar pour empêcher l'insémination des eaux de surface avec ces molécules mutagènes et cancérigènes.

II.3. Technologies de traitement pour l'élimination des colorants de l'eau

II.3.1. Coagulation

La coagulation est une technique populaire de traitement des eaux usées, utilisée depuis le début du XXe siècle. Elle consiste à ajouter des coagulants pour agglomérer les particules et les faire se déposer. Les coagulants neutralisent la charge négative des particules dans les eaux usées, favorisant ainsi leur agglomération. Les sels de fer ou d'aluminium sont couramment utilisés comme coagulants, mais leur efficacité peut être limitée pour les eaux usées riches en couleur et en DCO (demande chimique en oxygène). Dans de tels cas,

l'utilisation combinée de la coagulation avec d'autres méthodes de traitement, comme l'adsorption, peut être une solution efficace [43]. Une étude récente a montré que l'utilisation d'un adsorbant à base de charbon actif dérivé de coquilles de noix de coco en combinaison avec le chlorure d'aluminium comme coagulant a permis d'éliminer jusqu'à 90 % des colorants réactifs dans l'eau [43].

II.3.2. Procédés d'oxydation avancés (POA)

Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) sont des méthodes de traitement chimique largement utilisées pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques des eaux usées. Cette élimination est réalisée grâce à l'action oxydante produite in situ par les radicaux hydroxyles (-OH) [41]. Les radicaux $\text{OH}\cdot$ sont générés par des agents oxydants tels que H_2O_2 , O_3 , KMnO_4 , des catalyseurs ou encore la lumière UV. Plusieurs techniques de POA existent, notamment la photocatalyse et l'ozonation [44]. Les sections suivantes fournissent une brève explication de certains POA utilisés pour éliminer les colorants présents dans les eaux usées.

II.3.2.1 Ozonation

Les eaux usées contiennent des colorants à structure aromatique polycyclique qui comprennent des éléments tels que l'azote, les métaux et le soufre. En raison de cette complexité, leur traitement par des méthodes physiques, chimiques et biologiques est difficile. Les chaînes conjuguées responsables de la coloration sont dégradées par l'ozonation, une méthode POA qui utilise l'ozone comme agent oxydant pour traiter chimiquement les eaux usées [45]. L'ozonation présente l'avantage de ne pas générer de boues, de dégrader le colorant en une seule étape et de se décomposer en oxygène stable [46]. Cependant, l'ozonation ne permet généralement pas une oxydation complète, ce qui conduit à la formation de sous-produits dans le flux d'effluents [47].

II.3.2.2 Réactif de Fenton et procédés de type Fenton

Le réactif de Fenton est une solution de fer ferreux en présence de peroxyde d'hydrogène, qui est utilisé comme catalyseur dans l'oxydation de divers contaminants présents dans les eaux usées. Les procédés de type Fenton impliquent l'utilisation du réactif de Fenton ou de ses variantes, telles que le réactif de Fenton modifié, le photo-Fenton ou l'électro-Fenton, pour améliorer l'élimination des polluants dans les eaux usées.

II.3.3. Les procédés membranaires

Les procédés membranaires ont été développés pour le traitement des eaux usées dès les années 1960. Cependant, leur coût élevé les a rendus réservés à des applications spécialisées. Depuis les années 2000, l'augmentation de leur rentabilité les a rendus accessibles et ils sont maintenant utilisés conjointement avec d'autres procédés de traitement des eaux.

Les membranes sont des matériaux minces semi-perméables fixés à un support poreux, qui permettent d'éliminer des substances dissoutes en fonction de leurs propriétés, telles que leur taille ou leur charge, lorsqu'une force motrice est appliquée. Différents types de procédés membranaires sont ainsi utilisés, tels que l'osmose inverse, l'osmose directe, la nanofiltration et l'ultrafiltration.

II.3.3.1. Nanofiltration

Les membranes utilisées en nanofiltration possèdent des pores dont la taille est comprise entre 0,1 et 10 nm. Les membranes de nanofiltration présentent plusieurs avantages : elles permettent la séparation des colorants de poids moléculaire élevé et leur efficacité de rejet est supérieure à 90%, ce qui en fait une approche prometteuse pour l'élimination des colorants[48]. Par exemple, une membrane de nanofiltration modifiée avec du polyéthylèneimine chargé positivement a montré une efficacité d'élimination de 99 % pour le semi xylénol orange, de 98,3 % pour Tropaeolin O et 99,2 % pour Victoria Blue B [49].

II.3.3.2. Osmose directe

L'osmose directe (OD) est un procédé de traitement de l'eau qui utilise le gradient de pression osmotique pour séparer l'eau de ses solutés dissous. Comparé à d'autres procédés de séparation par membrane, l'OD est plus économe en énergie car il ne nécessite pas de force motrice [50].

Des recherches ont montré que l'OD peut être efficace pour éliminer les colorants des eaux usées industrielles. Par exemple, une membrane composite à couche mince a été utilisée sous OD, et il a été observé qu'elle avait un taux de rejet de colorants de $\geq 96\%$ pour les colorants couramment utilisés dans les industries textiles [51].

II.3.4. Processus biologique

Les procédés biologiques utilisant des micro-organismes et des algues sont efficaces pour le traitement des eaux usées contenant des colorants. Les algues présentent une grande capacité de biosorption des colorants [52], tandis que les bioréacteurs permettent une élimination efficace des colorants azoïques [53]. Ces approches offrent des solutions respectueuses de l'environnement pour le traitement des eaux usées colorées.

II.3.5. Processus d'adsorption

L'adsorption est considérée comme l'un des meilleurs procédés de traitement de l'eau pour l'élimination des colorants, en raison de son faible coût, de sa grande efficacité, de sa capacité à traiter de grands volumes d'eau et de sa maintenance minimale [54]. De plus, contrairement à d'autres méthodes conventionnelles, l'adsorption ne produit aucun résidu nuisible [55]. Ce qui la rend très attrayante. Les matériaux couramment utilisés pour l'adsorption comprennent le charbon actif, les zéolithes, l'alumine activée, le gel de silice et les adsorbants polymères [56]. Cependant, l'utilisation de biomatériaux pour l'adsorption est de plus en plus étudiée, car ces matériaux sont disponibles en abondance et ont une faible valeur commerciale [57]. Les biopolymères naturels sont des candidats potentiels pour les matériaux d'adsorption verts en raison de leurs propriétés physicochimiques exceptionnelles, de leur réactivité et de leur stabilité chimique [58]. Des études récentes ont montré que les biopolymères peuvent être efficaces pour l'élimination des colorants, et leur utilisation est en constante augmentation dans la communauté scientifique. Le tableau II.2 ci-dessous résume les principaux avantages et inconvénients des différentes techniques de traitement disponibles pour l'élimination des colorants de l'eau.

Tableau II.2 : Avantages et inconvénients des différentes technologies de traitement pour l'élimination des colorants de l'eau[59].

Technologie de traitement pour l'élimination des colorants	Avantages	Désavantages
La coagulation	<ul style="list-style-type: none"> - Réduction du temps de décantation des solides en suspension - Élimination facile des particules fines - Efficace pour éliminer les bactéries, les protozoaires, et les virus. 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé à dépenser pour un suivi fréquent et un dosage précis - Production d'un énorme volume de boues
Les procédés d'oxydation avancés (POA)	<ul style="list-style-type: none"> - Les radicaux OH[•] peuvent traiter un large éventail de matières organiques. - Aucune production de boue 	<ul style="list-style-type: none"> - L'utilisation de la méthode des réactifs de Fenton entraîne la production de boues de fer. - Des coûts d'investissement et de maintenance élevés sont attendus
Les procédés membranaires	<ul style="list-style-type: none"> - Des produits mineurs et précieux peuvent être récupérés à partir du flux d'alimentation. - Le processus peut être facilement « mis à l'échelle » - Aucun changement de phase n'intervient entre le flux d'alimentation et le flux de produits. - Respectueux de l'environnement car des matériaux simples et non toxiques sont utilisés 	<ul style="list-style-type: none"> - Un débit élevé peut potentiellement endommager la membrane - Ce processus entraîne des effets d'encrassement de la membrane. Une régénération et un nettoyage approfondi sont nécessaires. - Coût élevé des équipements
Le processus biologique	<ul style="list-style-type: none"> - La quasi-totalité de la matière organique biodégradable est éliminée efficacement. - Atténuation efficace de la couleur 	<ul style="list-style-type: none"> - Un processus lent - Un environnement optimal et favorable est crucial - Génération de boues biologiques

	- Un mécanisme de traitement des eaux usées commun et écologique des eaux usées	- L'assainissement des molécules de colorants est difficile
Le processus d'adsorption	- Un processus très efficace - Applicable à une grande variété de contaminants cibles - La technologie de traitement est facile à utiliser	- Détérioration des performances de l'adsorbant lorsqu'il est soumis à de multiples cycles opérationnels - L'adsorbant usagé est susceptible de constituer un déchet dangereux - La régénération du matériau adsorbant est coûteuse

II.4. L'adsorption

II.4.1. Définition de l'adsorption

Le terme "adsorption" est défini comme le processus par lequel des espèces chimiques passent d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. L'adsorption à l'interface soluté/solide implique l'accumulation de substances inorganiques ou organiques à la surface d'un solide[60]. Le solide sur lequel l'adsorption se produit est appelé adsorbant, tandis que le fluide qui s'adsorbe est appelé adsorbat. Ce phénomène dépend à la fois de l'interface en question et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [61]. L'adsorption est un processus spontané qui se produit pour réduire la tension superficielle d'une surface.

II.4.2. Description du mécanisme d'adsorption

Lors de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules organiques ou inorganiques se produit de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, comme illustré dans la figure II.1 Ce processus se déroule en quatre étapes :

1. La diffusion externe : il s'agit du transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase liquide adjacente à la surface de l'adsorbant, qui peut se faire par diffusion ou convection.
2. La diffusion interne : c'est le transfert du soluté à travers le film liquide jusqu'à la surface externe de l'adsorbant.
3. La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant : il s'agit du transfert intra granulaire de la matière d'un site d'adsorption à un autre, soit à l'état

libre dans la phase liquide à l'intérieur des particules, soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent.

4. L'adsorption : cela correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

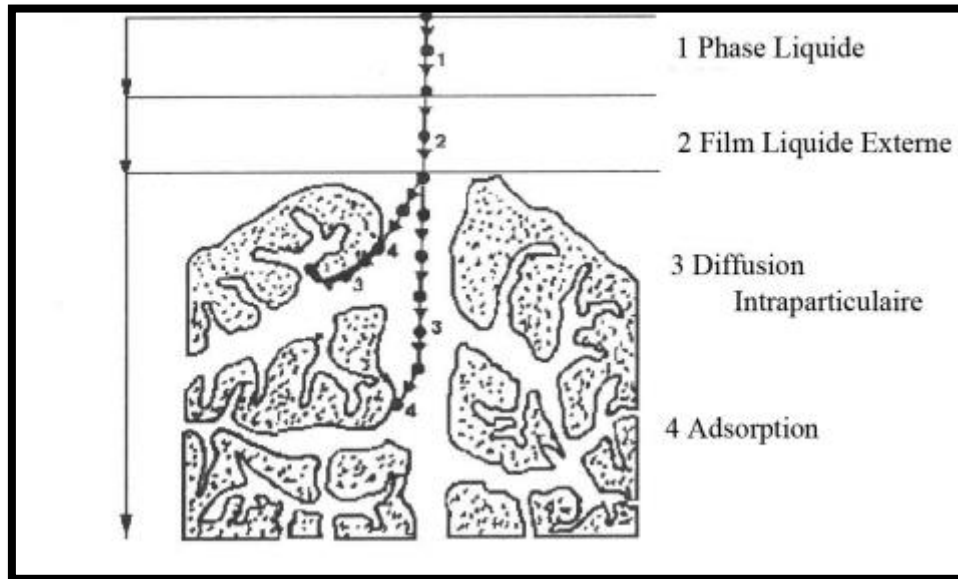


Figure II.1 : Le mécanisme de transport d'un adsorbant à l'intérieur d'un grain [62].

II.4.3. Type d'adsorption

L'adsorption peut être divisée en deux principaux types, en fonction des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant :

II.4.3.1. Sorption chimique

La sorption chimique, également connue sous le nom de chimisorption, se caractérise par de fortes interactions chimiques entre la surface de l'adsorbant et les molécules ou les ions adsorbés, avec une énergie élevée ($40-800 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Généralement, ce type de sorption est causé par l'échange d'électrons, ce qui entraîne une adsorption monocouche. Dans ce cas, la désorption est difficile, rendant ainsi l'adsorption chimique irréversible.

II.4.3.2. Sorption physique

La sorption physique, également connue sous le nom de physisorption, est illustrée par de faibles liaisons de van der Waals entre le solide et le liquide. Cela explique pourquoi la plupart des physisorptions sont réversibles et multicouches. Ce type d'adsorption se

caractérisée par des énergies plus faibles (5-40 kJ.mol⁻¹). Outre les forces de van der Waals, les principales interactions physiques qui contrôlent l'adsorption sont les interactions dipôle-dipôle (π - π), les liaisons hydrogène, la polarité, etc.

II.4.4. Les principaux facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux facteurs, dont les principaux sont décrits ci-dessous :

- **Surface spécifique** : L'adsorption est directement liée à la surface [63].
- **Nature de l'adsorbat** : Moins une substance est soluble dans le solvant, plus elle est adsorbée efficacement.
- **Potentiel hydrogène (pH)** : L'adsorption dépend fortement du pH de la solution, ce qui influence la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation et la spéciation de l'adsorbat. Les caractéristiques acido-basiques des groupes fonctionnels à la surface changent avec le pH. Ils deviennent basiques pour un pH inférieur au pH_{PZC} (point de charge zéro) par adsorption d'ions H^+ , et deviennent acides pour un pH supérieur au pH_{PZC} par adsorption d'ions OH^- [64].
- **Polarité** : Un soluté polaire a une affinité plus grande pour le solvant ou l'adsorbant.
- **Température** : Pour des raisons économiques, l'adsorption se produit généralement à température ambiante. La température affecte à la fois la vitesse d'adsorption et la concentration à l'équilibre [65].

II.4.5. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. Pour les adsorbants microporeux, la diffusion des molécules dans les structures poreuses peut entraîner des temps de contact prolongés. Les modèles cinétiques d'adsorption varient en fonction de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, et peuvent être classés en trois catégories en fonction de la disponibilité des surfaces adsorbantes et de la vitesse de diffusion. Différents modèles de cinétique d'adsorption sont utilisés pour étudier le temps de séjour de l'adsorbat à l'interface solide-solution.

II.4.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Le pseudo-premier ordre, développé par Lagergren en 1898, dépend de la capacité d'adsorption du solide [66]. De nombreuses études considèrent ce modèle comme le plus approprié pour décrire la cinétique de l'adsorption. Bien qu'il existe de nombreuses équations linéaires pour le modèle pseudo-premier ordre, l'équation non linéaire est généralement préférée car elle permet de minimiser les erreurs standards [67].

II.4.5.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre est largement utilisé pour décrire l'adsorption de colorants, d'ions métalliques et d'autres composés organiques en milieu aqueux [67]. En général, ce modèle est mieux ajusté à la cinétique d'adsorption des colorants cationiques et anioniques [68].

II.4.5.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particule, développé par Weber et Morris [69], est d'une grande importance car il permet de comprendre le rôle crucial de la diffusion interne dans le processus d'adsorption dans la plupart des systèmes liquides.

II.4.6. L'Isothermes d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption est nécessaire pour comprendre le mécanisme d'adsorption, les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat et évaluer la capacité d'adsorption. Dans la littérature, la surface solide peut être monocouche ou multicouche. Parmi les différents modèles isothermes, Langmuir et Freundlich sont couramment appliqués, afin de décrire les phénomènes d'adsorption de colorants[70].

II.4.6.1. Modèle isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir couramment utilisé pour étudier l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse. Il suppose que l'adsorption se produit sur des sites identiques en une monocouche, avec un nombre limité de sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées[71]. De plus, l'adsorption est réversible, permettant un équilibre entre l'adsorption et la désorption[71].

II.4.6.2. Modèle d'isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est utilisé pour décrire l'adsorption sur une surface d'adsorbant hétérogène[72], en supposant que les sites de liaison les plus forts sont occupés en premier. Ce modèle est applicable aux solutions diluées.

II.4.7. L'Étude thermodynamique de l'adsorption

L'étude thermodynamique nous fournit des informations essentielles sur la quantité d'énergies, la nature de l'adsorption, les interactions, etc. Le tableau II.3 résume les énergies les plus importantes obtenues par le diagramme de Van't Hoff ($\ln(k_e)$) en fonction de $1/T$, avec l'interprétation appropriée pour chaque résultat, qui a déjà été discuté dans la littérature[67].

Tableau II.3 : Les paramètres thermodynamiques [49,55].

Énergie (kJ.mol^{-1})	Résultat	Interprétation
ΔG^0	$\Delta G^0 < 0$	L'adsorption est un processus spontané, favorable et contrôlé par l'enthalpie.
	$\Delta G^0 > 0$	L'adsorption est un processus contrôlé par l'entropie
ΔH^0	$\Delta H^0 < 0$	L'adsorption est exothermique
	$\Delta H^0 > 0$	L'adsorption est endothermique
	$\Delta H^0 < 40$	Physisorption (interactions de van der Waals)
	$40 < \Delta H^0$	Chimisorption
ΔS^0	$\Delta S^0 < 0$	Diminution spectaculaire du caractère aléatoire à l'interface liquide/solide au sein de l'adsorption
	$\Delta S^0 > 0$	Possibilité de variations dans la structure de l'adsorbant/adsorbat ou de réajustements dans le complexe adsorbat-adsorbant.

II.5. Facteurs affectant la biosorption des colorants sur le biochar

La capacité d'adsorption du biochar est fortement influencée par les caractéristiques du biochar et par plusieurs paramètres expérimentaux tels que le pH de la solution, le dosage du biochar, la température, la concentration initiale du colorant et le temps de contact. Dans cette section, les facteurs mentionnés ci-dessus ont été examinés.

II.5.1. Caractéristiques du biochar

Le biochar, produit à partir de différentes techniques de conversion, présente des compositions et des caractéristiques variables en raison des conditions d'exploitation. La température de pyrolyse, le temps de séjour, le type de conversion et la matière première influencent les propriétés du biochar et son efficacité d'adsorption des polluants. La taille des pores du biochar est déterminante pour son mécanisme d'adsorption, et elle est généralement plus grande à des températures de pyrolyse élevées. La nature de la matière première et la température de pyrolyse affectent également le pH du biochar [74], sa teneur en minéraux et ses propriétés de surface [75]. Les biochars obtenus à des températures élevées ont une surface spécifique plus élevée, une hydrophobie accrue et une microporosité, ce qui favorise une capacité d'adsorption élevée pour les polluants organiques [76]. En résumé, la composition et les propriétés du biochar peuvent être modulées en ajustant la matière première et la température de pyrolyse pour optimiser son potentiel d'adsorption.

II.5.2. pH de la solution

Le pH de la solution joue un rôle crucial la capacité d'adsorption des colorants sur biochar[77]. le pH neutre ou légèrement alcalin est souvent optimal pour l'élimination des colorants [78]. Le pH de la solution influence la compétition des ions hydrogène avec les ions adsorbés sur les sites actifs du biochar [73,74]. Des études ont montré une amélioration significative de l'efficacité d'élimination de colorants en modifiant le pH de la solution [81]. La charge de surface négative du biochar favorise les interactions électrostatiques lors du processus de biosorption.

II.5.3. Dosage du biochar

De nombreuses recherches ont été menées pour déterminer la quantité optimale d'adsorbant nécessaire pour une élimination maximale des colorants lors des techniques de séquestration[82]. Le taux d'élimination des colorants est rapide au début, mais diminue progressivement avec l'augmentation de la quantité de biochar [83]. Cette rapidité

d'élimination à des doses élevées est due à la disponibilité des sites de sorption à la surface de l'adsorbant. En revanche, à des doses plus faibles, les molécules de colorant sont plus facilement accessibles, ce qui entraîne une efficacité d'élimination plus élevée par unité de poids de biochar [78,79].

II.5.4. Température

Selon les études antérieures, la température joue un rôle crucial dans l'adsorption des colorants lors des processus de biosorption [86]. En augmente la température, la capacité d'adsorption augmente, favorisant ainsi la physio-sorption. Les substances poreuses sont particulièrement efficaces car elles offrent une surface étendue pour l'adsorption. Cependant, il existe une limite au-delà de laquelle l'efficacité d'élimination des colorants se stabilise. Des chercheurs ont recommandé une plage de température optimale de 350 à 400 °C pour obtenir une élimination maximale des colorants [87]. De plus, les variations de température, associées à une capacité d'adsorption variable, peuvent être qualifiées de processus endothermique ou exothermique, selon qu'il absorbe ou libère de la chaleur [82,83].

II.5.5. Concentration initiale du colorant et temps de contact

La concentration initiale du colorant adsorbé joue un rôle crucial dans l'efficacité de l'adsorption. Bustard et al. [90] ont montré que l'augmentation de la concentration initiale du colorant permet de surmonter la résistance au transfert de masse entre les phases aqueuse et solide. De plus, une concentration initiale plus élevée favorise les collisions entre les anions du colorant et l'adsorbant. Cependant, une diminution de la capacité de décoloration peut être observée lorsque la concentration de biomasse est insuffisante pour adsorber des concentrations plus élevées de colorant. Le rôle de la concentration initiale sur le pourcentage d'élimination du colorant est limité en raison du nombre insuffisant de sites de surface actifs sur le biochar. Ainsi, le pourcentage d'élimination atteint un plateau à une concentration spécifique de colorant [91]. Cependant, le rapport entre les molécules de colorant et les sites de surface est faible et le pourcentage d'élimination des molécules de colorant est élevé aux concentrations les plus faibles. La sorption devient donc indépendante. Néanmoins, étant donné le faible rapport entre les molécules de colorant et les sites de surface, le pourcentage d'élimination reste élevé aux concentrations les plus faibles, ce qui rend la sorption indépendante de la concentration.

II.6. Mécanismes d'adsorption

Les contaminants organiques se lient aux biochars par le biais de divers mécanismes d'adsorption qui combinent différents types d'interactions. Ces mécanismes comprennent généralement l'interaction électrostatique, l'effet hydrophobe, les liaisons hydrogène et le remplissage des pores. La figure II.2 résume les différents mécanismes proposés pour l'interaction du biochar avec les contaminants organiques. Les mécanismes spécifiques varient selon chaque polluant organique et sont étroitement liés aux propriétés des biochars.

Les propriétés de surface du biochar jouent un rôle essentiel dans l'adsorption des polluants organiques. En raison de la coexistence de fractions carbonisées et non carbonisées, la surface du biochar est hétérogène, ce qui entraîne des mécanismes d'adsorption différents. L'adsorption des composés organiques est influencée à la fois par la partition dans la matière organique non carbonisée et par l'adsorption sur la matière carbonisée[95–97]. Des études indiquent que l'attraction électrostatique est le mécanisme d'adsorption prédominant des contaminants organiques sur les biochars, bien que d'autres mécanismes soient également impliqués[95].

Des chercheurs ont étudié les mécanismes d'adsorption des colorants et ont proposé l'implication d'interactions π - π entre les molécules de colorant et les couches de graphène du biochar, ainsi que des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène intermoléculaires[96]. D'autres études ont identifié l'attraction électrostatique, l'interaction spécifique avec les groupes -COO- et -OH phénoliques, la précipitation en surface, l'effet hydrophobe, le remplissage des pores et les interactions donneur-accepteur d'électrons π - π comme des mécanismes d'adsorption importants pour différents contaminants organiques[99–101].

Le remplissage des pores est également un mécanisme clé pour l'adsorption des composés organiques sur les biochars[100], et la capacité d'adsorption est liée aux propriétés de surface, en particulier à la surface des micropores[101]. Les surfaces et les volumes de pores élevés favorisent l'adsorption des polluants organiques en raison de l'effet significatif de remplissage des pores[102].

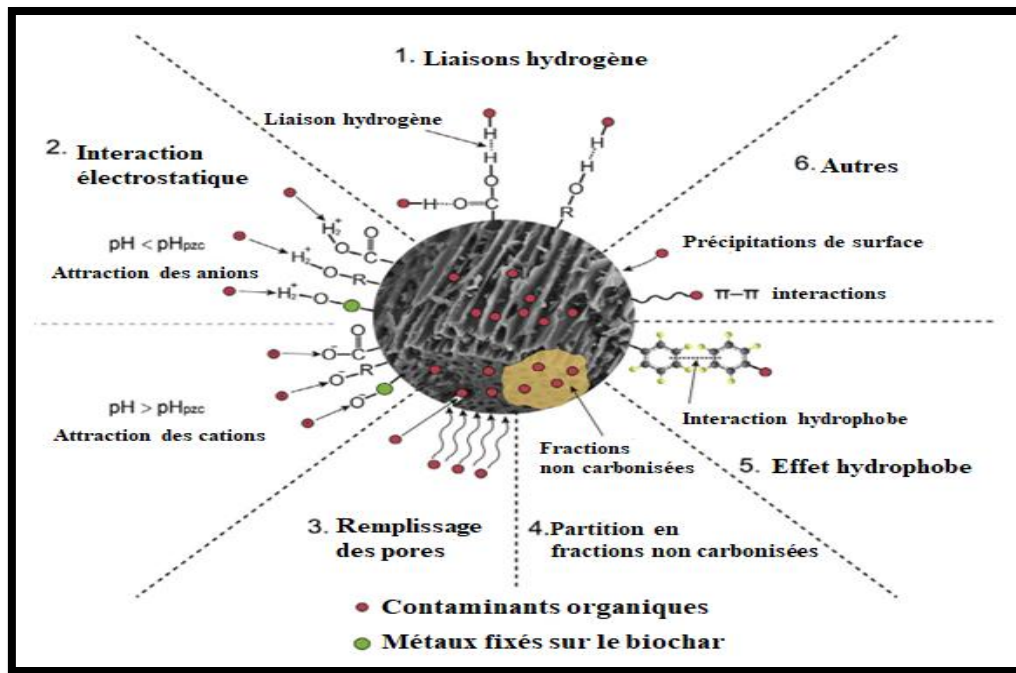


Figure II.2 : Résumé des mécanismes proposés pour l'adsorption des contaminants organiques sur les biochars[103].

II.7. Conclusion

Ce chapitre a mis en lumière l'importance de traiter les eaux contaminées par des colorants, en mettant en évidence leur toxicité et les diverses classifications et caractéristiques des colorants. En examinant les différentes technologies de traitement disponibles, nous avons identifié l'adsorption comme une méthode prometteuse, avec le biochar comme adsorbant potentiel. En analysant les facteurs influençant l'adsorption des colorants sur le biochar, nous avons approfondi notre compréhension des mécanismes sous-jacents de ce processus. Ces découvertes ouvrent la voie à un traitement de l'eau plus efficace et durable, offrant ainsi des solutions potentielles pour résoudre les problèmes de pollution de l'eau.

Références

- [1] M. A. R. Bhuiyan, A. Islam, A. Ali, et M. N. Islam, « Color and chemical constitution of natural dye henna (*Lawsonia inermis* L) and its application in the coloration of textiles », *Journal of Cleaner Production*, vol. 167, p. 14-22, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.142.
- [2] I. Zerín, N. Farzana, A. S. M. Sayem, D. M. Anang, et J. Haider, « Potentials of Natural Dyes for Textile Applications », in *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, Elsevier, 2020, p. 873-883. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11668-6.
- [3] L. Nambela, L. V. Haule, et Q. Mgani, « A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants », *Journal of Cleaner Production*, vol. 246, p. 119036, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119036.
- [4] Degano, Mattonai, Sabatini, et Colombini, « A Mass Spectrometric Study on Tannin Degradation within Dyed Woolen Yarns », *Molecules*, vol. 24, n° 12, p. 2318, juin 2019, doi: 10.3390/molecules24122318.
- [5] S. Saxena et A. S. M. Raja, « Natural Dyes: Sources, Chemistry, Application and Sustainability Issues », in *Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing*, S. S. Muthu, Éd., in *Textile Science and Clothing Technology*. , Singapore: Springer Singapore, 2014, p. 37-80. doi: 10.1007/978-981-287-065-0_2.
- [6] R. Christie, *Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2014.
- [7] C. D. Raman et S. Kanmani, « Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review », *Journal of Environmental Management*, vol. 177, p. 341-355, juill. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.04.034.
- [8] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, et M. S. Gürses, « Classification of Dye and Pigments », in *Dyes and Pigments*, in *SpringerBriefs in Molecular Science*. , Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 31-45. doi: 10.1007/978-3-319-33892-7_3.
- [9] * Chemical Engg. Student ,Madhav Institute Of Technology And Science ,Gwalior 474005,Madhya Pradesh ,India et N. Tripathi, « Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review by », *IOSR-JAC*, vol. 5, n° 3, p. 91-108, 2013, doi: 10.9790/5736-5391108.
- [10] M. CLARK, « Fundamental principles of dyeing », *Handbook of textile and industrial dyeing*, p. 1, 2011.
- [11] S. M. Burkinshaw, *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*. John Wiley & Sons, 2016.

- [12] A. K. Roy Choudhury, « Dyeing of synthetic fibres », in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Elsevier, 2011, p. 40-128. doi: 10.1533/9780857094919.1.40.
- [13] A. Jamil *et al.*, « Photocatalytic degradation of disperse dye Violet-26 using TiO₂ and ZnO nanomaterials and process variable optimization », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, n° 1, p. 1119-1128, janv. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.11.035.
- [14] H. H. Epps, « Basic principles of textile coloration », *Color Res. Appl.*, vol. 28, n° 3, p. 230-231, juin 2003, doi: 10.1002/col.10152.
- [15] D. P. Chattopadhyay, « Chemistry of dyeing », in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Elsevier, 2011, p. 150-183. doi: 10.1533/9780857093974.1.150.
- [16] A. Jalandoni-Buan, A. L. Decena-Soliven, E. Cao, V. Barraquio, et W. Barraquio, « Characterization and identification of Congo red decolorizing bacteria from monocultures and consortia », *Philippine Journal of Science*, vol. 139, n° 1, juill. 2010, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ukdr.uplb.edu.ph/journal-articles/2538>
- [17] L. Pereira et M. Alves, « Dyes—Environmental Impact and Remediation », in *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, A. Malik et E. Grohmann, Éd., in *Strategies for Sustainability.*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, p. 111-162. doi: 10.1007/978-94-007-1591-2_4.
- [18] A. Khatri, M. H. Peerzada, M. Mohsin, et M. White, « A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution », *Journal of Cleaner Production*, vol. 87, p. 50-57, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.09.017.
- [19] R. B. Chavan, « Environmentally friendly dyes », in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Elsevier, 2011, p. 515-561. doi: 10.1533/9780857093974.2.515.
- [20] M. Khatri *et al.*, « Dyeing and characterization of regenerated cellulose nanofibers with vat dyes », *Carbohydrate Polymers*, vol. 174, p. 443-449, oct. 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.06.125.
- [21] S. M. Burkinshaw et Y.-A. Son, « The dyeing of supermicrofibre nylon with acid and vat dyes », *Dyes and Pigments*, vol. 87, n° 2, p. 132-138, oct. 2010, doi: 10.1016/j.dyepig.2010.03.009.
- [22] S. Sirianuntapiboon, K. Chairattanawan, et S. Jungphungsukpanich, « Some properties of a sequencing batch reactor system for removal of vat dyes », *Bioresource Technology*, vol. 97, n° 10, p. 1243-1252, juill. 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.02.052.

- [23] M. Sanchez, « Dyeing of denim yarns with non-indigo dyes », in *Denim*, Elsevier, 2015, p. 107-157. doi: 10.1016/B978-0-85709-843-6.00005-6.
- [24] S. Benkhaya, S. M' Rabet, et A. El Harfi, « A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes », *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 115, p. 107891, mai 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [25] K. Hunger, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [26] B. Al-Duri et G. McKay', « PREDICTION OF BINARY SYSTEM FOR KINETICS OF BATCH ADSORPTION USING BASIC DYES ONTO ACTIVATED CARBON ».
- [27] A. Abbasi, D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, et M. Hamadani, « Photo-degradation of methylene blue: photocatalyst and magnetic investigation of Fe₂O₃-TiO₂ nanoparticles and nanocomposites », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 27, n° 5, p. 4800-4809, mai 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4361-4.
- [28] K. Silkstone, « The Influence of Polymer Morphology on the Dyeing Properties of Synthetic Fibres », *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, vol. 12, n° 1, p. 22-30, juin 1982, doi: 10.1111/j.1478-4408.1982.tb00221.x.
- [29] A. D. Broadbent, *Basic principles of textile coloration*. Bradford, West Yorkshire: Society of Dyers and Colourists, 2001.
- [30] J. Wu *et al.*, « Efficient removal of acid dyes using permanent magnetic resin and its preliminary investigation for advanced treatment of dyeing effluents », *Journal of Cleaner Production*, vol. 251, p. 119694, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119694.
- [31] P. M. Miladinova, R. K. Vaseva, et V. R. Lukanova, « ON THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF SOME MONO- AND DIS-AZO ACID DYES », 2016.
- [32] M. Stolte et M. Vieth, « Fondement histopathologique des modifications de la muqueuse oesophagienne. Ce que l'endoscopiste peut (et doit) voir », *Acta Endoscopica*.
- [33] D. Jothi, « EXTRACTION OF NATURAL DYES FROM AFRICAN MARIGOLD FLOWER (TAGETES ERECTA L) FOR TEXTILE COLORATION », *AUTEX Research Journal*, vol. 8, 2008.
- [34] S. Zinatloo-Ajabshir et M. Salavati-Niasari, « Facile route to synthesize zirconium dioxide (ZrO₂) nanostructures: Structural, optical and photocatalytic studies », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 216, p. 545-551, avr. 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.01.062.

- [35] N. Sekar, « Direct dyes », in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Elsevier, 2011, p. 425-445. doi: 10.1533/9780857093974.2.425.
- [36] A. Desore et S. A. Narula, « An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry », *Environ Dev Sustain*, vol. 20, n° 4, p. 1439-1459, août 2018, doi: 10.1007/s10668-017-9949-1.
- [37] Z. Liang *et al.*, « Removal of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a textile dyeing wastewater treatment plant and the attenuation of respiratory health risks using a pilot-scale biofilter », *Journal of Cleaner Production*, vol. 253, p. 120019, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120019.
- [38] J. Khatri, P. V. Nidheesh, T. S. Anantha Singh, et M. Suresh Kumar, « Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater », *Chemical Engineering Journal*, vol. 348, p. 67-73, sept. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.04.074.
- [39] B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile, et J. C. Polonio, « Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms », *Biotechnology Research and Innovation*, vol. 3, n° 2, p. 275-290, juill. 2019, doi: 10.1016/j.biori.2019.09.001.
- [40] P. Pal, « Industry-Specific Water Treatment », in *Industrial Water Treatment Process Technology*, Elsevier, 2017, p. 243-511. doi: 10.1016/B978-0-12-810391-3.00006-0.
- [41] K. Vikrant *et al.*, « Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges », *Bioresource Technology*, vol. 253, p. 355-367, avr. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.029.
- [42] X. Xiang *et al.*, « Anaerobic digestion of recalcitrant textile dyeing sludge with alternative pretreatment strategies », *Bioresource Technology*, vol. 222, p. 252-260, déc. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.09.098.
- [43] F. R. Furlan, L. G. De Melo Da Silva, A. F. Morgado, A. A. U. De Souza, et S. M. A. Guelli Ulson De Souza, « Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54, n° 5, p. 283-290, mars 2010, doi: 10.1016/j.resconrec.2009.09.001.
- [44] P. V. Nidheesh, M. Zhou, et M. A. Oturan, « An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes », *Chemosphere*, vol. 197, p. 210-227, avr. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.195.

- [45] P. Colindres, H. Yee-Madeira, et E. Reguera, « Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes », *Desalination*, vol. 258, n° 1-3, p. 154-158, août 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.03.021.
- [46] A. Muniyasamy *et al.*, « Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-, di-, poly-) by advanced oxidation process - Ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach », *Journal of Environmental Management*, vol. 265, p. 110397, juill. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110397.
- [47] G. Mascolo, A. Lopez, A. Bozzi, et G. Tiravanti, « By-products Formation during the Ozonation of the Reactive Dye Uniblu-A », *Ozone: Science & Engineering*, vol. 24, n° 6, p. 439-446, janv. 2002, doi: 10.1080/01919510208901633.
- [48] J. Jin *et al.*, « High performance nanofiltration membrane based on SMA-PEI cross-linked coating for dye/salt separation », *Journal of Membrane Science*, vol. 611, p. 118307, oct. 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118307.
- [49] Y. Qi, L. Zhu, X. Shen, A. Sotto, C. Gao, et J. Shen, « Polythyleneimine-modified original positive charged nanofiltration membrane: Removal of heavy metal ions and dyes », *Separation and Purification Technology*, vol. 222, p. 117-124, sept. 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.03.083.
- [50] L. Meng, M. Wu, H. Chen, Y. Xi, M. Huang, et X. Luo, « Rejection of antimony in dyeing and printing wastewater by forward osmosis », *Science of The Total Environment*, vol. 745, p. 141015, nov. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141015.
- [51] C.-S. Lin, K.-L. Tung, Y.-L. Lin, C.-D. Dong, C.-W. Chen, et C.-H. Wu, « Fabrication and modification of forward osmosis membranes by using graphene oxide for dye rejection and sludge concentration », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 144, p. 225-235, déc. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.07.007.
- [52] I. Ihsanullah, A. Jamal, M. Ilyas, M. Zubair, G. Khan, et M. A. Atieh, « Bioremediation of dyes: Current status and prospects », *Journal of Water Process Engineering*, vol. 38, p. 101680, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101680.
- [53] D. Cui *et al.*, « Efficient azo dye removal in bioelectrochemical system and post-aerobic bioreactor: Optimization and characterization », *Chemical Engineering Journal*, vol. 243, p. 355-363, mai 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.10.082.
- [54] P. Sirajudheen, P. Karthikeyan, S. Vigneshwaran, et S. Meenakshi, « Synthesis and characterization of La(III) supported carboxymethylcellulose-clay composite for toxic dyes removal: Evaluation of adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics »,

- International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 161, p. 1117-1126, oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.103.
- [55] M. Saxena, N. Sharma, et R. Saxena, « Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes », *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, p. 100639, déc. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100639.
- [56] P. M. Morais Da Silva, N. G. Camparotto, K. T. Grego Lira, C. S. Franco Picone, et P. Prediger, « Adsorptive removal of basic dye onto sustainable chitosan beads: Equilibrium, kinetics, stability, continuous-mode adsorption and mechanism », *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 18, p. 100318, déc. 2020, doi: 10.1016/j.scp.2020.100318.
- [57] F. Deniz, « Adsorption Properties of Low-Cost Biomaterial Derived from *Prunus amygdalus* L. for Dye Removal from Water », *The Scientific World Journal*, vol. 2013, p. 1-8, 2013, doi: 10.1155/2013/961671.
- [58] H. Fan, « Adsorption properties and mechanisms of novel biomaterials from banyan aerial roots via simple modification for ciprofloxacin removal ».
- [59] P. Srivatsav, B. S. Bhargav, V. Shanmugasundaram, J. Arun, K. P. Gopinath, et A. Bhatnagar, « Biochar as an Eco-Friendly and Economical Adsorbent for the Removal of Colorants (Dyes) from Aqueous Environment: A Review », *Water*, vol. 12, n° 12, p. 3561, déc. 2020, doi: 10.3390/w12123561.
- [60] *Water treatment principles and design*. New York: Wiley, 1985. Consulté le: 11 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://catdir.loc.gov/catdir/toc/onix01/85005344.html>
- [61] W. J. Weber, P. M. McGinley, et L. E. Katz, « Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport », *Water Research*, vol. 25, n° 5, p. 499-528, mai 1991, doi: 10.1016/0043-1354(91)90125-A.
- [62] I. Suffet et M. McGuire, « Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase », 1980. Consulté le: 11 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/Activated-carbon-adsorption-of-organics-from-the-Suffet-McGuire/567bf9421812720e655be1efc1427c502b5eab44>
- [63] Y. Lu *et al.*, « Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors », *Carbon*, vol. 124, p. 64-71, nov. 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.08.044.
- [64] H. Molavi, A. Pourghaderi, et A. Shojaei, « Experimental Study on the Influence of Initial pH, Ionic Strength, and Temperature on the Selective Adsorption of Dyes onto

- Nanodiamonds », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 64, n° 4, p. 1508-1514, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.jced.8b01091.
- [65] A. Kausar et H. Bhatti, « Adsorptive removal of uranium from wastewater: A review », *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 35, p. 1041-1052, juin 2013.
- [66] H. Yuh-Shan, « Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions », *Scientometrics*, vol. 59, n° 1, p. 171-177, 2004, doi: 10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf.
- [67] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, et H. E. Reynel-Ávila, Éd., *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Cham: Springer International Publishing, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-58136-1.
- [68] U. R. Lakshmi, V. C. Srivastava, I. D. Mall, et D. H. Lataye, « Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye », *Journal of Environmental Management*, vol. 90, n° 2, p. 710-720, févr. 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2008.01.002.
- [69] W. J. Weber et J. C. Morris, « Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution », *Journal of the Sanitary Engineering Division*, vol. 89, n° 2, p. 31-59, avr. 1963, doi: 10.1061/JSEDAI.0000430.
- [70] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, et H. M. Ang, « Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 209, p. 172-184, juill. 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [71] I. Langmuir, « THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, n° 11, p. 2221-2295, nov. 1916, doi: 10.1021/ja02268a002.
- [72] H. Freundlich, « Über die Adsorption in Lösungen », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 57U, n° 1, p. 385-470, oct. 1907, doi: 10.1515/zpch-1907-5723.
- [73] Z. Rehim, H. Ayadi, et S. Halladja, « Synthesis and characterization of Fe₃O₄-MWCNTs adsorbent: application for bromocresol purple dye removal in aqueous medium », 2020.
- [74] J. Jin, M. Kang, K. Sun, Z. Pan, F. Wu, et B. Xing, « Properties of biochar-amended soils and their sorption of imidacloprid, isoproturon, and atrazine », *Science of The Total Environment*, vol. 550, p. 504-513, avr. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.117.
- [75] M. Uchimiya, I. M. Lima, K. Thomas Klasson, S. Chang, L. H. Wartelle, et J. E. Rodgers, « Immobilization of Heavy Metal Ions (Cu^{II}, Cd^{II}, Ni^{II}, and Pb^{II}) by

- Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, n° 9, p. 5538-5544, mai 2010, doi: 10.1021/jf9044217.
- [76] A. U. Rajapaksha *et al.*, « Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification », *Chemosphere*, vol. 148, p. 276-291, avr. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.043.
- [77] K. Vijayaraghavan et T. Ashokkumar, « Characterization and evaluation of reactive dye adsorption onto Biochar Derived from *Turbinaria conoides* Biomass », *Environ. Prog. Sustainable Energy*, vol. 38, n° 4, p. 13143, juill. 2019, doi: 10.1002/ep.13143.
- [78] S. Sadhasivam, S. Savitha, et K. Swaminathan, « Exploitation of *Trichoderma harzianum* mycelial waste for the removal of rhodamine 6G from aqueous solution », *Journal of Environmental Management*, vol. 85, n° 1, p. 155-161, oct. 2007, doi: 10.1016/j.jenvman.2006.08.010.
- [79] V. Janaki *et al.*, « Application of bacterial extracellular polysaccharides/polyaniline composite for the treatment of Remazol effluent », *Carbohydrate Polymers*, vol. 88, n° 3, p. 1002-1008, avr. 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.01.045.
- [80] C. R. Lange et N. Méndez-Sánchez, « Biological and Abiotic Color Reduction of Paper Mill Effluents during Anaerobic Composting », *J. Environ. Eng.*, vol. 136, n° 7, p. 701-708, juill. 2010, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000204.
- [81] A. A. Babaei, S. N. Alavi, M. Akbarifar, K. Ahmadi, A. Ramazanpour Esfahani, et B. Kakavandi, « Experimental and modeling study on adsorption of cationic methylene blue dye onto mesoporous biochars prepared from agrowaste », *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, n° 56, p. 27199-27212, déc. 2016, doi: 10.1080/19443994.2016.1163736.
- [82] S. Chattoraj, N. K. Mondal, B. Sadhukhan, P. Roy, et T. K. Roy, « Optimization of Adsorption Parameters for Removal of Carbaryl Insecticide Using Neem Bark Dust by Response Surface Methodology », *Water Conserv Sci Eng*, vol. 1, n° 2, p. 127-141, juill. 2016, doi: 10.1007/s41101-016-0008-9.
- [83] Sara. Dawood, T. K. Sen, et C. Phan, « Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic », *Bioresource Technology*, vol. 246, p. 76-81, déc. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.019.

- [84] A. N. Alene, G. Y. Abate, et A. T. Habte, « Bioadsorption of Basic Blue Dye from Aqueous Solution onto Raw and Modified Waste Ash as Economical Alternative Bioadsorbent », *Journal of Chemistry*, vol. 2020, p. 1-11, juin 2020, doi: 10.1155/2020/8746035.
- [85] Md. T. Uddin, Md. A. Rahman, Md. Rukanuzzaman, et Md. A. Islam, « A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions », *Appl Water Sci*, vol. 7, n° 6, p. 2831-2842, oct. 2017, doi: 10.1007/s13201-017-0542-4.
- [86] S. Iftekhhar, D. L. Ramasamy, V. Srivastava, M. B. Asif, et M. Sillanpää, « Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review », *Chemosphere*, vol. 204, p. 413-430, août 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.053.
- [87] M. Sathishkumar, A. R. Binupriya, K. Vijayaraghavan, et S.-I. Yun, « Two and three-parameter isothermal modeling for liquid-phase sorption of Procion Blue H-B by inactive mycelial biomass of *Panus fulvus* », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, n° 4, p. 389-398, avr. 2007, doi: 10.1002/jctb.1682.
- [88] S. Karimi, M. Tavakkoli Yarak, et R. R. Karri, « A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 107, p. 535-553, juin 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.03.025.
- [89] A. E. Ofomaja et Y.-S. Ho, « Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia wood* sawdust », *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 13, p. 5411-5417, sept. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.018.
- [90] M. Bustard, G. McMullan, et A. P. McHale, « Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3 », *Bioprocess Engineering*, vol. 19, n° 6, p. 427-430, déc. 1998, doi: 10.1007/PL00009028.
- [91] F. Amalina, A. S. A. Razak, S. Krishnan, A. W. Zularisam, et M. Nasrullah, « Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent – A review », *Cleaner Waste Systems*, vol. 3, p. 100051, déc. 2022, doi: 10.1016/j.clwas.2022.100051.
- [92] B. Chen, D. Zhou, et L. Zhu, « Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 14, p. 5137-5143, juill. 2008, doi: 10.1021/es8002684.

- [93] X. Cao, L. Ma, B. Gao, et W. Harris, « Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 9, p. 3285-3291, mai 2009, doi: 10.1021/es803092k.
- [94] W. Zheng, M. Guo, T. Chow, D. N. Bennett, et N. Rajagopalan, « Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, n° 1-3, p. 121-126, sept. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.103.
- [95] M. Inyang, B. Gao, A. Zimmerman, M. Zhang, et H. Chen, « Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites », *Chemical Engineering Journal*, vol. 236, p. 39-46, janv. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.09.074.
- [96] Y. Qiu, Z. Zheng, Z. Zhou, et G. D. Sheng, « Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar », *Bioresource Technology*, vol. 100, n° 21, p. 5348-5351, nov. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.05.054.
- [97] R. Xu, S. Xiao, J. Yuan, et A. Zhao, « Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues », *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 22, p. 10293-10298, nov. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.08.089.
- [98] P. Zhang, H. Sun, L. Yu, et T. Sun, « Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 244-245, p. 217-224, janv. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.046.
- [99] M. Xie, W. Chen, Z. Xu, S. Zheng, et D. Zhu, « Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions », *Environmental Pollution*, vol. 186, p. 187-194, mars 2014, doi: 10.1016/j.envpol.2013.11.022.
- [100] Z. Chen, B. Chen, D. Zhou, et W. Chen, « Bbsolute Sorption and Thermodynamic Behavior of Organic Pollutants to Biomass-derived Biochars at Two Pyrolytic Temperatures », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 22, p. 12476-12483, nov. 2012, doi: 10.1021/es303351e.
- [101] Y. Han, A. A. Boateng, P. X. Qi, I. M. Lima, et J. Chang, « Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties », *Journal of Environmental Management*, vol. 118, p. 196-204, mars 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.01.001.

- [102] X. Zhu, Y. Liu, C. Zhou, G. Luo, S. Zhang, et J. Chen, « A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline », *Carbon*, vol. 77, p. 627-636, oct. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.05.067.
- [103] X. Tan *et al.*, « Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 125, p. 70-85, avr. 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.

*Chapitre III. Elimination du colorant carmin
d'indigo par adsorption sur un biochar
issu des noyaux de jujube*

III.1. Introduction

Ce chapitre de cette thèse se penche sur la problématique des colorants organiques, avec un accent particulier sur carmin d'indigo (CI). Ce colorant synthétique, malgré son utilisation répandue dans diverses industries, pose des défis significatifs en matière de décontamination. Les méthodes traditionnelles de traitement des effluents ne sont souvent pas suffisantes pour éliminer complètement ces colorants hautement toxiques et non biodégradables. L'adsorption, en raison de sa simplicité et de son faible coût, se révèle être une option attrayante. Dans ce contexte, l'utilisation de biochar dérivé de déchets des noyaux de jujube comme biosorbants. Ce matériau offre des propriétés adsorbantes prometteuses en raison de sa grande surface spécifique. Cette étude cherche à employer un adsorbant efficace et économique pour éliminer le colorant carmin d'indigo de l'eau, en évaluant les propriétés structurales et texturales du biochar de ZJ et en optimisant les conditions d'adsorption.

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. Matériels

III.2.1.1. Précurseur (Les noyaux de jujube)

Le jujubier, aussi connu sous le nom de datte chinoise (*Ziziphus jujuba*), a été introduit en Méditerranée (dans le nord de l'Afrique) en provenance de Chine il y a environ 2000 ans avant Jésus-Christ. Ce fruit est ovale ou rond, de couleur jaune qui vire au rouge brique à maturité. Sa peau fine et comestible renferme une chair blanche translucide douce et parfumée. Les fruits sont récoltés en septembre ou octobre, lorsqu'ils ont une belle couleur rouge. On peut les consommer frais, en confiture ou confits, un peu comme des dattes.

Le jujubier est un fruit très nutritif, riche en vitamine C et A, en fer et en calcium, ainsi qu'en flavonoïdes et en alcaloïdes. Ses propriétés médicinales sont multiples, notamment sa capacité à accélérer le processus de guérison, à renforcer le système immunitaire pour prévenir de futures agressions, à avoir un effet calmant sur le système nerveux humain, à soulager l'anxiété et le stress grâce à certains composés, à protéger contre les blessures au foie et à jouer un rôle fondamental dans la prévention du cancer. L'extrait de ce fruit est également utilisé pour traiter la rougeur de la peau, les coups de soleil et la peau sèche, qui peuvent avoir diverses causes.

Chapitre III. Elimination du colorant carmin d'indigo par adsorption sur un biochar issu des noyaux de jujube

Le noyau du jujube est également utilisé pour produire une huile essentielle qui entre dans la composition de produits agroalimentaires, cosmétiques (hydratantes) et pharmaceutiques. En effet, l'huile extraite des graines de jujube pourrait accélérer le développement de nouveaux médicaments pour traiter diverses maladies inflammatoires[1, 2].



Figure III.1 : Fruits de jujube « Ziziphus jujuba ».

III.2.1.2. Colorant étudié

Le colorant carmin d'indigo (CI) est un colorant anionique bleu acide 74 appartenant à la classe chimique des indigoïdes. Sa structure chimique est illustrée sur la figure III.2 malgré son utilisation répandue dans divers produits tels que les confiseries, les limonades, les glaces, les produits pharmaceutiques, cosmétiques et textiles, le carmin d'indigo est fortement toxique. Il peut causer des irritations des yeux et de la peau, et des dommages permanents à la cornée et à la conjonctive. En outre, sa consommation peut être fatale en raison de son potentiel cancérigène[3, 4]. Les caractéristiques du colorant carmin d'indigo sont indiquées dans le tableau III.1.

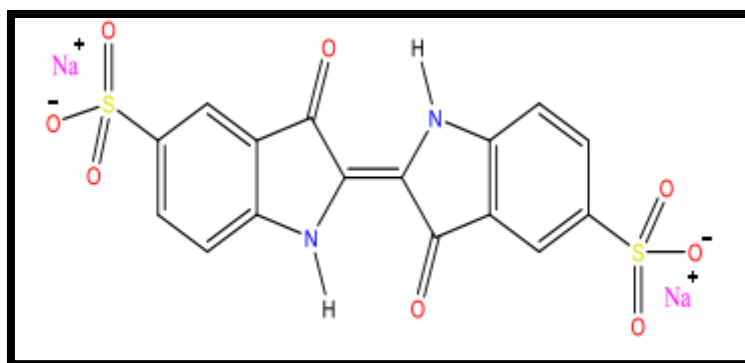


Figure III.2 : Structure de carmin d'indigo.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques de colorant étudié.

Nom Usuel	Formule chimique	Nom IUPAC	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	λ_{\max} (nm)
Carmin d'indigo	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	3,3'-dioxo-2,2'-bis indolyden-5,5'-disulfonic acid disodium salt	466,36	610

III.2.2. Préparation de biochar

Dans cette étude, nous avons utilisé les noyaux de jujube (ZJ), l'un des déchets agricoles méditerranéens les plus abondants. Le ZJ a été collecté dans la région de Skikda en Algérie, puis lavé avec de l'eau distillée et séché à l'air pendant plusieurs jours. L'échantillon séché a été broyé et tamisé pour obtenir une taille de particule réduite (0,5-1mm) avant d'être utilisé pour la préparation d'échantillons de biochar.

La préparation du biochar de carbone à partir du ZJ brut a été réalisée par un processus de pyrolyse dans un four tubulaire en acier « IBERFLUID Instruments, modèle FK 1000 » équipé d'un réacteur tubulaire horizontal (Figure III.3). La biomasse est placée dans des récipients de 50 ml dans la zone à température contrôlée au centre du réacteur. L'atmosphère de pyrolyse était ajustée à l'aide de régulateurs de débit massique « Bronkhorst », situés sur un panneau à l'entrée du réacteur.

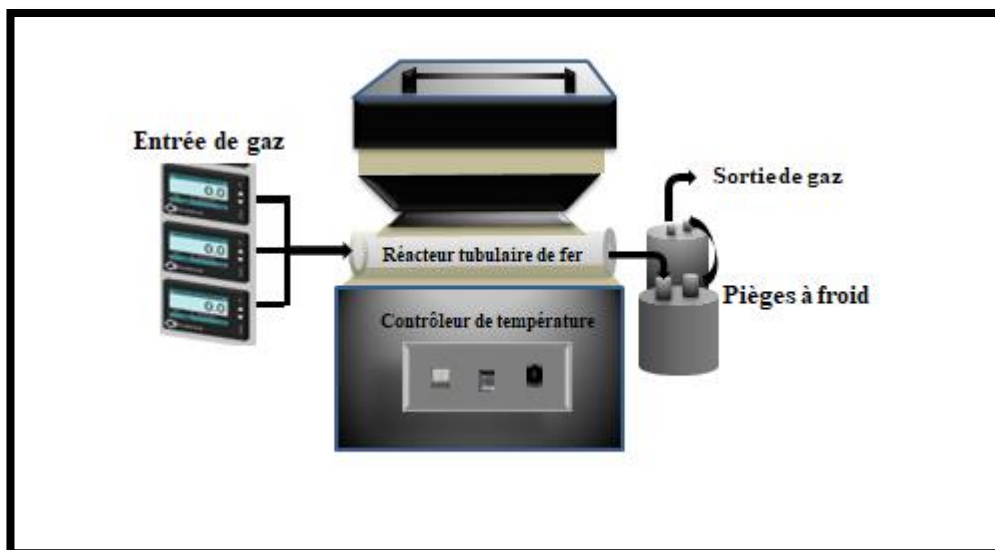


Figure III.3 : Schéma représentatif de l'équipement de pyrolyse.

La pyrolyse a été réalisée à une vitesse de chauffage de 5 °C/min, un débit d'azote de 100 cm³/min et une température maximale de 700 °C pendant 1 heure. Le biochar obtenu a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchés à 100 °C pendant 24 heures. L'échantillon de biochar a été étiqueté (**JB**) pour être utilisé pour les tests d'adsorption de carmin d'indigo.

III.2.3. Techniques de caractérisation

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser le biochar (**JB**), notamment la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer l'organisation et la structure (cristalline ou amorphe) des matériaux, la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (MEB-EDX) pour obtenir des informations sur la topographie et la distribution des particules minérales à la surface. La spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour identifier et quantifier les groupes oxygénés à la surface de matériaux carbonés, la spectroscopie Raman pour obtenir des informations semi-quantitatives sur les proportions de structures ordonnées et désordonnées formant la matrice carbonée des matériaux. Ainsi que l'analyse BET pour connaître la surface spécifique et les propriétés de porosité des matériaux préparés. Ces techniques et leurs principes de fonctionnement sont décrits comme suit :

III.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

Dans ce cas, le faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon pour créer l'image. Les électrons interagissent avec l'échantillon, générant différents signaux de rayons X utilisés pour obtenir des informations sur la topographie et la composition de la surface.

L'interaction échantillon-électron peut être divisée en deux catégories : élastique et inélastique. Dans l'interaction élastique, l'électron est dévié par les noyaux atomiques de l'échantillon ou par d'autres électrons de coquille avec une énergie similaire. L'énergie perdue lors de cette interaction est pratiquement nulle, mais une modification de la direction est produite et ces électrons sont appelés électrons rétrodiffusés (ERD). Dans l'interaction inélastique, au contraire, une perte d'énergie est observée et son montant dépend des électrons des échantillons, de leur excitation (individuelle ou collective) et de l'énergie de liaison électronique. Cela se traduit par l'excitation des électrons de l'échantillon, générant des électrons secondaires (ES), qui sont utilisés pour imager ou analyser l'échantillon.

En tant que technique complémentaire, la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) est souvent utilisée et fournit des informations sur la composition chimique des échantillons en utilisant leurs rayons X caractéristiques produits après interaction avec le faisceau d'électrons.

Des micrographies MEB et une analyse élémentaire EDX ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage Hitachi S4800 MEB-FEG à haute résolution (5 nm) équipé de détecteurs ES et ERD et d'un analyseur EDX Bruker X Flash Detector 4010 avec une résolution de 133 eV dans la ligne Mn $K\alpha$. Les conditions de fonctionnement ont été variées pour chaque expérience.

III.2.3.2. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

L'analyse par DRX est une technique de caractérisation rapide et non destructive largement utilisée pour déterminer la structure cristalline et la composition des phases. Dans le cas des matériaux carbonés, elle permet d'évaluer le degré de graphitisation du solide, sur la base des différents paramètres de structure du carbone. Cette technique est basée sur la diffusion Rayleigh (cohérente et élastique) des rayons X par les atomes qui composent les plans cristallographiques. Les ondes diffractées sont le résultat de l'interférence constructive (les ondes diffusées déviées sans perte d'énergie) et destructive (les ondes diffusées déviées

avec une perte d'énergie) des ondes diffusées de chaque atome présent dans le plan. Comme la position et les propriétés des atomes influencent la diffusion, chaque solide diffracte en fonction de sa structure et de sa composition.

Lorsqu'un faisceau incident de rayons X interagit avec un solide cristallin, les atomes de surface diffusent une partie du rayonnement. La fraction non diffusée pénètre dans la deuxième couche d'atomes où, là encore, une diffusion partielle a lieu (Figure III.4). L'angle de diffusion a pu être corrélé à la distance entre les plans dans l'échantillon cristallin au moyen de la loi de Bragg (II.1)

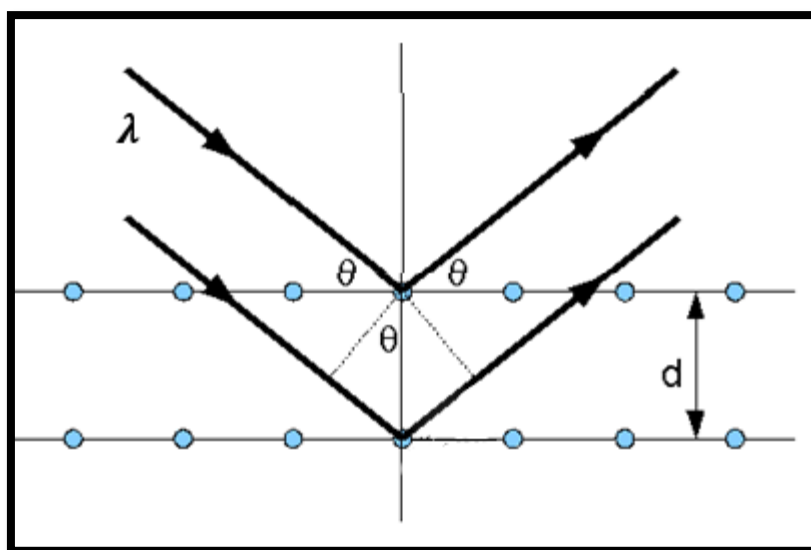


Figure III.4 : Phénomènes de diffraction. Base de la loi de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (III.1)$$

Où n est l'ordre de réflexion, λ la longueur d'onde du rayonnement incident, d_{hkl} est la distance entre les plans de diffraction et θ est l'angle formé entre les rayons X incidents et réfléchis.

Le paramètre d est caractéristique de chaque système cristallin, et permet d'identifier toutes les phases cristallines présentes dans l'échantillon.

Les diagrammes DRX sont réalisés à température ambiante par un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro en utilisant du Cu K α (40 mA, 45 Kv, $\lambda=1.541 \text{ \AA}$) comme source de rayonnement dans un domaine 2θ entre 10 et 90°, en utilisant un pas de 0.05° et un temps de pas de 300 s.

Dans ce travail, pour chaque modèle de diffraction, la détermination de la structure a été effectuée par comparaison avec la base de données PDF2 ICDD2000 (Powder Diffraction File 2 International Center for Diffraction Data, 2000).

III.2.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le principe de base de la spectrométrie infrarouge (IR) repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec le matériau à différentes fréquences. Dans le spectre général du rayonnement électromagnétique, le champ du rayonnement IR est compris entre 12800 et 10 cm^{-1} qui se décompose en trois parties : IR proche, moyen et lointain. Nous nous intéressons particulièrement à la région de l'infrarouge moyen (IRM) qui correspond à la gamme de nombres d'onde [4000 - 400 cm^{-1}]. Lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement IR, elle peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. En conséquence, elle est excitée (énergie vibratoire et rotationnelle) qui se modifie avec une augmentation de ses amplitudes. L'énergie du rayonnement IR incident est diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée est caractéristique de chaque liaison chimique de l'échantillon analysé.

Le système utilisé était un spectromètre Shimadzu IRTF 8400 équipé d'un détecteur DTGS standard à infrarouge moyen, en utilisant la technique des pastilles de KBr. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} .

III.2.3.4. Spectroscopie Raman

Raman est basé sur la diffusion inélastique de la lumière dans une substance, où la lumière incidente transfère de l'énergie aux vibrations moléculaires. En général, un faisceau laser monochromatique illumine l'échantillon et interagit avec ses composants, produisant une lumière diffusée dans toutes les directions. Une grande partie de ce rayonnement diffusé a une fréquence similaire à celle du rayonnement incident, il s'agit de la diffusion de Rayleigh. Une petite fraction seulement, a une fréquence différente et constitue la diffusion Raman. Dans le cas où la fréquence du rayonnement incident est plus élevée, les lignes de Stokes apparaissent dans le spectre Raman, tandis que si cette fréquence est plus faible, des lignes anti-Stokes apparaissent. Le rayonnement diffusé est généralement mesuré à angle droit par rapport au rayonnement incident.

Les spectres Raman des échantillons ont été pris sur un microscope Raman confocal Horiba Jovin Yvon LabRam HR800 dispersif avec un laser vert ($\lambda = 532.14 \text{ nm}$), travaillant à

une puissance de 5 mV et utilisant un réseau de 600 rainures/mm. Le microscope utilisait un objectif 50x avec un sténopé confocal de 1000 μm .

III.2.3.5. Méthode de BET

L'évaluation des propriétés texturales est considérée comme une exigence importante dans la caractérisation des biochars car les voies de réaction et le transport moléculaire sont influencés par la structure et la distribution des pores des matériaux poreux.

Le contact du solide avec le gaz d'azote à 77 K provoque une attraction des molécules de gaz avec la surface du solide par des forces de van der Waals, un processus connu sous le nom de physisorption. Il est thermodynamiquement réversible dans des conditions isothermes, et ce processus se distingue de la chimisorption par sa faible énergie d'interaction. Le nombre de molécules physisorption dépendra de la pression relative P/P_0 (le rapport entre la pression absolue du gaz et la pression de saturation) de l'équilibre du gaz d'azote. La quantité de gaz à un endroit spécifique de la surface dépendra, d'autre part, des propriétés énergétiques locales de la surface et de sa géométrie.

Il existe différentes méthodes pour extraire des informations des isothermes d'adsorption-désorption. La méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) est celle utilisée pour déterminer la surface spécifique totale. La méthode BET a incorporé le concept d'adsorption en couche multimoléculaire à l'isotherme de Langmuir et les forces actives dans la condensation des gaz sont également responsables de l'énergie de liaison dans l'absorption multimoléculaire. La forme des isothermes d'adsorption-désorption obtenues peut être classé en six types d'isothermes (classification IUPAC), en fonction de la taille des pores et de la sorption des gaz : microporeux type I ($\emptyset \leq 2\text{nm}$), mésoporeux types IV et V ($2 < \emptyset \leq 50\text{ nm}$) et non poreux ou macroporeux types II, III et VI ($\emptyset > 50\text{ nm}$). Les propriétés texturales des échantillons ont été déterminées dans un équipement Micromeritics TRISTAR II. Avant la mesure, les échantillons ont été dégazés pendant 12 heures à différentes températures.

La méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a été utilisée pour déterminer la distribution de la taille des pores. Elle est basée sur un modèle de pore cylindrique et la libération des pores par une réduction progressive de la pression relative et l'évacuation de l'adsorbat.

Les mesures des propriétés texturales de l'adsorbant de biochar JB sont effectuées par des tests d'adsorption-désorption d'azote liquide à une température de 77 K à l'aide de

l'équipement Micromeritics ASAP 2010 (Micromeritics, Inc., États-Unis). Préalablement, l'échantillon est dégazé à 350°C pendant 12 heures sous vide.

Tous ces tests de caractérisation ont été réalisés au Centro Mixto CSIC/Université de Séville, Espagne.

III.2.3.6. pH de Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})

Le pH de point de charge Zéro (pH_{pcz}) est défini comme le pH à la surface du biochar où il y a absence de charge positive ou négative. la méthode de la dérive[5] a été pour déterminer le pH_{PCZ} . Pour cela, 50 mL d'une solution de NaCl (0.01 M) ont été placés dans des flacons à bouchons, et le pH a été ajusté de 2 à 10. Ensuite, 0.025 g de biochar ont été ajoutés à chaque solution de NaCl. Après 24 heures d'agitation, le pH_{final} a été mesuré et tracé en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection de la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ est le pH_{PCZ} du biochar.

III.2.3.7. Analyse de colorant organique par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode physique non destructive basée sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique. Cette technique utilise la longueur d'onde du rayonnement (λ en nm) pour caractériser les molécules, déterminer les concentrations d'espèces chimiques en solution (par exemple, les colorants), et suivre des réactions cinétiques. Lorsqu'un rayonnement polychromatique pénètre dans une solution, celle-ci peut absorber l'intensité du rayonnement à certaines longueurs d'onde. Cette phénomène est dû à l'absorption du rayonnement par la solution, qui résulte de la transition électronique entre les orbitales moléculaires des espèces présentes dans la solution[6]. La détermination de la concentration du colorant CI est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine du visible en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Principe de la loi de Beer –Lambert

Cette méthode repose sur le principe suivant : si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C , contenue dans une cuve de face parallèle d'une longueur (l) déterminée (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu (Figure III.6) [7].

La figure III.5 montre l'absorbance et la transmittance du rayonnement électromagnétique.

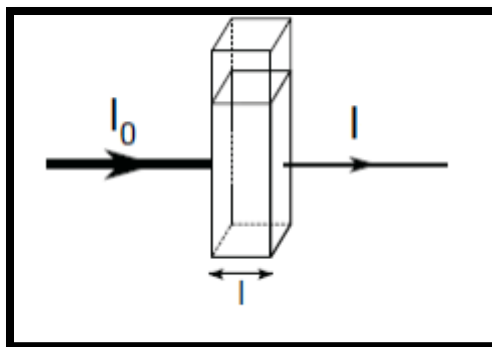


Figure III.5 : Représentation d'une cellule traversée par un faisceau incident d'intensité I_0 , et un faisceau d'intensité I est transmis.

La loi de Beer-Lambert permet de définir deux grandeurs :

$$I/I_0 = \exp(-Kc) \quad (III.2)$$

Transmittance T (exprimée en %) :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (III.3)$$

Absorbance A :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (III.4)$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau émergent de la solution ;

K : coefficient molaire d'absorption ;

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm) ;

C : concentration de la solution à analyser ;

ε : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm) ;

L'absorbance varie en fonction de la longueur d'onde de la lumière, atteignant un maximum à une certaine longueur d'onde où la sensibilité est maximale.

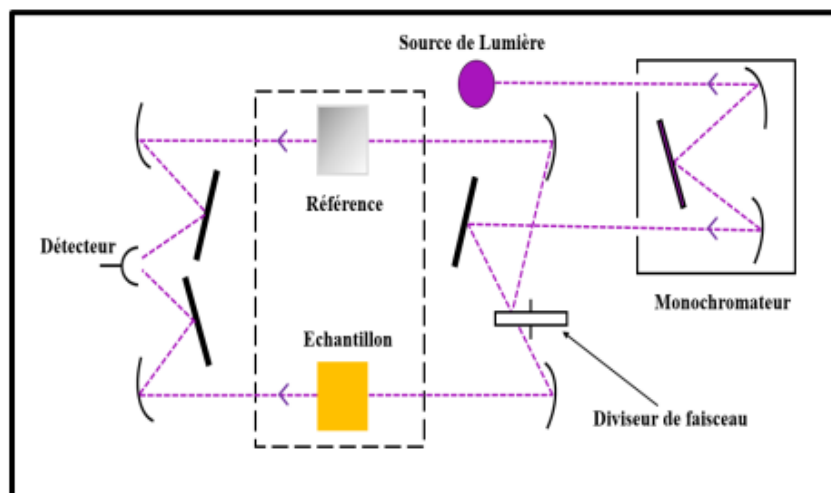


Figure III.6 : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-visible[8].

Les mesures UV-Vis ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible (Analytik Jena, Allemagne), qui permet un balayage automatique entre 400-800 nm pour obtenir les longueurs d'ondes maximales. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique ont été utilisées lors du dosage des échantillons.

III.2.4. Application de l'adsorption

Les paramètres influençant l'adsorption de colorant ont été étudiés parmi lesquels le temps de contact, la dose d'adsorbant, la température, la concentration initiale de colorant et le pH initial.

III.2.4.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, des flacons Erlenmeyer contenant 500 ml de solutions de CI (5 mg.L^{-1}), 0,045 g d'adsorbant ont été ajoutés à température ambiante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). Les mélanges ont été agités dans un agitateur rotatif à 300 rpm pendant des temps allant de 5 à 400 min, et les échantillons sont prélevés à des intervalles réguliers et centrifugés à (5 000 rpm). La teneur en CI du liquide surnageant est déterminée et analysée par un spectrophotomètre UV visible (Analytik Jena, Allemagne) à une longueur d'onde maximale de 610 nm.

III.2.4.2. Effet de la dose d'adsorbant

La quantité du biochar est un facteur crucial qui influence l'efficacité de l'adsorption et qui peut être utilisé pour estimer le coût du traitement par unité de solution traitée. Afin de déterminer la quantité optimale d'adsorbant, des volumes de 500 ml de solutions de colorant

de concentrations connues ont été mélangés et agités avec des quantités croissantes de biochar (10,15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70 et 100 mg) pour une durée prédéterminée. Les échantillons ont ensuite été centrifugés et la concentration en colorant du surnageant a été déterminée.

III.2.4.3. Effet de la température

De nombreuses études ont été menées pour évaluer l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques [10,11]. Ces études ont démontré que la relation entre la température et l'adsorption dépend principalement de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat. Il est important de noter que la température est un paramètre clé qui peut influencer à la fois la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption. En effet, l'énergie d'activation et la chaleur d'adsorption sont deux paramètres thermodynamiques qui peuvent varier avec la température et affecter le comportement d'adsorption. Par conséquent, il est crucial de prendre en compte l'effet de la température dans l'étude des processus d'adsorption.

En général, la sorption s'accompagne toujours d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) soit endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le critère principal permettant de différencier la chimisorption de la physisorption.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption de composés organiques par les adsorbants, des flacons contenant 500 mL de solution de concentration connue à étudier, à laquelle une masse d'adsorbant est ajoutée, sont placés dans un bain marie équipé d'un thermostat permettant de contrôler la température (20, 40 et 60°C). Le mélange est ensuite agité pendant une durée prédéterminée, centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

III.2.4.4. La concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale de colorant sur le phénomène d'adsorption a été étudié en faisant varier les concentrations initiales de CI (de 1 à 20 mg.L⁻¹) à température ambiante (20±1 °C). 0,045 g d'adsorbant ont été ajoutés dans les flacons Erlenmeyer contenant (500 ml) des solutions préparées à différentes concentrations. Le mélange a été agité pendant une durée prédéterminée, centrifugé, puis analysé par spectrophotométrie.

III.2.4.5. Effet du pH et la force ionique

L'effet du pH est un paramètre crucial dans le traitement des eaux usées par adsorption, car il peut influencer à la fois l'ionisation des groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant et la structure chimique de la solution.

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption des colorants par un adsorbant à base de biochar préparé à partir de noyaux de jujube, des béchers contenant 500 mL de solution de colorant de concentration connue ont été préparés. Les valeurs de pH ont été ajustées de manière séquentielle de 2 à 12 en utilisant de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique (concentration de 0,1 N). Une masse optimale d'adsorbant a été ajoutée à chaque bécher. Le mélange a été agité pendant une durée prédéterminée, centrifugé, puis analysé par spectrophotométrie.

La présence d'électrolytes dans une solution peut influencer la force des interactions adsorbant-adsorbant [11], c'est pourquoi l'effet de la concentration en sel monovalent NaCl sur l'adsorption du colorant IC a été étudié.

III.2.5. Modélisation des résultats de l'adsorption

La cinétique et l'isotherme d'adsorption ont été réalisées pour déterminer respectivement le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption et la capacité maximale d'adsorption des biochars.

III.2.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption pour l'élimination des polluants organique des solutions aqueuses est importante, car elle fournit des informations sur les voies de réaction et le mécanisme des processus d'adsorption. La cinétique d'adsorption est normalement utilisée pour décrire le taux d'adsorption des polluants adsorbés par les adsorbants à différents temps de contact. Par conséquent, il est important de connaître le taux cinétique pour l'élimination des polluants des solutions aqueuses jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint. En général, quatre types de modèles cinétiques : le pseudo-premier ordre (PFO), le pseudo-second ordre (PSO), Elovich et la diffusion intra-particulaire sont habituellement utilisés pour expliquer les données expérimentales.

Pour étudier les cinétiques d'adsorption de colorant CI à une température donnée T, une solution de 500 ml contenant un colorant à concentration connue est mis en contact, à

$t = 0$, avec 0,045 g d'adsorbant étudié. Un agitateur magnétique est utilisé pour garantir un bon contact et une grande homogénéisation de la solution. Pour déterminer la concentration instantanée du colorant en fonction du temps, l'échantillon est centrifugé à 5000 tr/min, puis le surnageant est immédiatement dosé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde maximale de 610 nm.

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert. Nous pouvons ainsi déterminer la quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant grâce à la relation suivante [16, 17] :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad (III.5)$$

Où :

q_t : la quantité fixée de colorant en mg/g ;

C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du colorant en mg/L ;

V : le volume de la solution en L ;

m : la masse de l'adsorbant utilisé en g.

III.2.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une variation de la quantité adsorbée q_e (mg.g^{-1}) sur un solide en fonction de la concentration de C_e (mg.L^{-1}), c'est-à-dire de l'interaction adsorbat/adsorbant. Le modèle isotherme a été obtenu en faisant varier les concentrations initiales de CI (de 1 à 20 mg.L^{-1}) à température ambiante. Dans cette étude, l'équilibre d'adsorption est analysé par l'application des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin qui sont couramment utilisés. La quantité de colorant CI adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) par l'adsorbant est déterminée de la manière suivante[14]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (III.6)$$

Où :

q_e : la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

C_e : Concentration d'équilibre du colorant en solution (mg/L).

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Analyse et caractérisation du biochar JB

III.3.1.1. Structure morphologique par MEB/EDX

L'impact de la pyrolyse sur la structure de surface du biochar préparé a été étudié par MEB/EDX. La région lumineuse dans les images correspond aux minéraux des impuretés de cendres présentes dans le matériau de carbone final. Les images de l'échantillon JB (Figure III.9) révèlent la présence de fragments sur sa structure de surface, avec des agrégats séparés et une variation importante de la taille des pores à proximité.

L'analyse de la composition élémentaire du JB par EDX (Figure III.7 et Tableau III.2) révèle une teneur en carbone (87,17 % en poids) et une quantité limitée d'oxygène (6,98 % en poids). Différents minéraux ainsi que le chlore proviennent de sources naturelles. La libération de matière inorganique présentant une teneur plus élevée en oxygène peut améliorer les propriétés de polarité et d'hydrophile du biochar [15], tout en favorisant une surface poreuse davantage accessible.

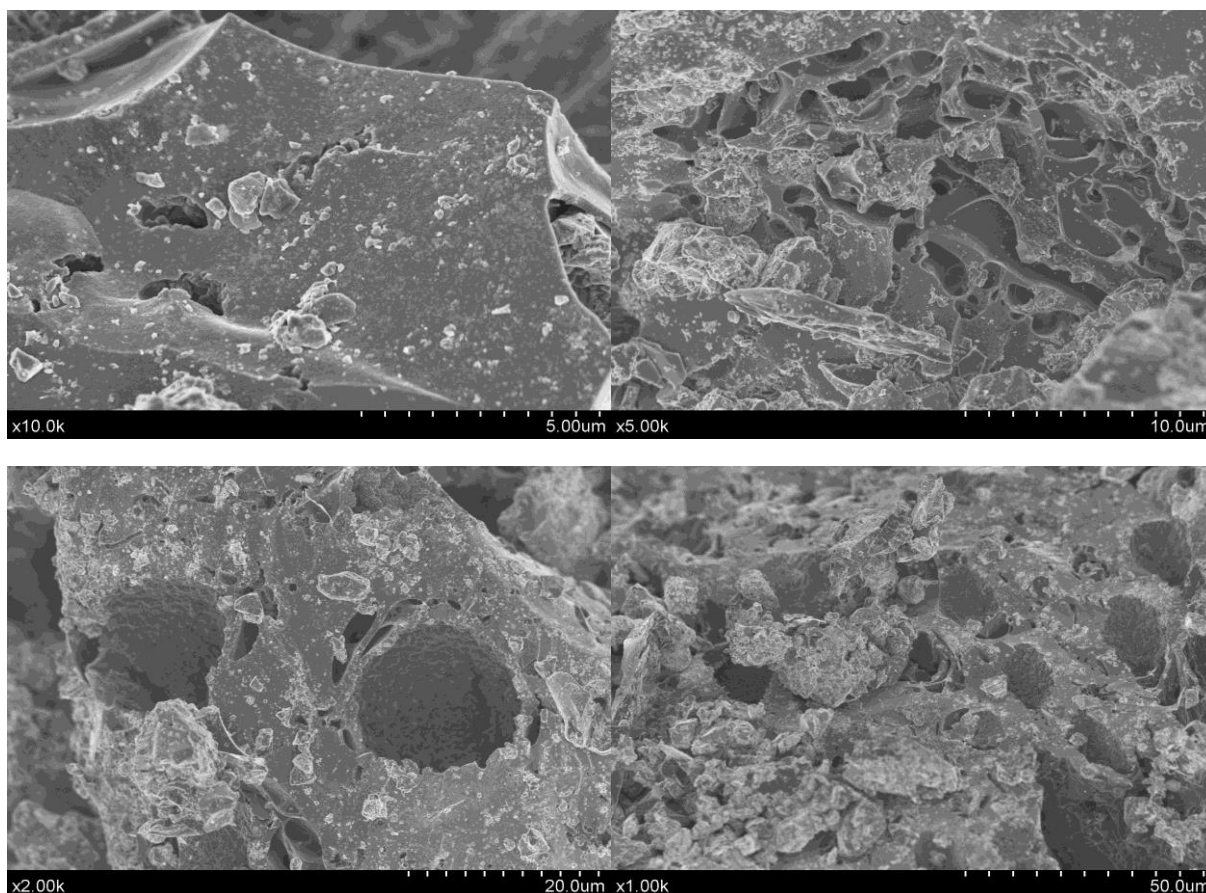


Figure III.7 : Images du biochar JB obtenues par microscopie électronique à balayage.

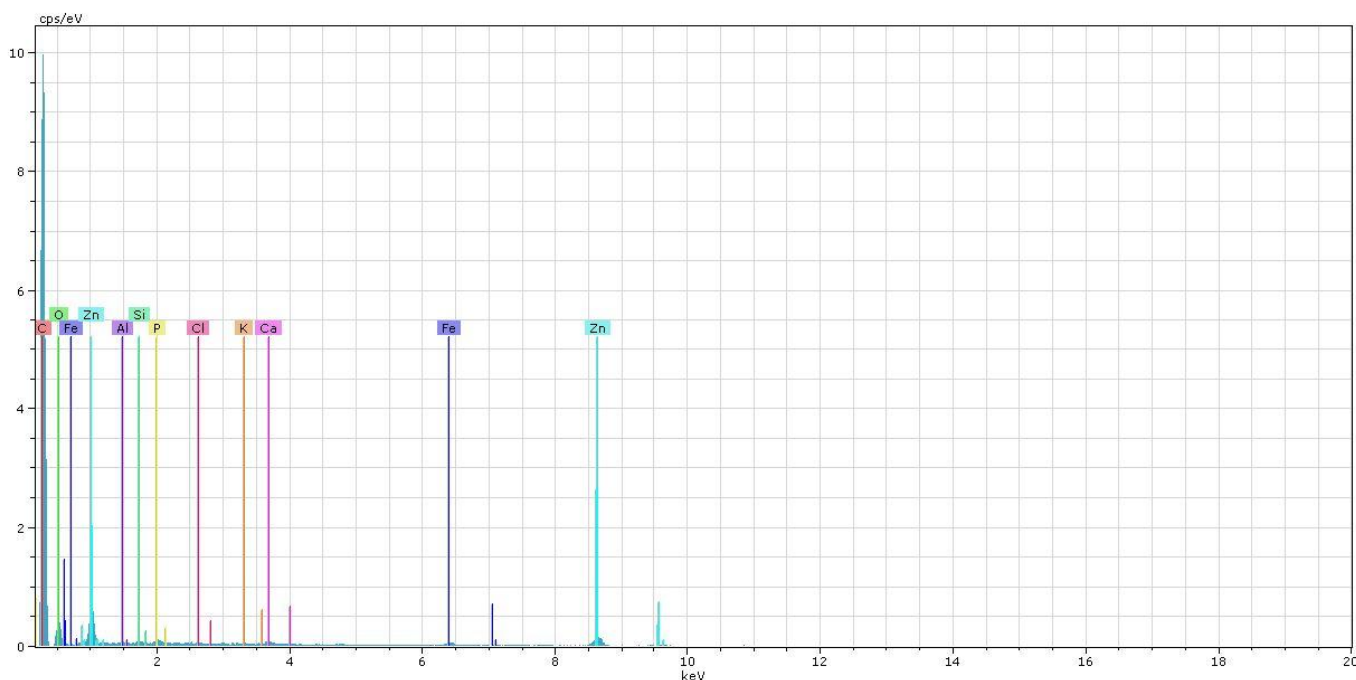


Figure III.8 : Spectre EDX du Biochar JB.

Tableau III.2 : Composition des éléments du biochar JB préparé, analysée par microscopie électronique à balayage et spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X.

Eléments	C	O	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Fe
JB (Wt%)	87.17	6.98	0.09	0.06	0.29	2.23	0.13	1.76	1.3

III.3.1.2. Caractérisation DRX

Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) des différentes phases cristallines présentes dans l'adsorbant JB sont représentés dans la Figure III.9.

Dans le cas des matériaux carbonés amorphes, on observe généralement deux pics caractéristiques aux angles 2θ de 20° - 25° (plan 002) et 40° - 45° (plan 100). Ces plans correspondent respectivement au carbone amorphe et au carbone graphitique. De plus, les pics autour de 80° 2θ du plan (110) correspondent à la structure de l'état turbostratique du carbone. Les pics nets observés correspondent à différentes phases cristallines minérales présentes dans le biochar de carbone, ainsi qu'au carbonate de calcium CaCO_3 (rhomboédrique, ICDD 00-0050586) et à l'oxyde de silicium SiO_2 (hexagonal, ICDD 00-0461045), comme indiqué dans les diagrammes X'Pert HighScore en comparaison avec la base de données PDF2 ICDD2000 (Powder Diffraction File 2 International Center for Diffraction Data, 2000).

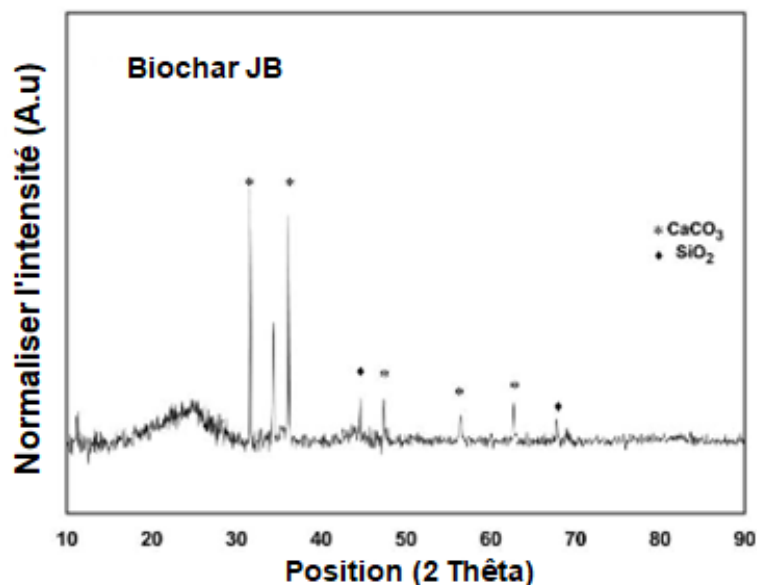


Figure III.9 : Diagrammes de diffraction des rayons X du biochar JB.

Les paramètres des cristallites de carbone ont été calculés et sont répertoriés dans le tableau III.3 Le nombre moyen de cristallites de carbone dans le biochar JB est compris entre 4 et 5. L'espacement interplanaire d_{002} est considérablement supérieur à 0,35 (typique pour une cristallite de graphite), ce qui confirme que l'échantillon est loin d'être graphitisé et qu'il présente une structure désordonnée [11].

La taille des cristallites d'agrégats graphitiques individuels est faible, tandis que la taille latérale de la cristallite L_a est très élevée.

Tableau III.3 : Paramètres structurels calculés à partir de la diffraction des rayons X et de la méthode Raman.

Échantillon	L_c (nm)	L_a (nm)	N	d_{002} (nm)	Taille de cristallite (nm)
JB	1.25	105.84	4.4	0.36	1.32

II.3.1.3. Caractérisation IRTF

Les groupes fonctionnels analysés par les spectres IRTF sont présentés dans la Figure III.10 L'interprétation possible du spectre peut être faite comme suit :

Chapitre III. Elimination du colorant carmin d'indigo par adsorption sur un biochar issu des noyaux de jujube

- La bande d'absorption large, ayant une absorbance supérieure à 3100 cm^{-1} avec un pic maximal autour de 3444 cm^{-1} , est caractéristique de l'étirement O-H de l'eau adsorbée et des groupes carboxyle du phénol [16].
- Les bandes observées autour de 3027 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement des liaisons -CH dans les structures aromatiques [17].
- Les bandes centrées autour de $2923/2832\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la flexion asymétrique/symétrique du C-H dans la structure aliphatique, respectivement.
- Les bandes à 2356 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration (C=C) dans les groupes alcynes [18].
- Les bandes à 1664 et 1528 cm^{-1} sont associées à l'étirement C=C dans les structures aromatiques de la partie ZJ de la lignine de carbone.
- Les bandes à 1137 et 1020 cm^{-1} correspondent à l'étirement C-O-C dans les anneaux aromatiques [19].
- Les bandes à 896 et 681 cm^{-1} correspondent à la vibration de flexion hors plan des C-H aromatiques [20].

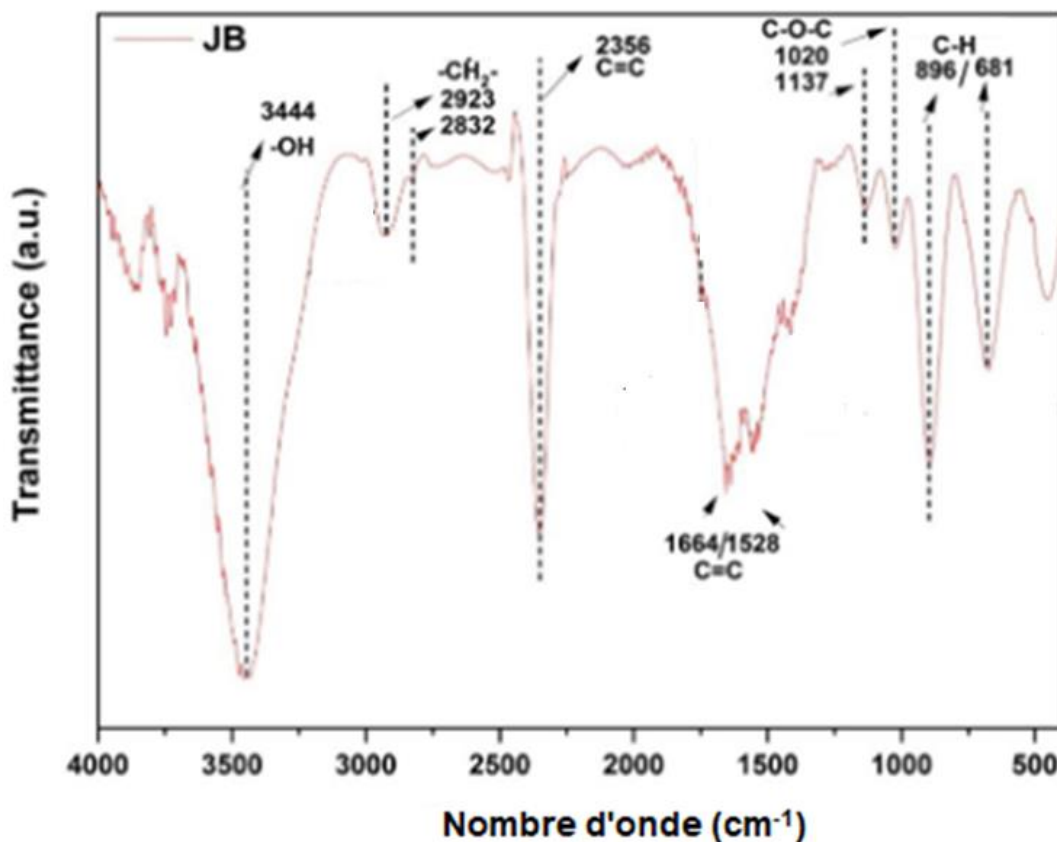


Figure III.10 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier pour le biochar JB.

III.3.1.4. Caractérisation Raman

La spectroscopie Raman est couramment utilisée pour caractériser les défauts structuraux des matériaux à base de carbone. Les spectres obtenus présentent généralement deux pics distincts, comme illustré dans la Figure III.11 La bande D (à 1340 cm^{-1}) et la bande G (à 1600 cm^{-1}) sont supposés correspondre, respectivement, aux défauts dans la structure du graphite et aux couches graphitiques présentes dans le biochar [21].

L'intensité élevée de la bande G témoigne, de manière cohérente avec l'analyse IRTF, d'une forte hybridation sp^2 , tandis que l'apparition de la bande D dans le spectre Raman est associée à l'existence d'hybridations sp^3 et au degré de défauts [22].

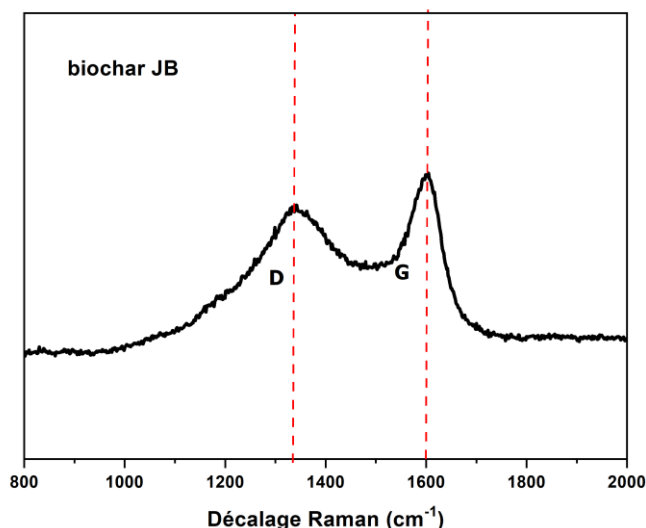


Figure III.11 : Spectres Raman pour le biochar JB.

III.3.1.5. Caractérisation BET

L'analyse des propriétés de texture du biochar JB à l'aide des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 est présentée dans la Figure III.12. Les courbes d'adsorption-désorption suivent le modèle de Langmuir, caractéristique du type I, ce qui indique la présence de structures microporeuses [23].

La surface spécifique a été calculée à l'aide de l'équation BET, tandis que la taille et la distribution des pores ont été déterminées à l'aide de la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) en se basant sur la courbe de désorption.

Chapitre III. Elimination du colorant carmin d'indigo par adsorption sur un biochar issu des noyaux de jujube

Les paramètres de texture calculés, récapitulés dans le tableau III.4, révèlent des valeurs élevées pour notre biochar JB. La surface BET s'élève à 368,6 m²/g. En fait, une surface mésoporeuse s'est développée, avec une accessibilité limitée aux surfaces microporeuses. De plus, le diamètre moyen des pores calculé selon la méthode BJH est de 3,0 nm. Il est intéressant de souligner que l'augmentation de la surface spécifique et la présence d'une structure davantage mésoporeuse indiquent une plus grande exposition des sites actifs, ce qui est bénéfiques pour une capacité d'adsorption accrue [24].

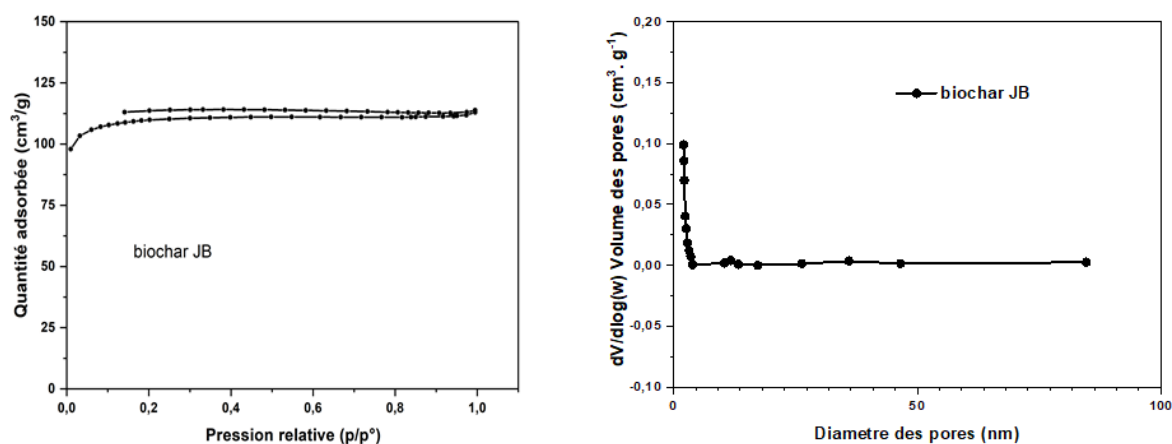


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ (BET) et distribution de la taille des pores pour le biochar JB.

Tableau III.4 : Paramètres texturaux calculés du biochar JB.

Biochar	JB
Surface de Brunauer–Emmett–Teller (m ² /g)	368.6
Volume des pores Barrett-Joyner-Halenda (cm ³ /g)	0.013
Diamètre des pores (nm)	3.0
Surface mésoporeuse (m ² /g)	325
Surface microporeuse (m ² /g)	0.123

III.3.1.6. pH de point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH du point de charge zéro (pH_{pzc}) correspond au pH où la surface d'un matériau présente une charge neutre, avec un nombre égal d'espèces chargées positivement et

négativement. Le pH_{pzc} d'un matériau dépend de sa composition chimique et des groupes fonctionnels présents à sa surface. Le résultat de la détermination du pH_{pzc} du biochar JB est présenté dans la Figure III.13 D'après celle-ci, la valeur du pH_{pzc} est d'environ 8,26. Par conséquent, la surface du biochar JB est chargée négativement pour un pH supérieur à cette valeur, et positivement pour un pH inférieur. Cette valeur de pH_{pzc} obtenue pour le biochar JB est en accord avec celles rapportées dans la littérature pour d'autres biochars [15,16].

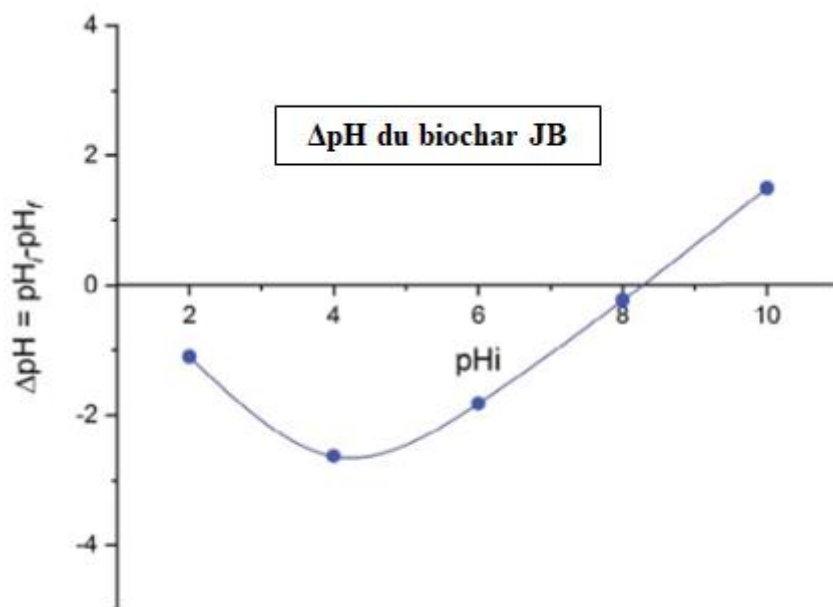


Figure III.13 : Détermination du pH_{pzc} par la méthode de la dérive.

III.3.2. Application de l'adsorption

III.3.2.1. Effet du temps de contact

La Figure III.14 présente les résultats de l'adsorption dynamique du colorant CI sur le biochar JB. Au départ, l'adsorption a connu une augmentation rapide jusqu'à atteindre un état d'équilibre après environ 300 minutes. La vitesse initiale d'adsorption du colorant CI est vraisemblablement due à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs pour l'adsorption, tandis que la diminution ultérieure peut être attribuée à la saturation des sites d'adsorption et à l'atteinte de l'équilibre [27].

Dans l'application pratique de ce procédé, un phénomène d'adsorption plus rapide est avantageux, car un temps de contact plus court permet de réduire la taille de l'équipement de contact, ce qui a un impact direct sur les coûts d'exploitation et la capacité du procédé [28].

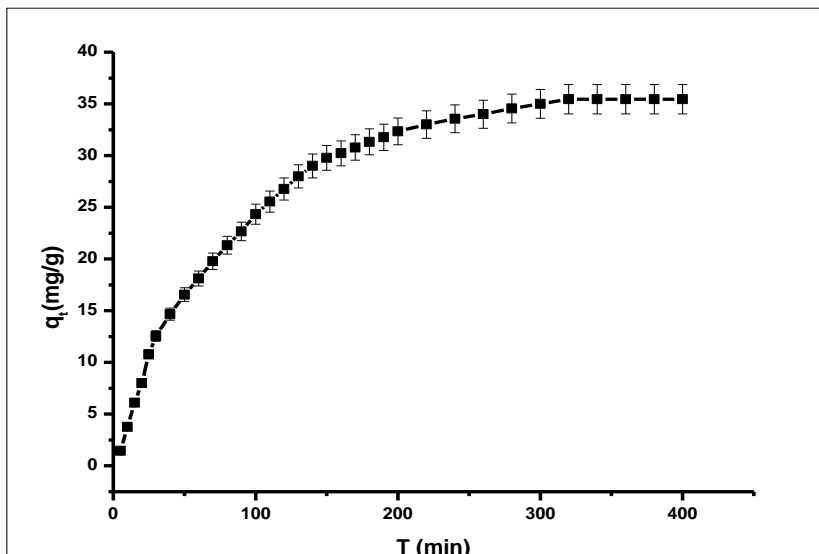


Figure III.14 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant carmine d'indigo sur le biochar JB ($m= 45$ mg de JB, $V= 500$ mL, 5 mg.L⁻¹ de CI et $T= 20$ °C).

III.3.2.2. Effet de la dose de l'adsorbant

L'effet de la masse de biochar sur l'adsorption des CI a été étudié en variant la quantité d'adsorbant de (10-100 mg). Les résultats (Figure III.15) montrent que l'élimination des CI augmente avec l'augmentation de la masse de biochar en raison d'une augmentation du nombre de sites actifs disponibles [29]. Au-delà de 45 mg d'adsorbant, l'élimination des CI ne présente plus d'amélioration significative et la capacité d'adsorption de l'adsorbant commence à diminuer. Par conséquent, une masse de 45 mg a été choisie comme dose optimale d'adsorbant et utilisée pour toutes les séries d'expériences.

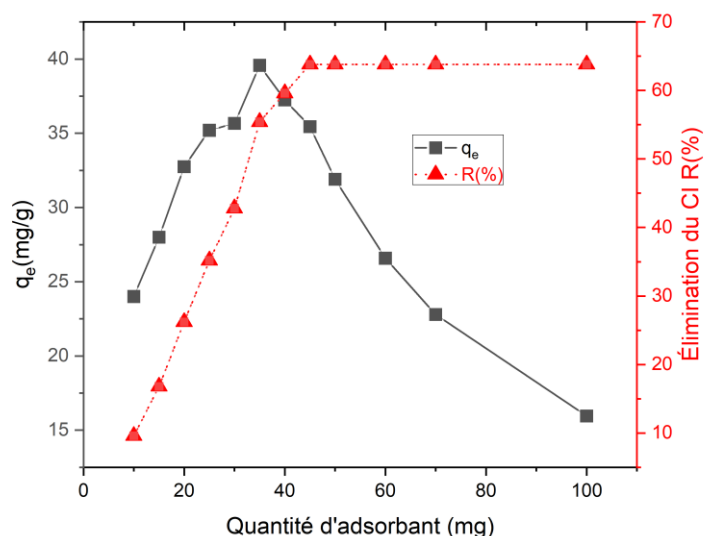


Figure III.15 : Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du colorant carmin d'indigo ($V = 500 \text{ mL}$, 5 mg.L^{-1} de CI et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

III.3.2.3. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du colorant CI à partir de l'eau a été étudié en faisant varier la température de 293 K à 333 K. Il est clairement observé (Figure III.16) que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la quantité de colorant CI adsorbé à l'équilibre. Cette augmentation de la capacité d'adsorption du colorant CI peut être attribuée à l'accélération de certaines étapes d'adsorption initialement lentes [27].

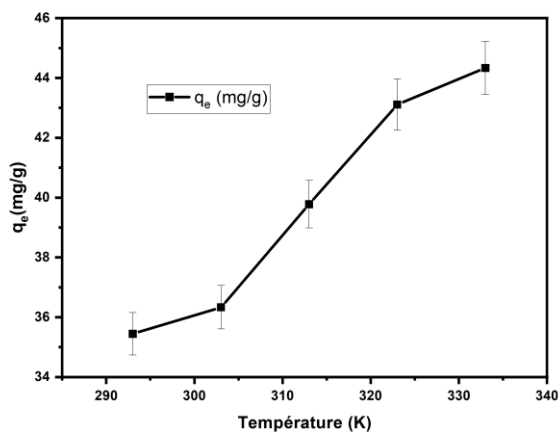


Figure III.16 : Effet de la température sur l'adsorption du carmin d'indigo par le biochar JB ($m = 45 \text{ mg}$ de JB, $V = 500 \text{ mL}$, 5 mg.L^{-1} de CI).

III.3.2.4. Effet de la concentration initiale du colorant CI

La figure III.17 présente l'impact de différentes concentrations initiales de CI sur le rendement d'adsorption et la capacité d'adsorption à l'équilibre. Les résultats expérimentaux démontrent que l'efficacité de l'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, tandis que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente. À des concentrations plus faibles, tous les ions de colorant dans la solution interagissent avec les sites de liaison de l'adsorbant. Cependant, chaque adsorbant possède un nombre limité de sites de liaison qui deviennent saturés à une certaine concentration [30]. À des concentrations plus élevées, les sites de liaison atteignent leur saturation, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de l'élimination et une augmentation du nombre d'ions CI non adsorbés dans la solution. En revanche, la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale du colorant, car la force motrice nécessaire pour surmonter la résistance au transfert de masse des ions du colorant vers la surface de l'adsorbant est renforcée par le gradient de concentration[31].

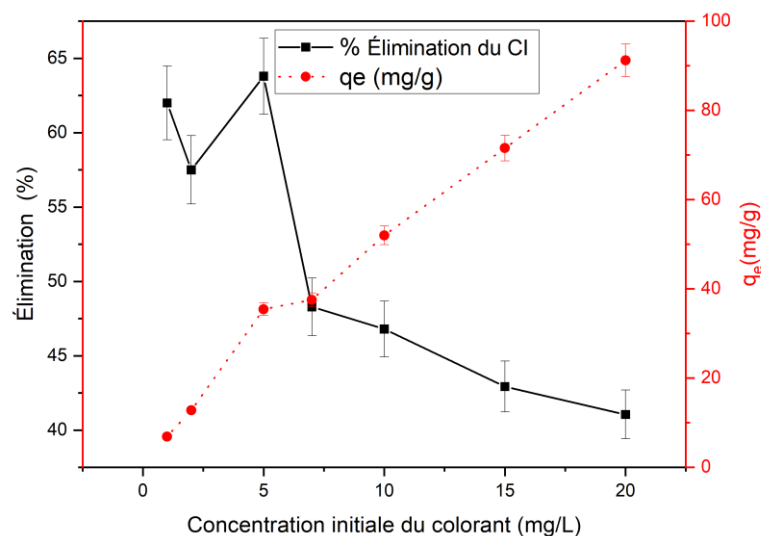


Figure III.17 : Effet de la concentration initiale du colorant carmin d'indigo ($m= 45$ mg de JB, $V= 500$ mL et $T = 20$ °C).

III.3.2.5. Effet du pH initial

Le pH joue un rôle essentiel dans le traitement des eaux usées par adsorption, car il peut influencer à la fois l'ionisation des groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant et la structure chimique de la solution. L'étude de l'adsorption du colorant CI par le biochar JB à

différentes valeurs de pH a révélé que les capacités d'adsorption sont légèrement affectées par le pH dans la plage de 2 à 8, puis diminuent considérablement (Figure III.18).

Pour un pH inférieur ou égal au pH de point de charge zéro (pH_{pzc}), et étant donné que le colorant est chargé négativement ($pH < pKa$), il est possible que la solution acide favorise l'adsorption du colorant à la surface du biochar, qui acquiert une charge positive en milieu acide, conformément aux prédictions du pH_{pzc} [22,23]. En réalité, à un pH inférieur au pH_{pzc} , des forces électrostatiques attractives se produisent entre la surface du biochar et les molécules anioniques de CI, ce qui explique la capacité d'adsorption élevée observée [24,25]. En revanche, à un pH supérieur au pH_{pzc} , les ions hydroxyles (OH^-) présents dans la solution aqueuse entrent en compétition avec les anions du colorant, ce qui entraîne une diminution de la capacité d'adsorption [36].

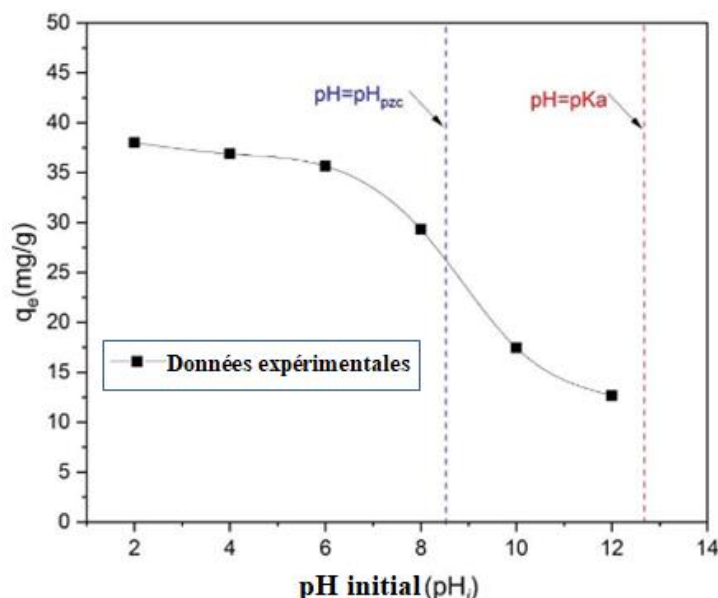


Figure III.18 : Effet du pH initial sur l'adsorption du CI sur le biochar JB (pH= 2-12, m= 45 mg de JB, V= 500 mL, 5 mg.L⁻¹ de CI et T = 20 °C).

III.3.2.6. Effet de la force ionique

La présence d'électrolytes dans une solution peut affecter la force des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [11]. C'est pourquoi l'effet de la concentration en sel monovalent NaCl sur l'adsorption du colorant CI a été étudié. La figure III.19 montre que lorsque la concentration de NaCl augmente de 0 à 500 mg/L, la quantité d'adsorption du colorant CI sur le biochar JB diminue légèrement, passant de 35,44 à 27,95 mg/g. Ceci suggère que les électrolytes peuvent entrer en compétition avec les molécules de CI pendant

le processus d'adsorption. Cependant, la réduction relativement faible de la capacité d'adsorption (21 %) du colorant CI avec l'augmentation de la concentration en sel suggère que les interactions électrostatiques ne sont pas le seul mécanisme responsable de l'adsorption du colorant CI sur le JB.

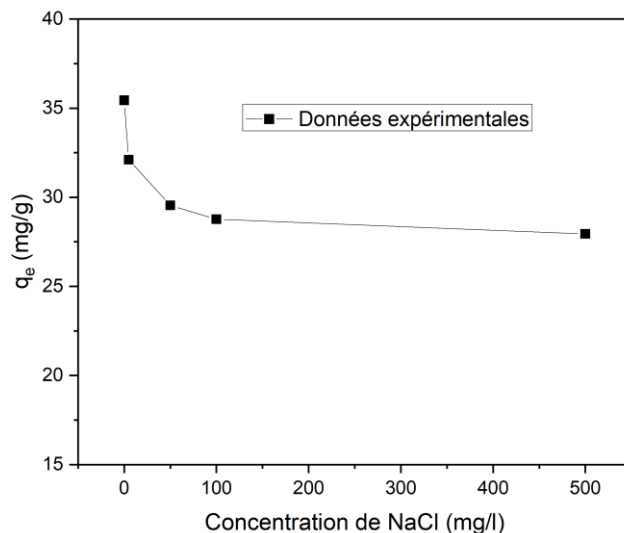


Figure III.19 : Effet de la force ionique.

III.3.2.7. Isotherme d'adsorption

Les caractéristiques d'adsorption à l'équilibre du colorant CI sur le biochar ont été étudiées en ajustant les isothermes expérimentales aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin [37]. L'équation (III.7) décrit l'isotherme de Langmuir.

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

Où q_{max} (mg/g) représente la quantité maximale du colorant pouvant être adsorbée sur une monocouche, C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre, et K_L (L/mg) est la constante isotherme de Langmuir qui est liée à l'énergie d'adsorption. Le facteur de séparation (sans dimension) a été calculé par l'expression suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_i K_L} \quad (III.8)$$

Le paramètre R_L (sans dimension) et indique si l'adsorption est favorable ($0 < R_L < 1$), défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou irréversible ($R_L = 0$).

L'équation (III.9) représente le modèle de Freundlich :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (III. 9)$$

Où K_F est la constante de Freundlich, qui est liée à l'affinité de l'adsorbant pour le colorant, et $1/n$ (sans dimension) donne une indication sur la nature favorable de l'adsorption. En réalité, l'exposant de Freundlich ($1/n$) permet de déterminer le type d'isotherme : lorsque ($1/n > 1$), l'adsorption est défavorable ; lorsque ($1/n = 1$), l'adsorption est homogène ; et lorsque ($0 < 1/n < 1$), l'adsorption est favorable [38].

Le modèle de Temkin décrit le comportement du processus d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. L'équation (III.10) représente le modèle de Temkin :

$$q_e = B \ln(AC_e) \quad (III. 10)$$

Où A (L/g) est la constante de liaison à l'équilibre de l'isotherme de Temkin et B (J/mol) est la constante liée à la chaleur de sorption.

Les représentations graphiques non linéaires de la quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction de la capacité d'adsorption à l'équilibre (C_e) pour les trois modèles précédents sont illustrées dans la figure III.20.

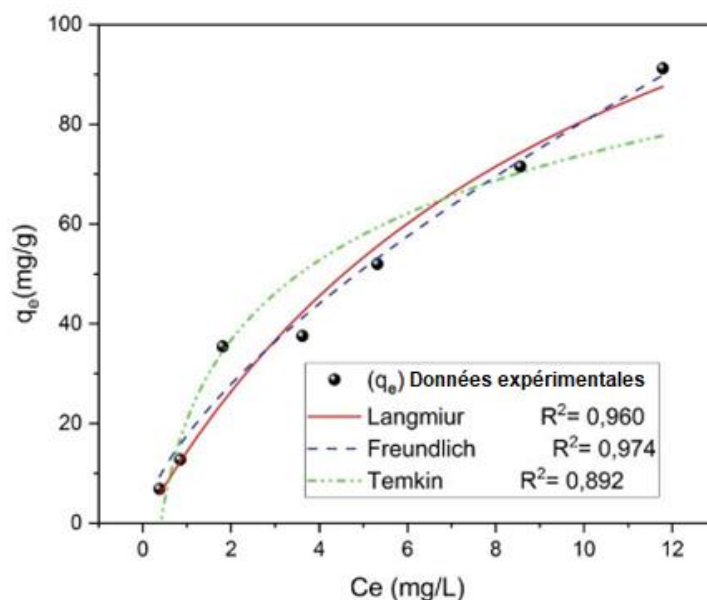


Figure III.20 : Modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du carmin d'indigo sur le biochar JB ($m= 45$ mg de JB, $V= 500$ mL, 5 mg.L⁻¹ de CI et $T = 20$ °C).

Les valeurs de R^2 et les paramètres obtenus à partir des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin sont indiqués dans le Tableau III.5. Les résultats montrent que le modèle de Freundlich présente le meilleur ajustement selon les valeurs du coefficient de corrélation (R^2). Lorsque les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin sont évalués conjointement, les résultats expérimentaux sont plus compatibles avec le modèle isotherme de Freundlich en raison de sa valeur R^2 plus élevée. Le tableau III.5 montre que le processus d'adsorption des CI sur le biochar JB est favorable car la valeur de $1/n$ est inférieure à 1.

Tableau III.5 : Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du carmin d'indigo sur le biochar JB.

Modèle	Paramètre	Valeur
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	166.456 ± 38.655
	K_L	0.094 ± 0.037
	R^2	0.960
	R_L	[0.912–0.342]
Freundlich	K_f	17.627 ± 2.310
	$1/n$	0.660 ± 0.062
	R^2	0.974
Temkin	B (J /mol)	23.134 ± 3.236
	A (L /mg)	2.443 ± 0.764
	R^2	0.910

III.3.2.8. Cinétique d'adsorption

L'analyse cinétique du processus d'adsorption repose principalement sur quatre modèles cinétiques : le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire [(III.11)-(III.14), respectivement][39]. La quantité adsorbée de CI à un instant t , q_t , est décrite par les équations suivantes :

- Modèle pseudo-premier ordre :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (III.11)$$

- Modèle pseudo-second ordre :

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (III.12)$$

- Modèle d'Elovich :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (III.13)$$

- Modèle de diffusion intraparticulaire :

$$q_t = K_{id} \times \sqrt{t} + C \quad (III.14)$$

Dans ces équations, q_e et q_t représentent respectivement les quantités de CI adsorbées à l'équilibre et à l'instant t . Les constantes k_1 , k_2 et K_{id} sont les constantes de vitesse à l'équilibre pour les modèles de diffusion du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire, respectivement. C est une constante, et α et β sont les coefficients d'Elovich. La qualité des modèles est évaluée en fonction du coefficient de corrélation (R^2) et de l'erreur standard pour chaque paramètre.

Les résultats obtenus à partir des études cinétiques (Figure III.21, Tableau III.6) montrent que les données sont mieux ajustées au modèle du pseudo-premier ordre qu'aux autres modèles, en raison d'une valeur élevée de R^2 . En plus, la quantité adsorbée calculée à l'équilibre ($35,709 \pm 0,227$ mg/g) en utilisant l'équation du pseudo-premier ordre est similaire à la valeur expérimentalement déterminée (35,44 mg/g).

Le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ (Figure III.22) montre que le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire comporte trois étapes distinctes. Le tracé ne passe pas par l'origine, ce qui suggère que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui contrôle la vitesse d'adsorption, et que la diffusion dans la couche limite peut également influencer le processus d'adsorption. La première étape correspond à un processus d'adsorption rapide, tandis que la deuxième étape représente un processus d'adsorption plus lent, caractérisé par la diffusion intraparticulaire. La troisième étape correspond à l'atteinte de l'équilibre d'adsorption. Ces résultats révèlent que le processus d'adsorption est contrôlé par deux étapes : une adsorption rapide en surface et une diffusion lente à l'intérieur des particules [30,31].

Les paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire ont été calculés par régression linéaire pour les trois étapes et sont présentés dans le tableau III.7. La constante de vitesse de diffusion intraparticulaire pour la première étape, K_{id1} , est plus élevée que celle pour la deuxième étape, K_{id2} , et simultanément, C_2 est plus élevé que C_1 . Cela indique que le taux d'élimination du colorant est plus élevé lors de la première étape que lors de la deuxième étape.

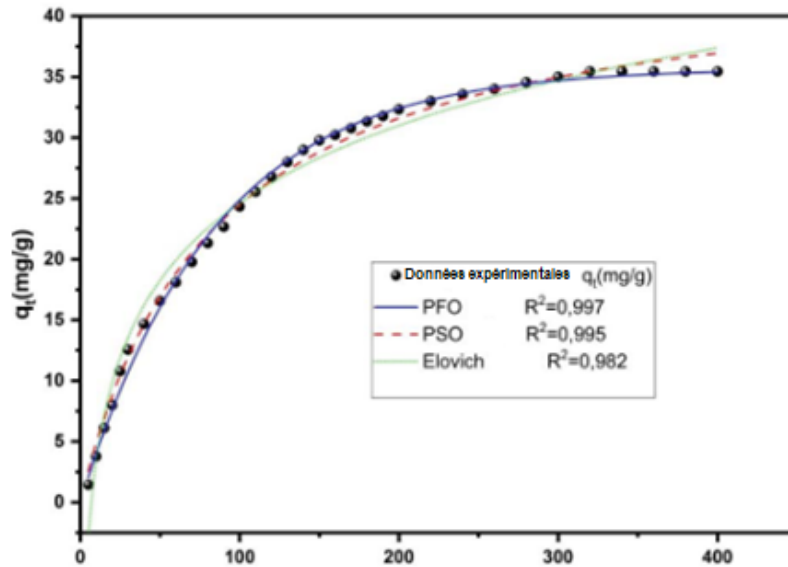


Figure III.21 : Modèles cinétiques de l'adsorption du carmin d'indigo sur le biochar JB ($m=45$ mg de JB, $V=500$ mL, 5 mg.L⁻¹ de CI et $T=20$ °C).

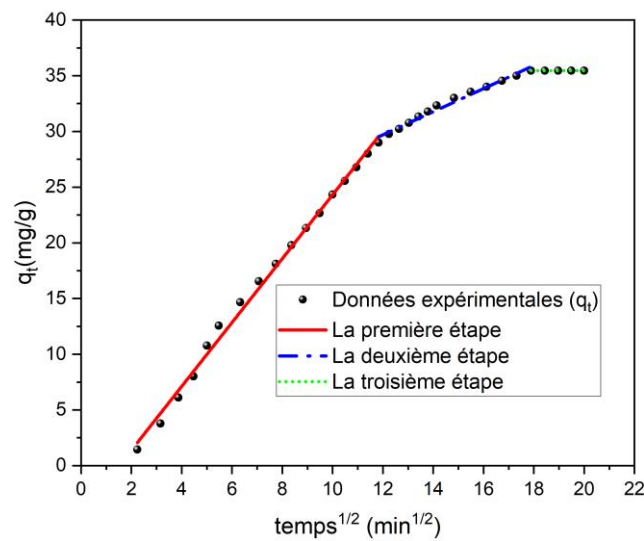


Figure III.22 : Modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du colorant carmin d'indigo ($m=45$ mg de JB, $V=500$ mL, 5 mg.L⁻¹ de CI et $T=20$ °C).

Tableau III.6 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du carmin d'indigo sur le biochar JB.

Modèle	Paramètre et unité	Valeur
Pseudo-premier ordre	$q_{e,exp}$ (mg/g)	35.44
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	35.709 ± 0.227
	k_1 (min^{-1})	$0.012 \pm 2.319\text{E-}4$
	R^2	0.997
Pseudo-second ordre	$q_{e,cal}$ (mg/g)	44.475 ± 0.532
	k_2 (g/mg·min)	$2.759\text{E-}4 \pm 1.313\text{E-}5$
	R^2	0.995
Elovich	α	0.492 ± 0.024
	β	0.109 ± 0.002
	R^2	0.982

Tableau III.7 : Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du carmin d'indigo.

Étapes de la diffusion intraparticulaire	Paramètre et unité	Valeur
Première étape	k_{d1} (mg/ (g·t ^{1/2}))	2.8670.051
	C_1 (mg/g)	-4.364 ± 0.409
	$(R_1)^2$	0.995
Deuxième étape	k_{d2} (mg/ (g·t ^{1/2}))	1.038 ± 0.042
	C_2 (mg/g)	17.241 ± 0.625
	$(R_2)^2$	0.982
Troisième étape	k_{d3} (mg/ (g·t ^{1/2}))	-
	C_3 (mg/g)	$35.444 \pm 1\text{E-}14$
	$(R_3)^2$	-

III.3.2.9. Etude thermodynamique

Les constantes thermodynamiques sont calculées à l'aide des équations suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (III.15)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (III.16)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (III.17)$$

Dans ces équations, ΔG° , ΔH° et ΔS° représentent respectivement le changement d'énergie libre standard, le changement d'entropie standard et le changement d'enthalpie standard. K_d est la constante d'équilibre, T est la température d'adsorption exprimée en kelvins et R est la constante des gaz idéaux (8,314 J/mol·K). Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été déterminées à partir du tracé de van't Hoff de $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température (Figure III.23).

Les paramètres thermodynamiques estimés pour l'élimination des composés indésirables (CI) par le biochar sont présentés dans le tableau III.8. On peut observer que les valeurs de ΔG° diminuent lorsque la température augmente de 293 à 333 K. Les valeurs négatives de ΔG° confirment la spontanéité et la faisabilité du processus. De plus, on constate que les valeurs de ΔG° deviennent plus négatives avec l'augmentation de la température, ce qui indique que le processus d'adsorption est plus favorable à des températures plus élevées.

Les valeurs positives de ΔH° et ΔS° suggèrent que la réaction d'adsorption est endothermique. En particulier, la valeur positive de ΔS° (80,20 kJ/mol) indique une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-solution pendant le processus d'adsorption [42].

Tableau III.8 : Estimation des paramètres thermodynamiques à trois températures.

Adsorbant	Temp (K)	K_d	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)	R^2
JB	293	19.58	-7.246	16.31 ± 1.66	80.20 ± 5.33	0.989
	313	28.01	-8.672			
	333	43.89	-10.47			

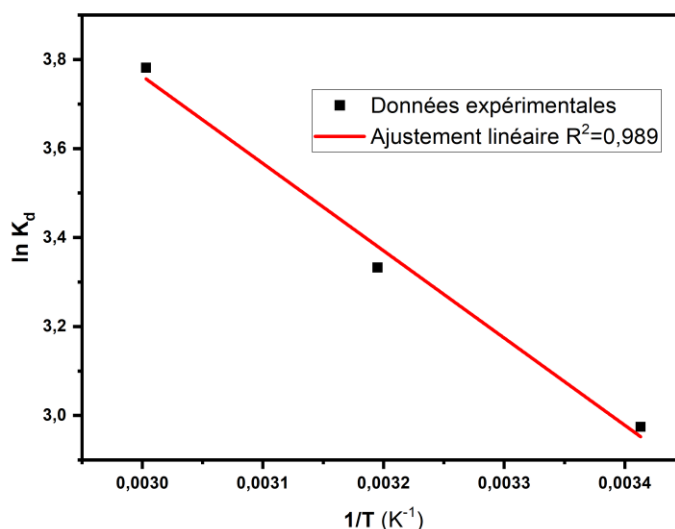


Figure III.23 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du carmin d'indigo sur le biochar JB ($m= 45$ mg de JB, $V= 500$ mL, 5 mg.L⁻¹ de CI et $T = 20$ °C).

III.4. Conclusion

La recherche visant à réduire les coûts du charbon actif a conduit au développement de méthodes de production à partir de précurseurs renouvelables et moins coûteux, tels que les noyaux de jujube. Dans ce chapitre, nous avons réussi à préparer le biochar JB à partir de noyaux de jujube, et nous avons démontré son efficacité en tant qu'adsorbant pour l'élimination du colorant carmine d'indigo.

Les caractéristiques physico-chimiques du biochar ont été étudiées à l'aide des techniques MEB-EDX, DRX, IRTF, Raman et BET. L'analyse BET a révélé une surface spécifique élevée ainsi qu'une structure mésoporeuse, ce qui favorise une capacité d'adsorption élevée des molécules du colorant. Les expériences d'adsorption en batch ont démontré une bonne efficacité d'adsorption pour l'élimination du colorant Carmine d'indigo, avec une capacité d'adsorption à l'équilibre de 166,46 mg/g à 20°C. Les données expérimentales d'équilibre ont été étudiées et correspondent bien au modèle d'isotherme de Freundlich. De plus, les données cinétiques suivent une cinétique de pseudo-premier ordre.

Les paramètres thermodynamiques estimés indiquent que le processus d'élimination du colorant est endothermique, et il s'accompagne d'une augmentation de l'arrangement aléatoire

Chapitre III. Elimination du colorant carmin d'indigo par adsorption sur un biochar issu des noyaux de jujube

des molécules du colorant sur la surface du biochar. Les valeurs négatives de ΔG° reflètent une adsorption spontanée qui devient plus favorable à des températures plus élevées. De plus, la capacité d'adsorption élevée du biochar JB, associée à sa production à faible coût et à sa durabilité environnementale, souligne son potentiel en tant qu'adsorbant prometteur pour l'élimination des colorants Carmine d'indigo dans les eaux usées.

Références

- [1] S. M. Al-Reza, J. I. Yoon, H. J. Kim, J.-S. Kim, et S. C. Kang, « Anti-inflammatory activity of seed essential oil from *Zizyphus jujuba* », *Food Chem. Toxicol.*, vol. 48, n° 2, p. 639-643, févr. 2010, doi: 10.1016/j.fct.2009.11.045.
- [2] F. E. Hachimi, A. E. Antari, M. Boujnah, A. Bendrisse, et C. Alfaiz, « Comparaison des huiles des graines et de la teneur en acides gras de différentes populations marocaines de jujubier, de grenadier et de figuier de barbarie [Comparison of oils seed and fatty acid content of various Moroccan populations of jujube, grenadier and prickly pear] », 2015.
- [3] N. Peica et W. Kiefer, « Characterization of indigo carmine with surface-enhanced resonance Raman spectroscopy (SERRS) using silver colloids and island films, and theoretical calculations: Characterization of indigo carmine using SERRS and theoretical calculations », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, n° 1, p. 47-60, janv. 2008, doi: 10.1002/jrs.1813.
- [4] I. Othman, R. M. Mohamed, et F. M. Ibrahim, « Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO₂ », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 189, n° 1, p. 80-85, juin 2007, doi: 10.1016/j.jphotochem.2007.01.010.
- [5] G. Newcombe, R. Hayes, et M. Drikas, « Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 78, p. 65-71, oct. 1993, doi: 10.1016/0927-7757(93)80311-2.
- [6] A.-S. Bernard et S. Clède, *Techniques expérimentales en Chimie Réussir les TP aux concours*. Paris: Dunod, 2012.
- [7] S. B. Abbes, « MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ».
- [8] A. Yanguï, « Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche ».
- [9] S. Şener, « Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies », *Chem. Eng. J.*, vol. 138, n° 1-3, p. 207-214, mai 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.06.035.
- [10] S. P. Raghuvanshi, « KINETICS STUDY OF METHYLENE BLUE DYE BIOADSORPTION ON BAGGASE », *Appl. Ecol. Environ. Res.*, vol. 2, n° 2, p. 35-43, déc. 2004, doi: 10.15666/aer/03035043.
- [11] W. Zhang, H. Tao, B. Zhang, J. Ren, G. Lu, et Y. Wang, « One-pot synthesis of carbonaceous monolith with surface sulfonic groups and its carbonization/activation », *Carbon*, vol. 49, n° 6, p. 1811-1820, mai 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2010.12.050.
- [12] C. Manera, A. P. Tonello, D. Perondi, et M. Godinho, « Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics, equilibrium and thermodynamics

studies », *Environ. Technol.*, vol. 40, n° 21, p. 2756-2768, sept. 2019, doi: 10.1080/09593330.2018.1452984.

[13] S. Banerjee et M. C. Chattopadhyaya, « Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product », *Arab. J. Chem.*, vol. 10, p. S1629-S1638, mai 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.06.005.

[14] R. K. Gautam *et al.*, « Synthesis of bimetallic Fe–Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water », *J. Mol. Liq.*, vol. 212, p. 227-236, déc. 2015, doi: 10.1016/j.molliq.2015.09.006.

[15] H. I. Yang, K. Lou, A. U. Rajapaksha, Y. S. Ok, A. O. Anyia, et S. X. Chang, « Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, n° 26, p. 25638-25647, sept. 2018, doi: 10.1007/s11356-017-8551-2.

[16] N. V. Sych *et al.*, « Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 261, p. 75-82, nov. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.084.

[17] K. Jindo, H. Mizumoto, Y. Sawada, M. A. Sanchez-Monedero, et T. Sonoki, « Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues », *Biogeosciences*, vol. 11, n° 23, p. 6613-6621, déc. 2014, doi: 10.5194/bg-11-6613-2014.

[18] J. Yang et K. Qiu, « Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal », *Chem. Eng. J.*, vol. 165, n° 1, p. 209-217, nov. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.09.019.

[19] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, et C. Zheng, « Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis », *Fuel*, vol. 86, n° 12-13, p. 1781-1788, août 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.

[20] A.-N. A. El-Hendawy, « Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 75, n° 2, p. 159-166, mars 2006, doi: 10.1016/j.jaap.2005.05.004.

[21] B. Li, Y. Zhang, J. Xu, Y. Mei, S. Fan, et H. Xu, « Effect of carbonization methods on the properties of tea waste biochars and their application in tetracycline removal from aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 267, p. 129283, mars 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129283.

[22] C. E. Bounoukta *et al.*, « Effect of the sulphonating agent on the catalytic behavior of activated carbons in the dehydration reaction of fructose in DMSO », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 617, p. 118108, mai 2021, doi: 10.1016/j.apcata.2021.118108.

- [23] M. Thommes *et al.*, « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, n° 9-10, p. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [24] Y. Hua *et al.*, « Efficient Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: Highly ordered mesoporous N and S co-doped carbon with saccharin as single-source molecular precursor », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, p. 202-208, oct. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.056.
- [25] A. Albalasmeh *et al.*, « Characterization and Artificial Neural Networks Modelling of methylene blue adsorption of biochar derived from agricultural residues: Effect of biomass type, pyrolysis temperature, particle size », *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 24, n° 11, p. 811-823, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jscs.2020.07.005.
- [26] H. N. Tran, S.-J. You, et H.-P. Chao, « Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar », *Waste Manag. Res. J. Sustain. Circ. Econ.*, vol. 34, n° 2, p. 129-138, févr. 2016, doi: 10.1177/0734242X15615698.
- [27] H. D. Bouras *et al.*, « The use of an agricultural waste material from *Ziziphus jujuba* as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solutions », *J. Mol. Liq.*, vol. 211, p. 1039-1046, nov. 2015, doi: 10.1016/j.molliq.2015.08.028.
- [28] P. X. Sheng, Y.-P. Ting, J. P. Chen, et L. Hong, « Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 275, n° 1, p. 131-141, juill. 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2004.01.036.
- [29] S. Bhowmik, V. Chakraborty, et P. Das, « Batch adsorption of indigo carmine on activated carbon prepared from sawdust: A comparative study and optimization of operating conditions using Response Surface Methodology », *Results Surf. Interfaces*, vol. 3, p. 100011, mai 2021, doi: 10.1016/j.rsurfi.2021.100011.
- [30] S. Chowdhury et P. Saha, « Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies », *Chem. Eng. J.*, vol. 164, n° 1, p. 168-177, oct. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.08.050.
- [31] M. Doğan, M. Alkan, Ö. Demirbaş, Y. Özdemir, et C. Özmetin, « Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions », *Chem. Eng. J.*, vol. 124, n° 1-3, p. 89-101, nov. 2006, doi: 10.1016/j.cej.2006.08.016.
- [32] S. Sánchez-Rodríguez, J. Trujillo-Reyes, E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos, et A. Colín-Cruz, « Removal of Indigo Carmine by a Ni Nanoscale Oxides/ *Schoenoplectus acutus* Composite in Batch and Fixed Bed Column Systems », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 50, n° 11, p. 1602-1610, juill. 2015, doi: 10.1080/01496395.2014.986579.
- [33] I. Othman, R. M. Mohamed, I. A. Ibrahim, et M. M. Mohamed, « Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of

indigo carmine dye », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 299, p. 95-102, janv. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2005.10.016.

[34] G. O. Achieng, C. O. Kowenje, J. O. Lalah, et S. O. Ojwach, « Preparation, characterization of fish scales biochar and their applications in the removal of anionic indigo carmine dye from aqueous solutions », *Water Sci. Technol.*, vol. 80, n° 11, p. 2218-2231, déc. 2019, doi: 10.2166/wst.2020.040.

[35] A. Badeenezhad, A. Azhdarpoor, S. Bahrami, et S. Yousefinejad, « Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by iron oxide nanoparticles », *Mol. Simul.*, vol. 45, n° 7, p. 564-571, mai 2019, doi: 10.1080/08927022.2018.1564077.

[36] R. Slimani *et al.*, « Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: Thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, n° 4, p. 1578-1587, juill. 2014, doi: 10.1016/j.jtice.2013.10.009.

[37] N. Bougdah, N. Messikh, S. Bousba, F. Djazi, P. Magri, et M. Rogalski, « Removal of chlorobenzene by adsorption from aqueous solutions on the HDTMA-bentonites as a function of HDTMA/CEC ratio », *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 3, p. 100038, juin 2020, doi: 10.1016/j.crgsc.2020.100038.

[38] S. Bousba, N. Bougdah, N. Messikh, et P. Magri, « Adsorption Removal of Humic Acid from Water Using a Modified Algerian Bentonite », *Phys. Chem. Res.*, vol. 6, n° 3, sept. 2018, doi: 10.22036/pcr.2018.129154.1482.

[39] N. Bougdah, S. Bousba, Y. Belhocine, et N. Messikh, « Application of multilayer perceptron network and random forest models for modelling the adsorption of chlorobenzene on a modified bentonite by intercalation with hexadecyltrimethyl ammonium (HDTMA) », *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 135, n° 1, p. 247-270, févr. 2022, doi: 10.1007/s11144-021-02121-6.

[40] N. Kaya, « Removal of Congo Red and Rhodamine B dyes from aqueous solution using unmodified and NH₃/HCl-modified wood charcoal: a kinetic and thermodynamic study », *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 29, n° 3, p. 183-195, mars 2021, doi: 10.1080/1536383X.2020.1825952.

[41] H. Zhang, S. Tian, Y. Zhu, W. Zhong, R. Qiu, et L. Han, « Insight into the adsorption isotherms and kinetics of Pb (II) on pellet biochar via in-situ non-destructive 3D visualization using micro-computed tomography », *Bioresour. Technol.*, vol. 358, p. 127406, août 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127406.

[42] Z. Aksu, « Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris* », *Process Biochem.*, vol. 38, n° 1, p. 89-99, sept. 2002, doi: 10.1016/S0032-9592(02)00051-1.

*Chapitre IV. Modélisation de l'adsorption du
carmin d'indigo par le perceptron
multicouches (PMC)*

IV.1. Introduction

La qualité des eaux est devenue un problème capital par la présence des polluants nocifs pour la santé humaine et l'environnement. C'est pour cette raison que la protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur. Il existe plusieurs techniques de dépollution des eaux contaminées, notamment par les colorants[1].

Parmi ces techniques, l'adsorption a été largement employée pour éliminer les colorants des eaux grâce à son coût relativement bas, de sa simplicité de conception et de sa capacité à adsorber une large gamme de polluants[2].

La modélisation de l'adsorption utilisant une approche d'intelligence artificielle comme les réseaux de neurones est devenue de plus en plus importante durant cette dernière décennie à cause de leurs robustesses et leurs capacités de traiter les relations complexes non linéaires [3–5].

Ce chapitre est dédié à la présentation des réseaux de neurones artificiels, scindé en deux parties. Dans la première partie, les différents éléments de base de cet outil mathématique et les étapes de conception d'un modèle neuronal sont décrits. La deuxième partie est réservée aux résultats obtenus de la modélisation par le perceptron multicouches (PMC) de l'adsorption du colorant carmin d'indigo par le biochar issu des noyaux de jujube.

IV.2. Réseaux de neurones

Un réseau de neurones artificiel (RNA) est un outil d'analyse statistique permettant de construire un modèle de comportement à partir des données issues de ce comportement. Les réseaux de neurones sont maintenant couramment employés dans divers domaines des sciences de l'ingénieur [4,5].

IV.2.1. Neurone biologique

Le cerveau humain est l'inspiration biologique des réseaux de neurones artificiels. Il est composé de plusieurs milliards de neurones et de trillions de connexions entre eux [6,7]. Le neurone est une cellule composée d'un corps cellulaire (soma) et d'expansions : les dendrites d'une part et l'axone d'autre part (Figure IV.1). Les dendrites forment des ramifications qui entrent en contact avec d'autres neurones et dont le rôle est de recevoir des informations électriques ou chimiques. L'axone est un prolongement de la cellule, long de quelques millimètres, qui conduit un signal électrique jusqu'à son arborisation terminale où il peut alors entrer en contact avec d'autres neurones. La jonction axone dendrite est appelée synapse[8].

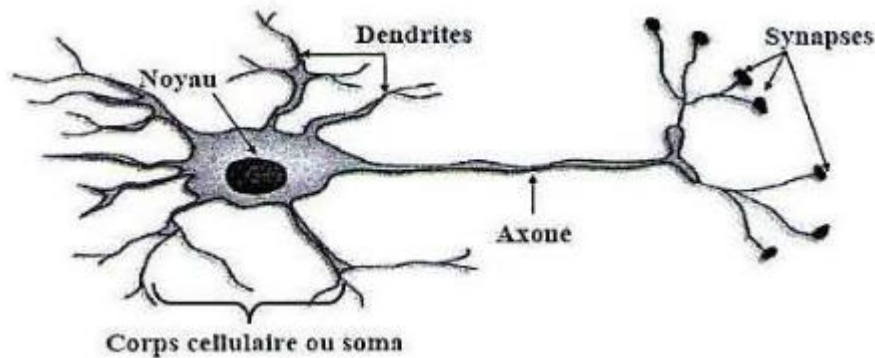


Figure IV.1 : Neurone biologique.

IV.2.2. Neurone formel

Le neurone formel est l'élément de base d'un réseau de neurones. C'est un opérateur mathématique simple possédant des entrées et une sortie (Figure IV.2)[9,10].

La sortie du neurone est une fonction non linéaire d'une combinaison des entrées pondérées par les poids et à laquelle s'ajoute une valeur constante (bias). La sortie du neurone peut être exprimée par l'expression suivante ;

$$Y_m = f(U_m + b_k) \quad (IV.1)$$

f : Fonction d'activation

U_m : la somme des entrées pondérées par poids (w_{ij})

b_k : bias

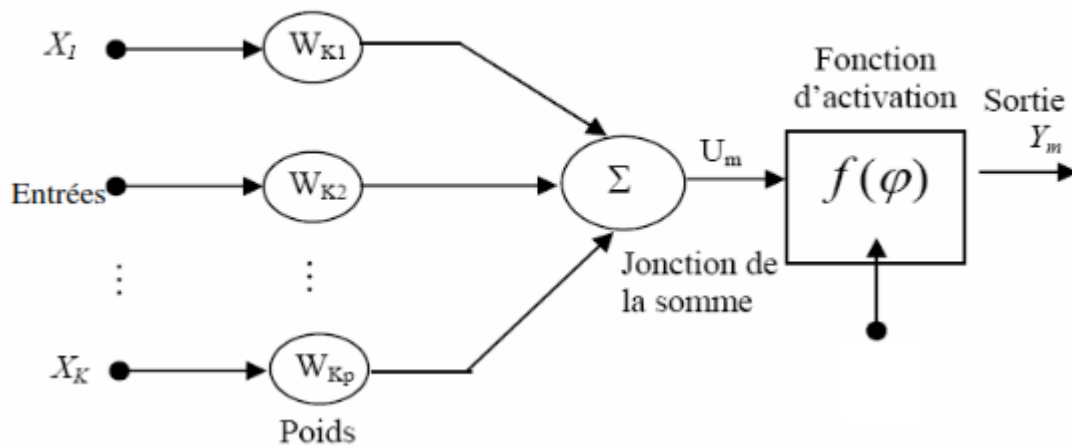


Figure IV.2 : Neurone formel.

IV.2.3. Fonction d'activation

La fonction d'activation semble être un élément constitutif important des réseaux de neurones. Il existe plusieurs types de fonction d'activation, certaines sont linéaires, exponentielles, à seuil, gaussiennes mais les plus utilisées sont non linéaires et en particulier la fonction sigmoïde et la tangente hyperbolique[11].

L'utilisation des fonctions d'activation non linéaires permet de modéliser des équations dont la sortie n'est pas une combinaison linéaire des entrées. A titre d'exemple, les fonctions les plus couramment utilisées sont :

IV.2.3.1. Fonction sigmoïde logarithmique (logsig)

Cette fonction est l'équivalent continu de la fonction linéaire bornée. Elle est généralement employée dans les réseaux de neurones (Figure IV.3). L'équation qui définit l'état du neurone est donnée par l'expression suivante :

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (IV.2)$$

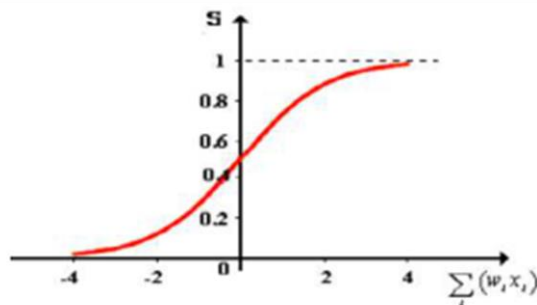


Figure IV.3 : Fonction sigmoïde logarithmique (logsig).

IV.2.3.2. Fonction tangente hyperbolique (tangsig)

C'est une autre fonction sigmoïde très répandue (Figure IV. 4). L'équation (IV.3) définit l'état du neurone.

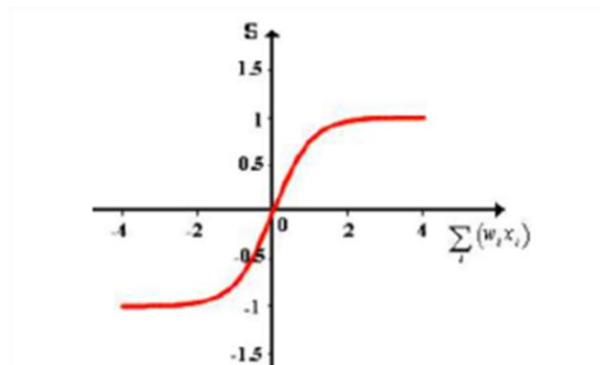


Figure IV.4 : Fonction tangente hyperbolique (tangsig).

$$f(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (IV.3)$$

III.2.3.3. Fonction linéaire (purelin)

L'équation qui définit l'état du neurone (Figure III.5) est exprimée par la relation suivante :

$$f(x) = x \quad (IV.4)$$

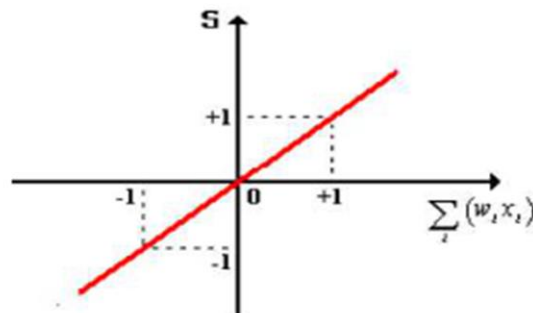


Figure IV.5 : Fonction tangente linéaire.

IV.2.4. Architecture du réseau de neurones

Un réseau de neurones est un maillage de plusieurs neurones interconnectés de manière à constituer une topologie définie sous forme de couches. Sur le plan architectural, on définit deux grands types de réseaux :

IV.2.4.1. Réseaux de neurones bouclés

Les sorties de certains neurones sont renvoyées au même neurone ou à un neurone d'une couche précédente (Figure IV.6). L'information peut se déplacer dans les deux sens et tels réseaux ont des propriétés des systèmes dynamiques [12].

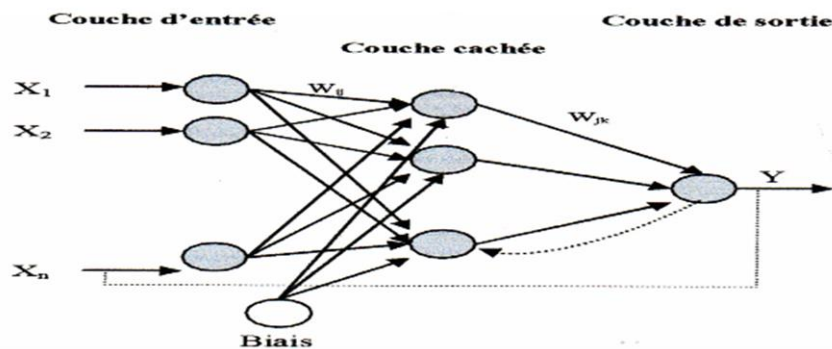


Figure IV.6 : Architecture d'un réseau de neurones bouclé.

IV.2.4.2. Réseaux de neurones non bouclés

Un réseau de neurones non bouclé est une composition de fonctions réalisées par des neurones formels interconnectés entre eux (Figure IV.7). L'information circule de la couche d'entrée vers la couche de sortie par l'intermédiaire de connexions unidirectionnelles, sans bouclage[12].

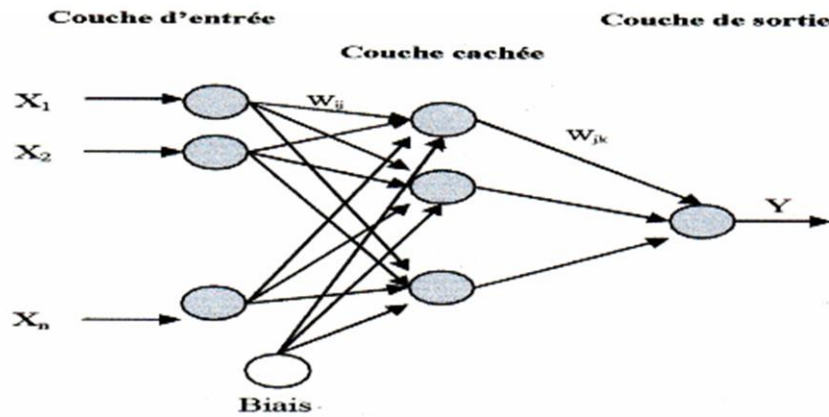


Figure IV.7 : Architecture d'un réseau de neurones non bouclé.

Dans notre cas, le choix est porté sur un réseau de neurone non bouclé appelé perceptron multicouche (PMC).

IV.2.5. Perceptron multicouche (PMC)

Un perceptron multicouche, proposé pour la première fois par Werbos, consiste en une succession de couches, couche d'entrée, une ou plusieurs couches cachées et une couche de sortie, constituées d'unités neuronales lesquelles possédant une fonction d'activation non linéaire. A l'intérieur d'une couche, chaque neurone reçoit des signaux provenant de la couche précédente, effectuant un calcul et transmet le résultat à la couche suivante[13,14].

Le nombre de neurones des couches cachées permet d'adapter le réseau à la complexité non linéaire des phénomènes à modéliser. La figure III.8 illustre un PMC à trois couches et la représentation mathématique est sous la forme suivante :

$$y = f_2 \left(\sum_{j=1}^N w_j f_1 \left(\sum_{i=1}^n h_{ij} x_i + b_j \right) + b_0 \right) \quad (IV.5)$$

Où h_{ij} , b_j et f_1 sont, respectivement, la matrice des poids, le vecteur des biais et la fonction d'activation de la couche cachée. w_j , b_0 et f_2 sont vecteur du poids, le biais scalaire et la fonction d'activation de la couche de sortie respectivement.

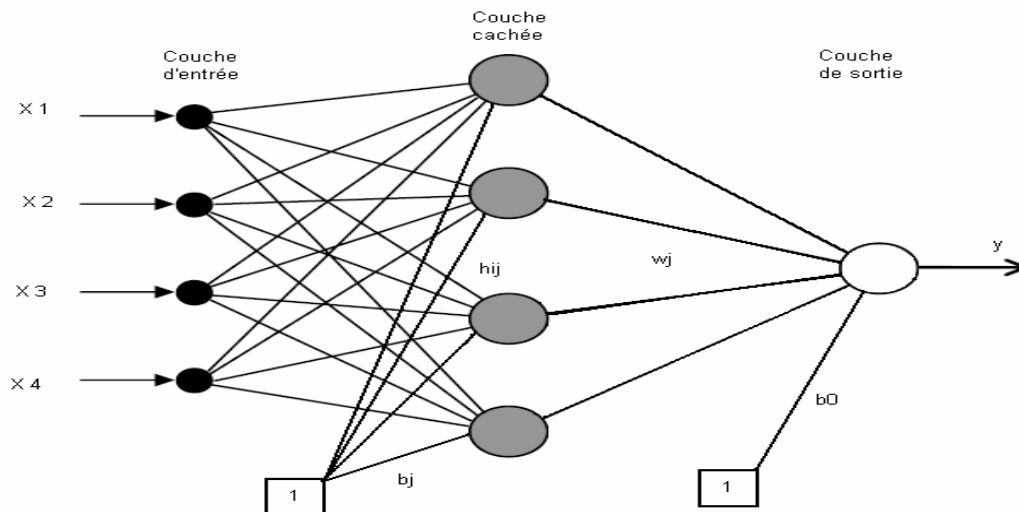


Figure IV.8 : Architecture d'un PMC à une seule couche cachée.

IV.3. Conception d'un modèle du réseau de neurones

La mise en œuvre d'un modèle de réseau de neurones nécessite les étapes suivantes.

IV.3.1. Collecte des données

L'objectif de cette étape est de rassembler un nombre de données suffisant pour constituer une base de données représentative. Ces données peuvent être tirées de l'expérience comme elles peuvent être tirées à partir de la littérature scientifique publiée.

IV.3.2. Choix de la structure du réseau

Le choix d'une structure adéquate du réseau de neurones est primordial pour obtenir un système performant ou tout au moins fonctionnant. Par exemple, dans le cas du perceptron multicouche (PMC), il faudra aussi bien choisir le nombre de couches cachées que le nombre de neurones dans cette couche[15–17].

IV.3.2.1. Nombre de couches cachées

Mise à part les couches d'entrée et de sortie, il faut déterminer le nombre de couches cachées. Il a été démontré qu'un PMC avec une seule couche cachée pourvue d'un nombre suffisant de neurones peut approximer n'importe quelle fonction avec une précision acceptable[18].

IV.3.2.2. Nombre de neurones dans la couche cachée

Un nombre de neurones plus important permet mieux de relier aux données présentées mais diminue la capacité de généralisation du réseau. Il faut alors trouver le nombre adéquat de neurones cachés nécessaire pour obtenir une approximation satisfaisante[12].

Dans notre cas, nous avons préféré d'augmenter le nombre de neurones jusqu'à ce que les performances du modèle construit en termes de déviation standard de l'erreur de modélisation soient acceptables.

IV.3.3. Apprentissage des réseaux de neurones

L'apprentissage est une procédure adaptative permettant d'estimer les coefficients synaptiques du réseau de neurones afin que celui-ci s'identifie plus fidèlement possible au comportement du système, compte tenu de la base de données disponibles.

Il existe plusieurs types de règles d'apprentissages qui peuvent être regroupées en trois catégories.

IV.3.3.1. Apprentissage supervisé

C'est actuellement le mode d'apprentissage le plus couramment utilisé. Son principe est élémentaire : on soumet au réseau un grand nombre d'exemples pour lesquels l'entrée et la sortie associée sont connues et les poids sont modifiés de façon à corriger l'erreur entre la sortie désirée et la réponse du réseau à l'entrée correspondante. Le plus répandu des algorithmes d'apprentissage supervisé est l'algorithme de rétro-propagation d'erreur par descente de gradient qui utilise la dérivée de la fonction de transfert des neurones pour calculer l'erreur. L'avantage de cet algorithme c'est qu'il peut être utilisé à des réseaux multicouches. Ainsi, l'erreur est obtenue à la sortie puis propagé en amont d'une couche à l'autre jusqu'à la couche d'entrée[12].

IV.3.3.2. Apprentissage forcé

L'apprentissage renforcé est une technique similaire à l'apprentissage supervisé à la différence qu'au lieu de fournir des résultats désirés au réseau, on lui accorde plutôt un grade (ou score) qui est une mesure du degré de performance du réseau après quelques itérations. Les algorithmes utilisant la procédure d'apprentissage forcé sont surtout utilisés dans le domaine des systèmes de contrôle[12,14].

IV.3.3.3. Apprentissage non supervisé

L'apprentissage non supervisé consiste à ajuster les poids à partir d'un seul ensemble d'apprentissage formé uniquement de données. Aucun résultat désiré n'est fourni au réseau.

Dans ce cas, l'apprentissage consiste à détecter les similarités et les différences dans l'ensemble d'apprentissage. Les poids et les sorties du réseau convergent, en théorie, vers les représentations qui capturent les régularités statistiques des données. Ce type d'apprentissage est également dit compétitif et /ou comparatif. L'avantage de ce type d'apprentissage réside dans sa grande capacité d'adaptation reconnue comme une auto-organisation [14].

IV.4. Validation

La validation est la dernière étape permettant d'estimer la qualité du réseau de neurones obtenu en lui présentant des exemples qui ne font pas partie de l'ensemble d'apprentissage. Une validation rigoureuse du modèle développé se traduit par proportion importante de prédictions exactes sur l'ensemble de validation. Si les performances du réseau de neurones ne sont pas satisfaisantes, il faudra soit modifier l'architecture du réseau, soit modifier la base d'apprentissage.

IV.5. Avantages et inconvénients des réseaux de neurones

Les réseaux de neurones sont des outils puissants de traitement de l'information et effectuent des tâches complexes mais ils possèdent quelques limitations (Tableau IV.1).

Tableau IV.1 : Avantages et inconvénients des réseaux de neurones.

Avantages des RN	Inconvénients des RN
<ul style="list-style-type: none">• Capacité de modéliser des problèmes complexes.• Capacité d'extraire l'information nécessaire à partir d'un nombre fini d'exemples.• Capacité d'apprendre avec des données qui contiennent des bruits• Réduction du temps de calcul.	<ul style="list-style-type: none">• L'absence d'interprétation de valeurs du poids.• Problème de sur-apprentissage ; la prédiction avec les données hors l'apprentissage est faible.• Problème de génération : il peut ne pas justifier la performance avec les données d'un test indépendant.

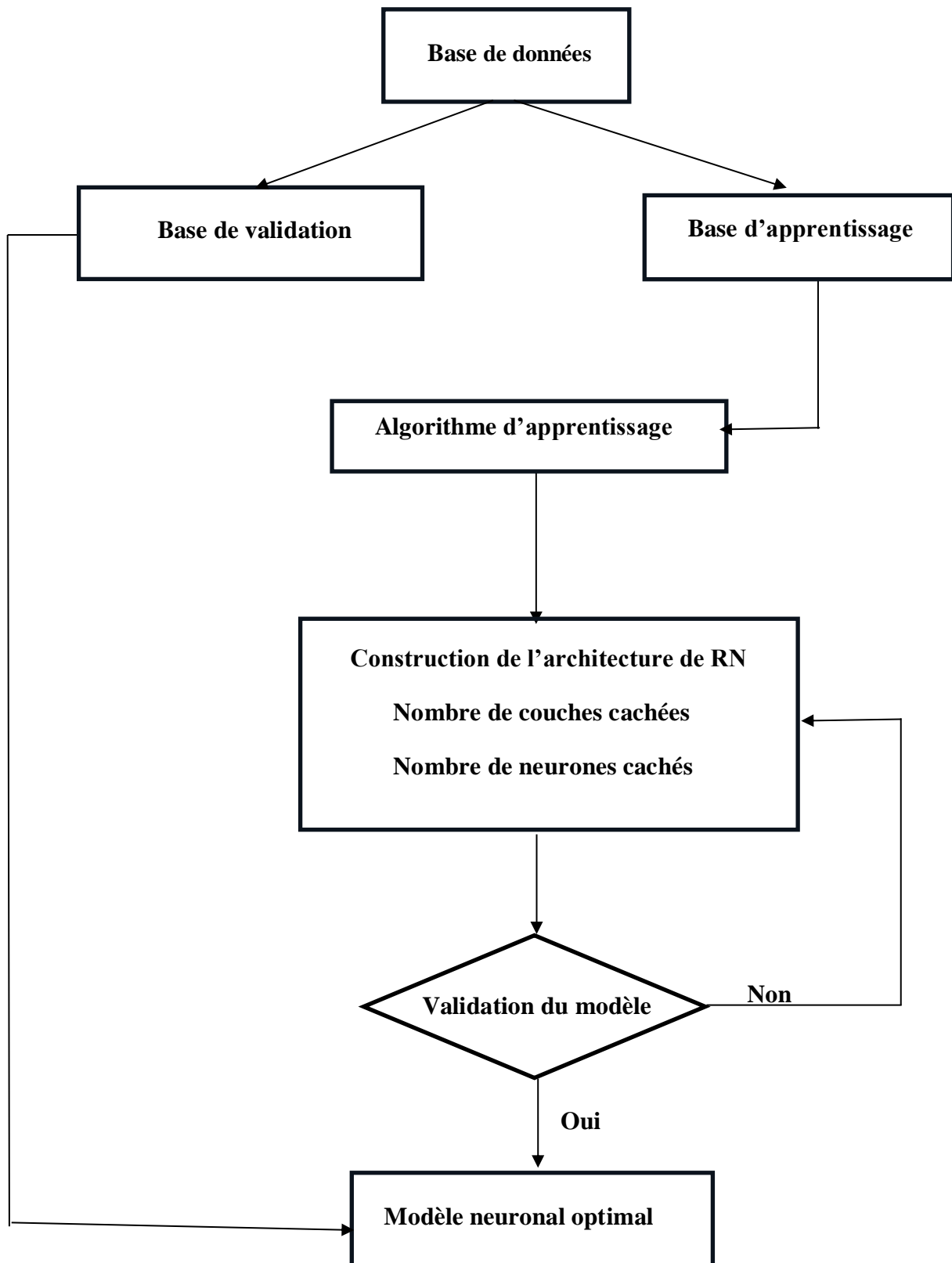


Figure IV. 9 : Organigramme de conception d'un réseau de neurones.

IV.6. Modélisation de l'adsorption par le modèle PMC

Le processus d'adsorption des polluants est complexe par la présence de plusieurs paramètres agissant simultanément. En pratique, il est difficile d'établir un modèle de prédiction de l'efficacité de l'adsorption des polluants par les modèles classiques en raison de la nature non linéaire et interactive du phénomène. Par souci de surmonter cette difficulté, nous appliquons un réseau de neurones de type perceptron multicouches (PMC) capable de prédire les relations non linéaires entre les entrées et les sorties.

IV.6.1. Base des données

L'ensemble de données est recueilli à partir des résultats expérimentaux réalisés au laboratoire « LRPCSI- université 20 Août 1955 Skikda ».

Le nombre total de données expérimentales obtenues à partir de l'adsorption du colorant (CI) était de 68. Sur le nombre total de données, environ 80 % des données d'apprentissage (54) ont été sélectionnées comme données d'apprentissage, et environ 20 % des données(14) ont été sélectionnées comme données de validation.

En général, pour assurer que chaque variable d'entrée apporte une contribution égale dans le réseau de neurones, les bases de données doivent subir un prétraitement de normalisation. Dans notre cas, la normalisation des entrées est effectuée à l'aide de l'équation (IV.6) afin de ramener toutes les valeurs dans l'intervalle réduit normalisé [-1,1].

$$x_{norm} = 2 \cdot \frac{x_i - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad (IV.6)$$

Où x_{norm} la valeur normalisée du variable x_i , x_{min} , x_{max} sont les valeurs minimale et maximale de la variable x .

Les intervalles de variables d'entrées utilisés dans la modélisation de l'adsorption du colorant (CI) par le réseau de neurones sont présentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Variables d'entrées du processus d'adsorption.

Variables d'entrées	Symbole	Intervalle
Temps d'agitation (min)	t_{ag}	5 - 400
Dose d'adsorbant (mg)	m_{ads}	10 - 100
Concentration initiale du colorant (mg/l)	C_0	1 - 20
Température (°C)	T	20 - 60
pH	pH	2 - 12
Concentration chlorure de sodium (mg/l)	[NaCl]	0 - 500

IV.6.2. Choix de l'architecture du réseau de neurones

Le choix d'une architecture adéquate du réseau de neurones est primordial pour obtenir un système performant. Dans ce travail, le choix du type de réseaux de neurones est porté sur le perceptron multicouches (PMC) avec une seule couche cachée. L'intérêt de ce type de réseaux de neurones réside dans sa caractéristique d'approximation universelle, et de parcimonie, et sa facilité d'implémentation[15].

Ce modèle se compose d'une couche d'entrée avec six neurones correspond au temps d'agitation (t_{ag}), la masse d'adsorbant (m_{ads}), la température (T), la concentration initiale du colorant (C_0), le pH de la solution et la concentration de NaCl ($[NaCl]$), d'une couche cachée et d'une couche de sortie avec un neurone correspond à la capacité d'adsorption (Figure IV.10). Le nombre de neurones dans la couche cachée a été optimisé, dans la phase d'apprentissage, par essais et erreurs afin de minimiser l'erreur entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

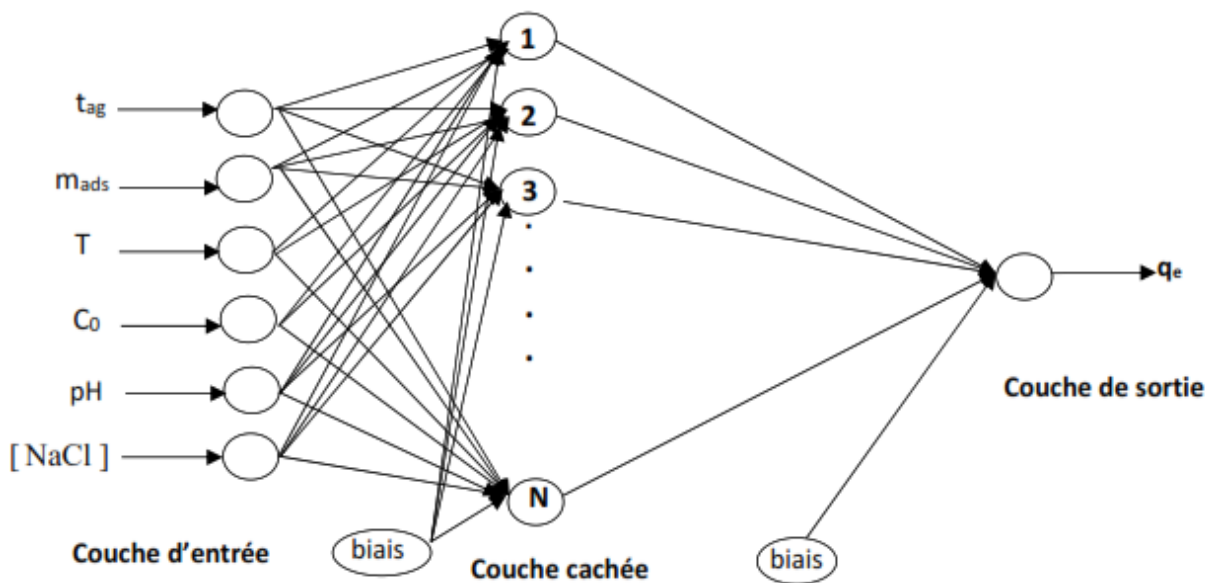


Figure IV.10 : Architecture du PMC.

IV.6.3. Apprentissage du réseau de neurones

La sélection de l'algorithme approprié d'apprentissage et de la fonction de transfert est une étape très importante dans la conception d'un modèle du réseau de neurones artificiel. Parmi les différents types d'approches qui existe, l'algorithme d'apprentissage par rétropropagation, qui est devenu le plus populaire dans les applications d'ingénierie. Cet

l'algorithme utilise la technique d'apprentissage supervisé où les poids et les biais du réseau sont initialisés de manière aléatoire au début de la phase d'apprentissage.

Différents algorithmes de rétropropagation (Tableau IV.3) ont été comparés pour déterminer l'algorithme d'apprentissage le plus approprié pour l'adsorption du colorant (CI), avec une fonction de transfert sigmoïde tangente (tansig) à la couche cachée et une fonction de transfert linéaire (purelin) à la couche de sortie.

La performance du modèle a été évaluée à l'aide de paramètres statistiques tels que le coefficient de détermination (R^2) et l'erreur quadratique moyenne calculée à l'aide des équations IV.7 et III.8 :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^k (y_{i \text{ exp}} - y_{i \text{ cal}})^2} \quad (IV.7)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (y_{i \text{ exp}} - y_{i \text{ cal}})^2}{\sum_{i=1}^k (y_{i \text{ exp}} - \bar{y}_i)^2} \quad (IV.8)$$

k : le nombre de data, $y_{i \text{ exp}}$: valeur obtenue expérimentale, $y_{i \text{ cal}}$: valeur obtenue par le modèle PMC et \bar{y}_i : la moyenne des valeurs.

Tableau IV.3 : Comparaison des algorithmes de rétropropagation.

Algorithme de rétropropagation	Nombre de neurones dans la couche cachée	RMSE	R^2
Régularisation Bayésienne	7	0.5093	0.999
Rétropropagation de Levenberg Marquardt	8	0.5996	0.999
Gradient conjugué de Fletcher- Reeves	14	0.9055	0.997
Gradient conjugué de Powell-Beale	11	0.7445	0.997
Gradient conjugué de Polak- Ribière	12	0.6872	0.991
Descente de gradient par lots	10	1.6810	0.986

Le tableau IV.3 présente les performances du modèle PMC pour différents algorithmes de rétropropagation d'apprentissage. D'après les résultats obtenus, les valeurs RMSE et R^2 les plus faibles sont respectivement de 0.5093 et 0.999 avec l'algorithme de régularisation de Bayésienne. Les autres algorithmes de rétropropagation donnent également des résultats

satisfaisants, mais avec un RMSE plus important. L'algorithme de régularisation bayésienne a donc été sélectionné comme le meilleur algorithme d'apprentissage.

Les performances des réseaux PMC ont été examinées en faisant varier le nombre de neurones dans la couche cachée. La meilleure structure du modèle PMC a été choisie sur la base de la valeur minimale de RMSE.

D'après la figure IV.11, Un PMC avec sept neurones dans la couche cachée présentait la valeur RMSE la plus faible (0.5093). En outre, lorsque le nombre de neurones dans la couche cachée dépasse sept, la valeur RMSE demeure constante. Par conséquent, la valeur de sept pour les neurones cachés est sélectionnée comme cas optimal.

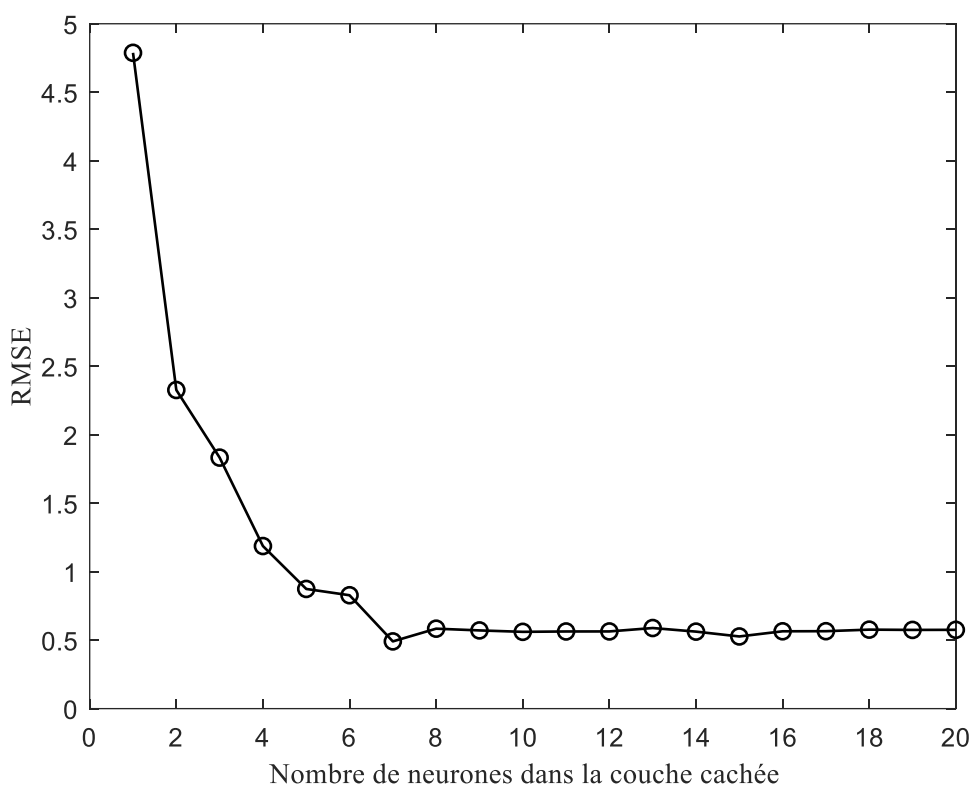


Figure IV.11 : Variation de RMSE en fonction du nombre de neurones dans la couche cachée.

Pour une étude plus précise du modèle choisi, une analyse de régression linéaire entre les sorties calculées par le modèle PMC et celles obtenues expérimentalement a été réalisée. Les figures IV.12 et IV.13 illustrent les régressions linéaires des bases de données d'apprentissage et de validation respectivement. Elles montrent une forte corrélation entre la valeur de la capacité d'adsorption prédite par le modèle PMC et les données expérimentales.

Les coefficients de corrélations sont égaux à 0.9993 et 0.9999 ce qui implique que le modèle est satisfaisant en ce qui concerne la capacité d'adsorption de CI sur le biochar préparé.

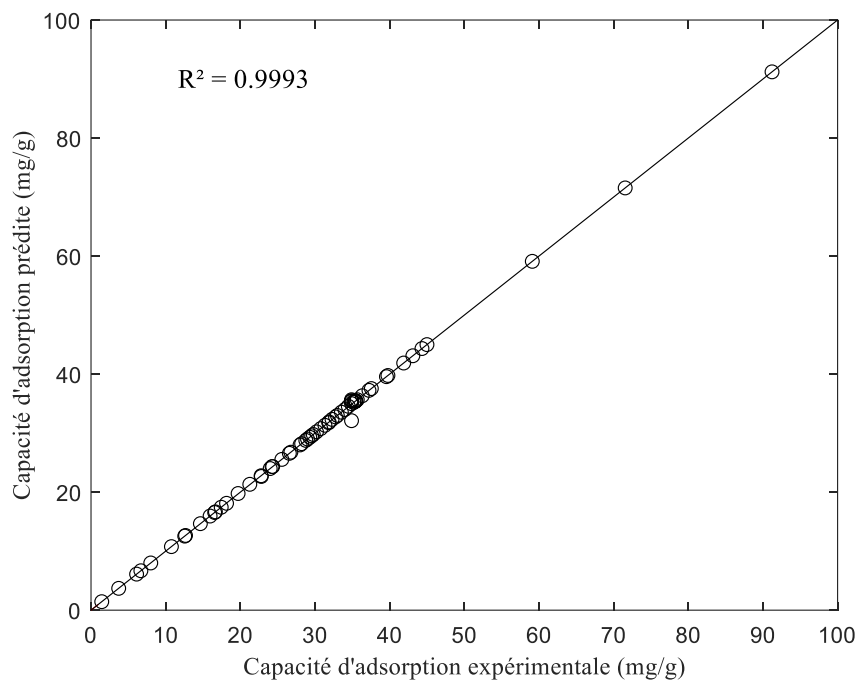


Figure IV.12 : Comparaison entre la capacité d'adsorption du colorant CI calculée par le modèle PMC et celle obtenue expérimentalement pour l'apprentissage.

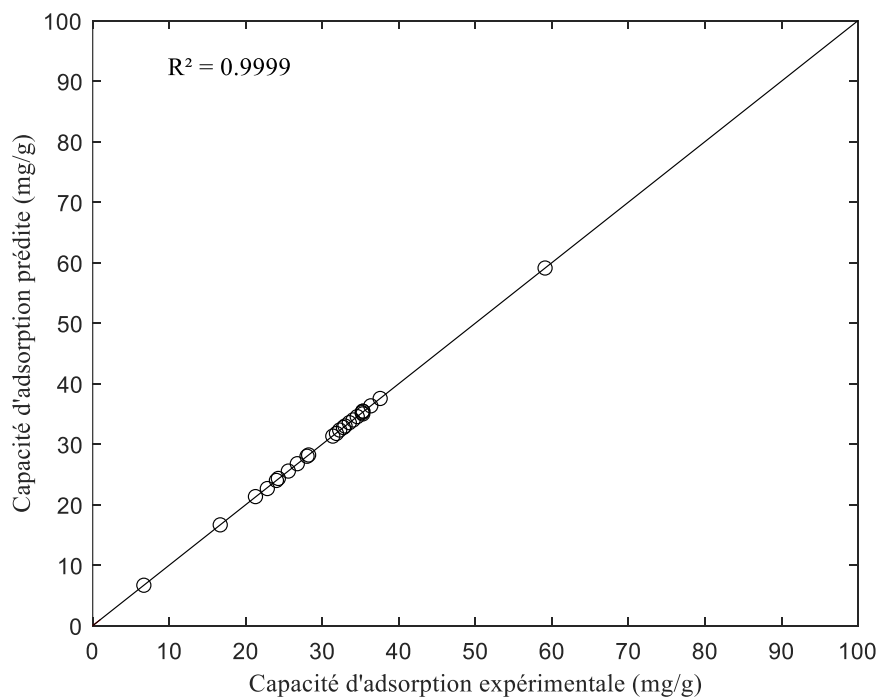
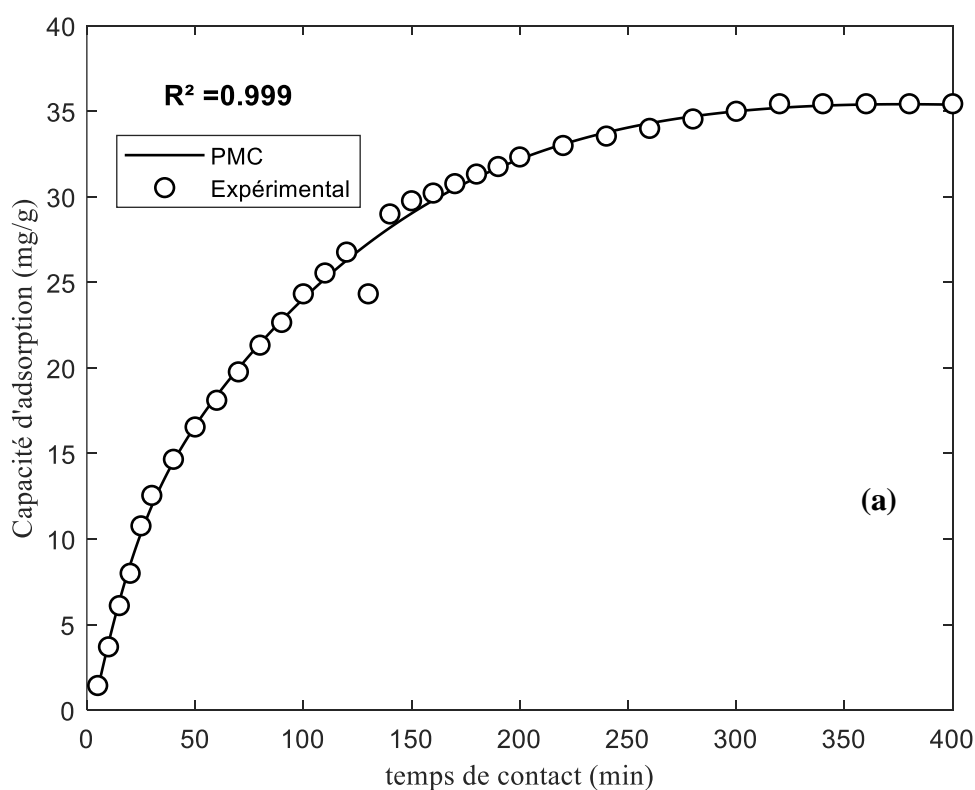


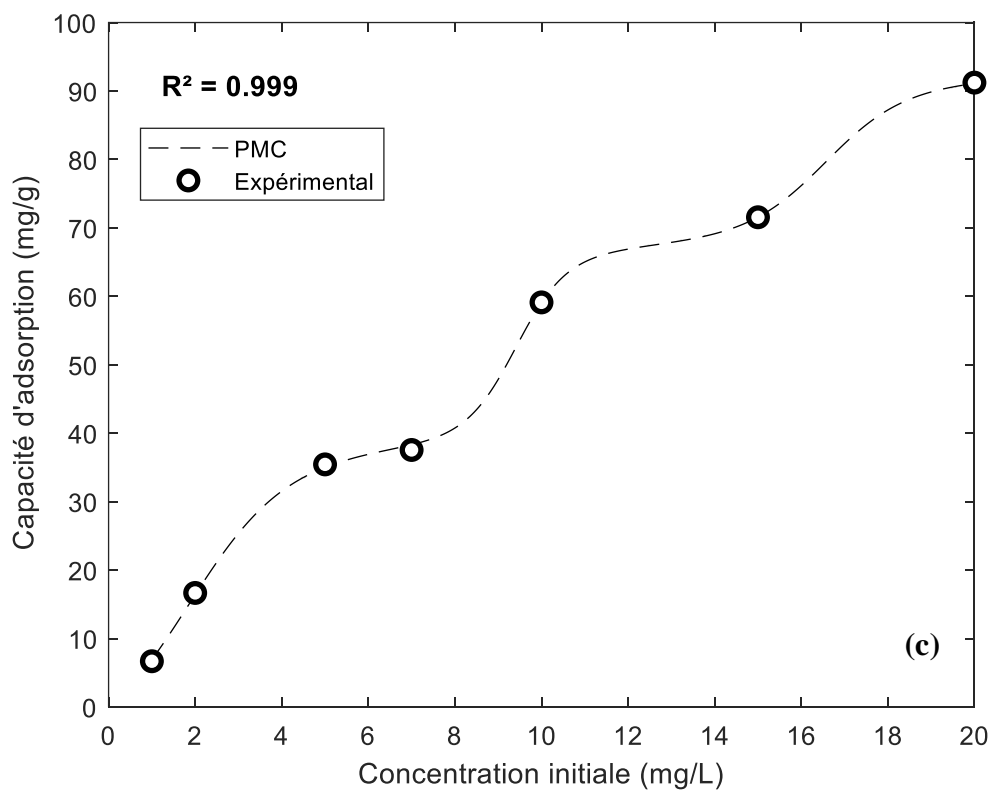
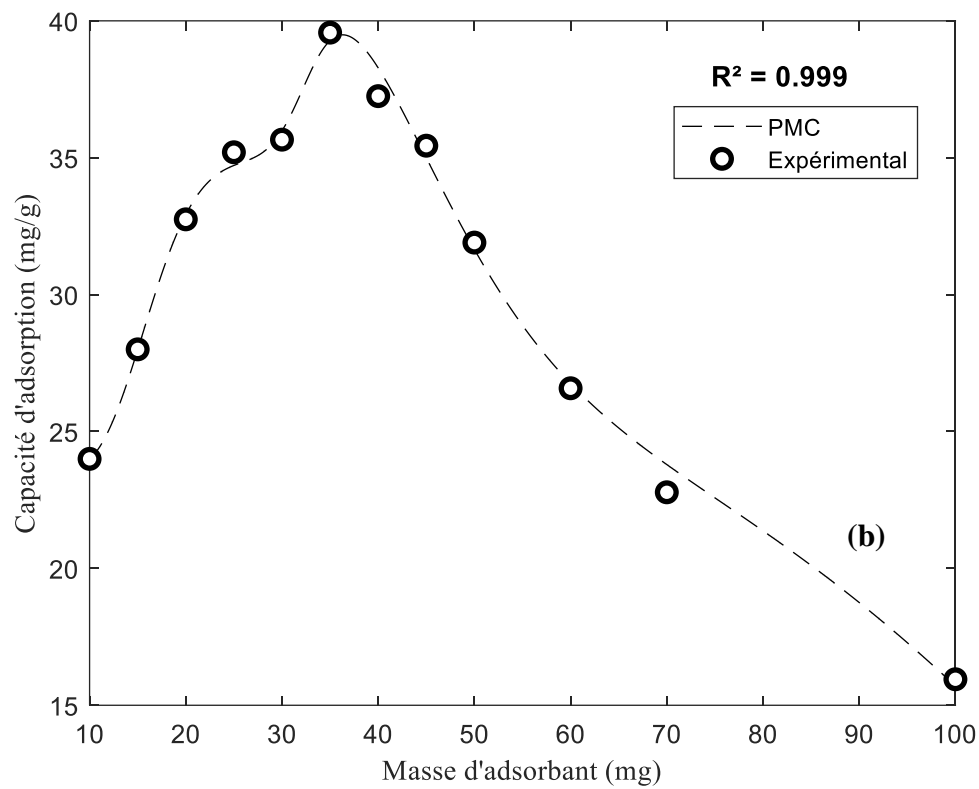
Figure IV.13 : Comparaison entre la capacité d'adsorption du colorant CI calculée par le modèle PMC et celle obtenue expérimentalement pour la validation.

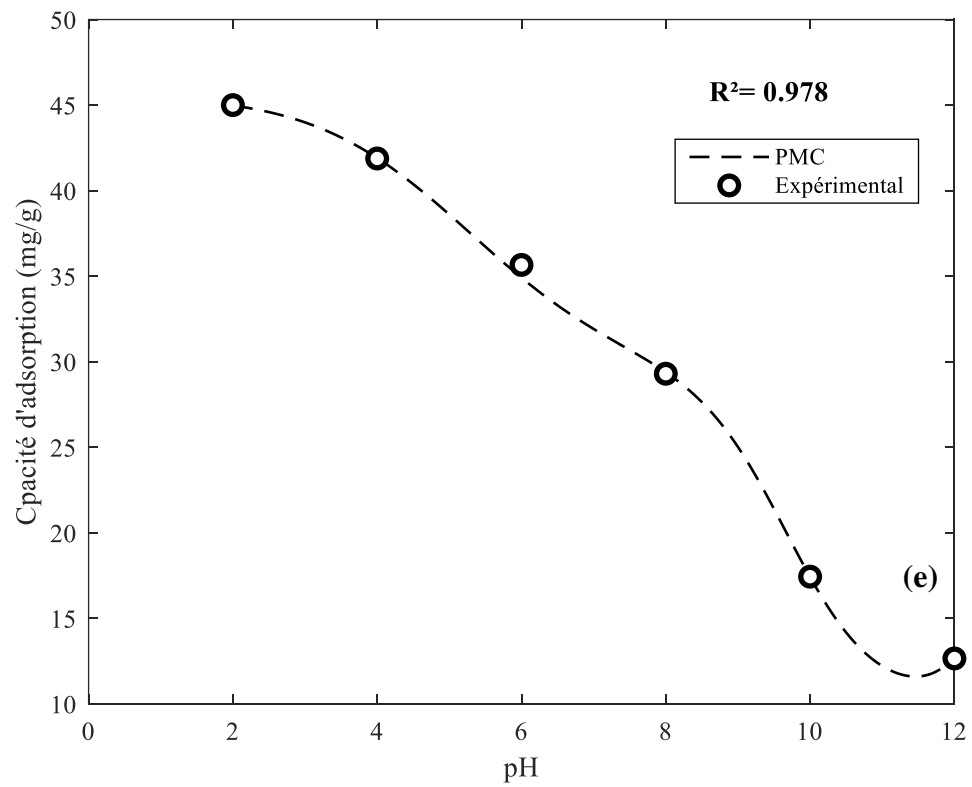
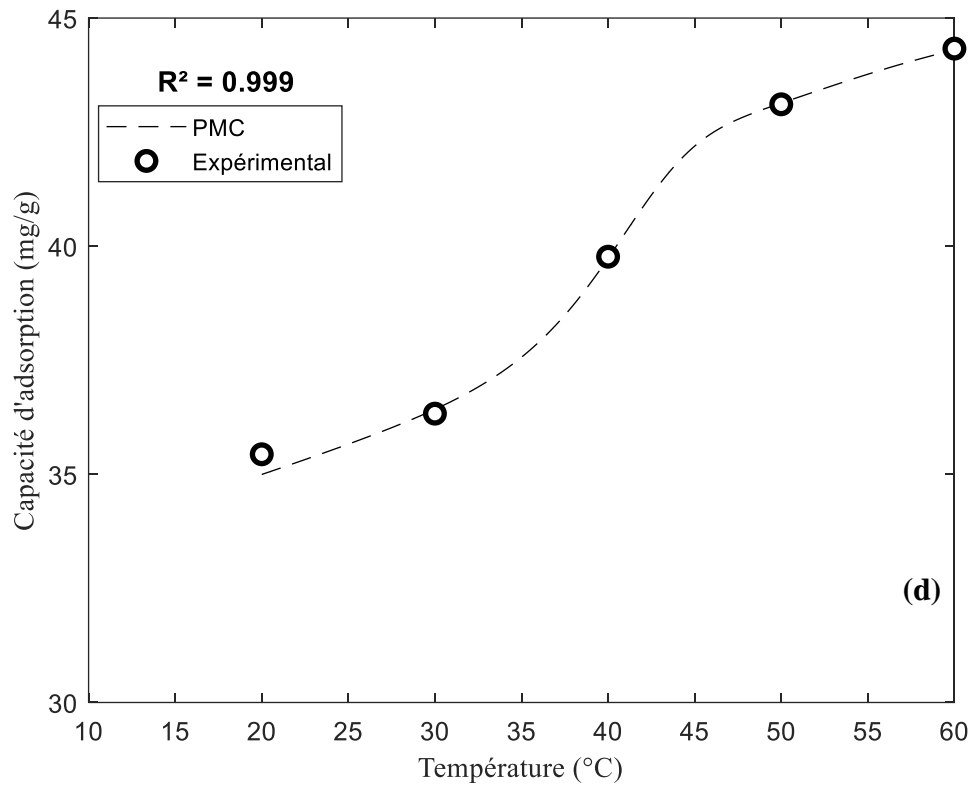
IV.6.4. Application du modèle de PMC

L'application de la structure optimale du modèle PMC, constituée de six neurones dans la couche d'entrée, un neurone dans la couche de sortie et sept neurones dans la couche cachée, sur l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption du colorant (CI). La figure IV.14 présente la variation de la capacité d'adsorption expérimentale et prédite par le modèle PMC en fonction des variables d'entrées.

D'après les résultats obtenus, on constate que les valeurs prédites par le modèle développé suivent d'une manière satisfaisante l'allure de courbes expérimentale.







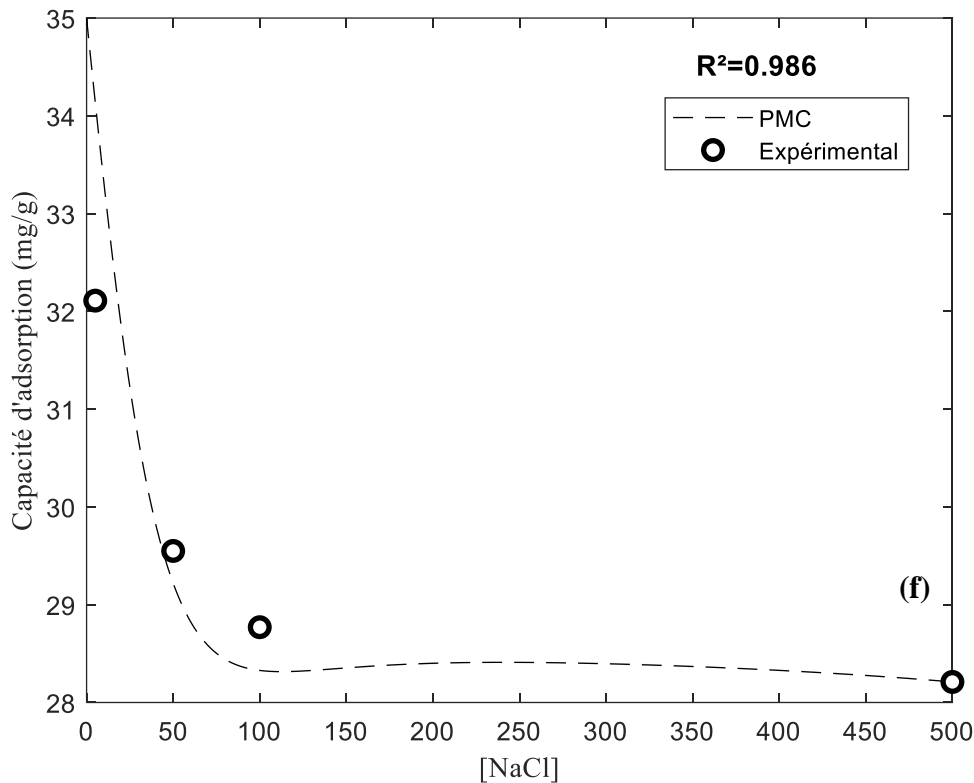


Figure IV.14 : Capacité d'adsorption expérimentale et prédite par le modèle PMC en fonction de (a) temps de contact, (b) masse d'adsorbant, (c) concentration initiale, (d) température, (e) pH et (f) concentration de sel.

IV.7. Sensibilité importance

L'importance relative des différentes variables d'entrée sur la capacité d'adsorption du colorant CI par le biochar issu des noyaux de jujube a été déterminée sur la base du modèle PMC. Le niveau de chaque variable d'entrée correspondant à la variable de sortie prédite est obtenu par la matrice de poids neuronale, énumérée dans le tableau IV.4, développé par Garson[19].

L'expression mathématique de cette méthode est exprimée par l'équation (IV.9)

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{N_h} \left[\left(\frac{|W_{jm}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|} \right) |W_{mn}^{ho}| \right]}{\sum_{k=1}^{N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{N_h} \left[\left(\frac{|W_{km}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|} \right) |W_{mn}^{ho}| \right] \right\}} \quad (IV.9)$$

où I_j est l'importance relative de la $j^{\text{ème}}$ variable d'entrée sur la variable de sortie, N_i et N_h sont les nombres de neurones d'entrée et de neurones cachés, respectivement. W est le poids des connexions, les exposants "i", "h" et "o" désignent respectivement la couche d'entrée, la couche cachée et la couche de sortie, et les exposants "k", "m" et n désignent respectivement les neurones d'entrée, les neurones cachés et les neurones de sortie.

Les variables d'importance relative calculées par l'équation (IV.9) sont représentées dans la figure IV.15. D'après les résultats obtenus, toutes les valeurs de l'importance relative des paramètres étaient supérieures à 10 %, ce qui indique que toutes les variables avaient des effets importants sur la capacité d'adsorption. Le temps de contact et la concentration initiale du colorant carmin d'indigo, avec une importance relative de 25.10 % et 24.77 %, semblent être les paramètres les plus importants sur la capacité d'adsorption du colorant par le biochar préparé, suivis par la quantité d'adsorbant et le pH avec une importance relative de 17.09 % et 11,47 %. Les autres paramètres, la température et la concentration du sel, possèdent presque la même importance relative.

Plusieurs études ont abouti à des conclusions similaires mais avec une différence dans l'ordre d'importance des variables [5,20]. Il semble que la variable la plus influente dépende des plages expérimentales adoptées dans le modèle d'essai.

Tableau IV.4 : Valeurs des poids : w_1 pour le poids entre la couche d'entrée et la couche cachée, W_2 pour le poids entre la couche cachée et la couche de sortie.

W ₁								W ₂	
Neurones	Variables d'entrées						Biais	Neurones	Poids
	t _{ag}	m _{ads}	C ₀	T	pH	[NaCl]			
1	1.7239	-3.3680	0.1908	0.5737	4.6666	0.5827	-0.8314	1	0.0934
2	0.7886	0.2945	0.0274	0.3947	0.1374	0.3865	-0.7850	2	1.1843
3	0.1420	0.0617	-7.3697	0.3219	0.1067	0.3266	-0.3063	3	0.0907
4	0.7886	0.2945	0.0035	0.3947	0.8202	0.3830	-0.7850	4	-0.7482
5	0.8868	0.2133	0.0274	0.5894	0.1514	0.3865	-0.7850	5	-0.0667
6	1.8054	-2.0680	-5.1398	0.5894	0.2640	0.5783	-3.0357	6	-0.2612
7	0.7886	-0.2945	-0.0274	-0.3947	-0.1514	-0.3865	0.7850	7	0.9683
								Biais	3.3198

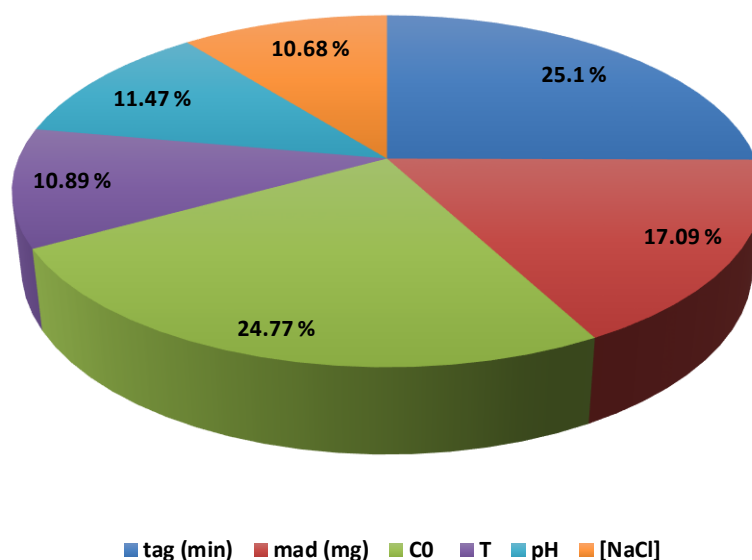


Figure IV.14 : Sensibilité importance des entrées du modèle PMC.

IV.8. Conclusion

Dans cette étude, la capacité d'adsorption du colorant carmin d'indigo par le biochar préparé à partir de noyaux de jujube a été modélisé par un type de réseau de neurones appelé perceptron multicouches (PMC). La meilleure structure du PMC a été trouvée avec sept neurones dans la couche cachée, six neurones dans la couche d'entrée et un seul neurone dans la couche de sortie en utilisant l'algorithme de régularisation bayésienne avec une fonction de transfert sigmoïde tangente (tansig) à la couche cachée et une fonction de transfert linéaire (purelin) à la couche de sortie. Les coefficients de corrélation de l'apprentissage et de la validation entre les sorties prédites par le modèle PMC et les sorties expérimentales sont 0.9993 et 0.9998 respectivement. Ces résultats ont prouvé l'accord des données théoriques et expérimentales.

Une étude de l'importance de la sensibilité des paramètres d'entrées a été menée en utilisant la structure sélectionnée (6-7-1). Les résultats obtenus montrent que le temps de contact et la concentration initiale ont une influence importante sur la capacité d'adsorption du colorant CI par rapport aux autres paramètres.

Références

- [1] V. Goetz, O. Pupier, et A. Guillot, « Carbon dioxide-methane mixture adsorption on activated carbon », *Adsorption*, vol. 12, n° 1, p. 55-63, janv. 2006, doi: 10.1007/s10450-006-0138-z.
- [2] R. Kant, « Adsorption of Dye Eosin from an Aqueous Solution on two Different Samples of Activated Carbon by Static Batch Method », *J. Water Resour. Prot.*, vol. 04, n° 02, p. 93-98, 2012, doi: 10.4236/jwarp.2012.42011.
- [3] N. Messikh, N. Bougdah, S. Bousba, et F. Djazi, « Modeling the adsorption of chlorobenzene on modified bentonite using an artificial neural network », *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 3, p. 100026, juin 2020, doi: 10.1016/j.crgsc.2020.100026.
- [4] N. Bougdah, N. Messikh, S. Bousba, F. Djazi, P. Magri, et M. Rogalski, « Adsorption of toluene from aqueous solutions onto polyethylene glycol modified bentonite: kinetic, isotherm studies and artificial neural network modeling », *Desalin Water Treat.*, vol. 231, p. 131-142, 2021.
- [5] N. Bougdah, S. Bousba, Y. Belhocine, et N. Messikh, « Application of multilayer perceptron network and random forest models for modelling the adsorption of chlorobenzene on a modified bentonite by intercalation with hexadecyltrimethyl ammonium (HDTMA) », *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 135, n° 1, p. 247-270, févr. 2022, doi: 10.1007/s11144-021-02121-6.
- [6] M. Sediri, S. Hanini, H. Cherifi, M. Laidi, et S. A. Turki, « Dynamic Adsorption Modelling of P-nitrophenol in Aqueous Solution Using Artificial Neural Network », 2017.
- [7] M. Sediri, S. Hanini, M. Laidi, S. A. Turki, et H. Mabrouk, « Artificial Neural Networks Modeling of Dynamic Adsorption From Aqueous Solution », 2017.
- [8] K. Hornik, M. Stinchcombe, et H. White, « Multilayer feedforward networks are universal approximators », *Neural Netw.*, vol. 2, n° 5, p. 359-366, janv. 1989, doi: 10.1016/0893-6080(89)90020-8.
- [9] N. Messikh, S. Bousba, et N. Bougdah, « The use of a multilayer perceptron (MLP) for modelling the phenol removal by emulsion liquid membrane », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 4, p. 3483-3489, août 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.06.053.

- [10] D. T. Pham et X. Liu, *Neural Networks for Identification, Prediction and Control*. London: Springer London, 1995. doi: 10.1007/978-1-4471-3244-8.
- [11] M. Mermillod, *Réseaux de neurones biologiques et artificiels: Vers l'émergence de systèmes artificiels conscients ?* De Boeck Supérieur, 2016.
- [12] « Application Des Reseaux De Neurones Pour Predire Le Rendement De L'extraction Liquide- Liquide Du Phenol ». Consulté le: 6 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses-algerie.com/2114621795685499/these-de-doctorat/universite-badji-mokhtar-annaba/application-des-reseaux-de-neurones-pour-predire-le-rendement-de-lextraction-liquide-liquide-du-phenol>
- [13] S. S. Haykin, *Neural networks: a comprehensive foundation*, Nachdr. New York, NY: Macmillan [u.a.], 1995.
- [14] M. Y. Ammar, « Mise en oeuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition batch-continu », Thèse de doctorat, Toulouse, INPT, 2007. Consulté le: 6 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2007INPT007G>
- [15] G. Dreyfus *et al.*, *Réseaux de neurones - Méthodologie et applications*. 2002. Consulté le: 6 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.science/hal-01125016>
- [16] R. Chauveau, « Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption: détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz ».
- [17] *Neural Network Systems Techniques and Applications: Advances in Theory and Applications*. Academic Press, 1998.
- [18] M. Delnavaz, « Application of Artificial Neural Networks for Prediction of Photocatalytic Reactor », *Water Environ. Res.*, vol. 87, n° 2, p. 113-122, févr. 2015, doi: 10.2175/WERD1400430.1.
- [19] G. D. Garson, « Interpreting neural-network connection weights », *AI Expert*, vol. 6, n° 4, p. 46-51, 1991.
- [20] E. S. Elmolla, M. Chaudhuri, et M. M. Eltoukhy, « The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton

process », *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, n° 1-3, p. 127-134, juill. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.068.

CONCLUSION GENERALE

La présente thèse a été consacrée à l'étude de deux axes majeurs de la dépollution environnementale, à savoir l'élimination des colorants organiques, en particulier le carmin d'indigo (CI) et la modélisation de cette technique de dépollution par un type de réseau de neurones susceptible d'approximer de systèmes complexes, particulièrement utile lorsque ces systèmes sont difficiles à modéliser à l'aide des méthodes statistiques classiques.

Le premier axe de cette recherche a porté sur le développement d'un adsorbant novateur pour l'élimination du CI dans les eaux usées. La préparation du biochar JB à partir de noyaux de jujube a été couronnée de succès, ouvrant la voie à une approche plus durable et économique pour traiter les effluents contenant des colorants. Les caractéristiques physico-chimiques approfondies du biochar ont été analysées, révélant une surface spécifique élevée et une structure mésoporeuse propices à une capacité d'adsorption élevée. Les expériences d'adsorption ont confirmé l'efficacité du biochar JB avec une capacité d'adsorption à l'équilibre de 166,46 mg/g à 20°C. Le modèle d'isotherme de Freundlich a été adapté aux données expérimentales d'équilibre, et la cinétique a suivi un modèle de pseudo-premier ordre. Les analyses thermodynamiques ont démontré que l'adsorption était un processus endothermique, renforçant la perspective d'une utilisation efficace du biochar JB. Les résultats ont souligné que le biochar JB représente un adsorbant prometteur en raison de sa capacité d'adsorption élevée, de son faible coût de production et de son impact environnemental réduit.

Le deuxième axe de recherche a porté sur l'utilisation d'un type de réseau de neurones appelé perceptron multicouches (PMC) pour prédire le comportement de la capacité d'adsorption en fonction des paramètres influençant le processus d'adsorption du colorant carmin d'indigo. Les résultats de l'apprentissage du PMC ont démontré que l'algorithme de la régularisation bayésienne est le plus performant ($R^2= 0.999$, $RMSE=0.5093$) parmi les autres algorithmes testés. La meilleure structure sélectionnée, sur la base de la valeur minimale de l'erreur RMSE, se compose de sept neurones dans la couche cachée avec une fonction de transfert sigmoïde tangente (tansig), six neurones dans la couche d'entrée correspondent aux paramètres influençant l'adsorption et un neurone dans la couche de sortie correspond à la capacité d'adsorption avec une fonction de transfert linéaire (purelin) à la couche de sortie.

Les résultats de performance du modèle PMC établi pour les phases d'apprentissage et validation pour la capacité d'adsorption montrent un bon accord entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle PMC. Ces résultats confirment la robustesse du modèle choisi. L'application de ce modèle permet de prédire le comportement de la capacité d'adsorption du colorant carmin d'indigo sur le biochar préparé à partir des noyaux de jujube.

Pour déterminer l'importance de chaque variable d'entrée, une analyse de sensibilité basée sur les poids neurones a été utilisée. Les résultats obtenus montrent que toutes les variables d'entrées ont une importance relative significative sur la capacité d'adsorption ($I_j > 10$) et ne peuvent pas être négligées.

En perspective, tout en appréciant d'atteindre l'objectif de cette étude, il serait souhaitable d'appliquer d'autres types de réseaux de neurones pour la prédiction du comportement du processus d'adsorption.

Séminaires

- Sara Satouh, Nabil Messikh, Nabil Bougdah, kinetics and thermodynamic studies on adsorption of organic pollutant from aqueous solution by activated biochar, séminaire international sur les sciences de la matière (physique et chimie) en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism le 17 et 18 Septembre 2021. Oran, Algérie.
- Sara Satouh, Nabil Messikh, Nabil Bougdah, development of adsorbent materials as an alternative to conventional treatments for the elimination of organic pollutants in water, séminaire international sur les sciences de la matière (physique et chimie) en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism le 17 et 18 Septembre 2021. Oran, Algérie.

Publications

- Sara Satouh, Salim Bousba*, Nabil Bougdah, Charf Eddine Bounoukta, Sabrina Halladja, Nabil Messikh, A Ziziphus jujuba waste-derived biochar as a low-cost adsorbent for the removal of Indigo carmine dye from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 289, 2023, 258-270.

RESUME

Cette thèse s'est concentrée sur un aspect essentiel de la dépollution environnementale en utilisant un biochar comme adsorbant. Dans la première partie de la recherche, l'accent a été mis sur la valorisation des déchets agricoles algériens, notamment le *Ziziphus jujuba*, pour produire un biochar à faible coût, appelé JB. Ce biochar a été obtenu par pyrolyse à 700°C pendant une heure dans une atmosphère inerte et a été utilisé comme adsorbant pour éliminer le colorant carmin d'indigo (CI) des solutions aqueuses. La caractérisation de JB a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (MEB-EDX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTR), spectroscopie Raman et Brunauer-Emmett-Teller (BET). L'adsorption du colorant CI en milieu aqueux a été étudiée afin d'évaluer la capacité d'adsorption du JB, qui est estimée à environ 166,46 mg/g. L'étude cinétique indique que le temps d'équilibre est de 300 minutes et que le pseudo premier ordre convient le mieux à ce processus. L'étude des isothermes a montré que l'adsorption est bien adaptée au modèle de Freundlich. L'étude thermodynamique a révélé que le mécanisme de sorption présente une nature spontanée, endothermique et de physisorption.

La seconde partie s'articule sur la modélisation de l'adsorption du colorant CI par le perceptron multicouche (PMC). En raison de non linéarité dans le processus d'adsorption, un perceptron multicouche (PMC) a été développé pour prédire le comportement de la capacité d'adsorption du colorant. Les résultats ont montré que le PMC de structure (6-7-1) était très précis pour prédire le comportement de la capacité d'adsorption du colorant en fonction des variables d'entrées. Cette précision se traduit par un coefficient de corrélation élevé (0.99) et une erreur quadratique moyenne de 0.5039. En outre, l'analyse de sensibilité basée sur le modèle PMC a montré que toutes les variables d'entrées ont une importance relative significative sur la capacité d'adsorption ($I_j > 10$) et ne peuvent pas être négligées.

Mots-clés : *Ziziphus jujuba* ; Biochar ; Adsorbant ; carmin d'indigo ; Isothermes ; Cinétique ; Thermodynamique ; réseaux de neurones ; perceptrons multicouches.

ABSTRACT

This thesis focused on a critical aspect of environmental remediation using biochar as an adsorbent. In the first part of the research, the emphasis was on the valorization of Algerian agricultural waste, specifically *Ziziphus jujuba*, to produce a cost-effective biochar named JB. This biochar was obtained through pyrolysis at 700°C for one hour in an inert atmosphere and was utilized as an adsorbent to eliminate indigo carmine (IC) dye from aqueous solutions. The characterization of JB with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman, and Brunauer-Emmett-Teller (BET) were carried out. The adsorption of IC dye from aqueous medium was investigated in order to evaluate the adsorption capacity of the JB, which was around 166.46 mg/g. Kinetic study indicates that the equilibrium time was estimated to 300 minutes and the pseudo first order best suited this process. Isotherm modeling shows that the adsorption was fitted well by the Freundlich model. Thermodynamic study revealed that the sorption mechanism exhibits a spontaneous, endothermic and physisorption nature.

The second part focuses on modeling CI dye adsorption using a multilayer perceptron (MLP). Due to non-linearity in the adsorption process, an MLP was developed to predict the dye's adsorption capacity behavior. Results indicated that the (6-7-1) structured MLP was highly accurate in predicting the behavior of dye adsorption capacity based on input variables. This accuracy is evident in a high correlation coefficient (0.99) and a root-mean-square error of 0.5039. Additionally, sensitivity analysis based on the MLP model highlighted the significant relative importance of all input variables on adsorption capacity ($I_j > 10$), emphasizing their indispensability.

Keywords: *Ziziphus jujuba* ; Biochar ; Adsorbent ; indigo carmine ; Isotherms ; Kinetics ; Thermodynamics ; neural networks ; multilayer perceptrons.

ملخص

نمذجة امتزاز الملوث العضوي بواسطة الفحم الحيوي المستمد من نفايات عضوية

ركزت هذه الأطروحة على جانب أساسي من المعالجة البيئية باستخدام الفحم الحيوي كمادة ماصة. في الجزء الأول من البحث، تم التركيز على تمييز النفايات الزراعية الجزائرية، ولا سيما زيزيفوس العناب، لإنتاج الفحم الحيوي منخفض التكلفة، المسمى JB. تم الحصول على هذا الفحم الحيوي عن طريق الانحلال الحراري عند 700 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة في جو خامل وتم استخدامه كمادة ماصة لإزالة صبغة القرمزي النيلي (CI) من المحاليل المائية. توصيف JB تم باستعمال حيود الأشعة السينية (XRD)، المسح المجهر الإلكتروني إلى جانب التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة من الطاقة (SEM-EDS)، مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) إلى جانب التحليل الطيفي Raman و Brunauer-Emmett-Teller (BET). تم فحص امتزاز صبغة CI في الوسط المائي من أجل تقييم قدرة الامتزاز لـ JB، والتي قدرت بحوالي 166.46 مغ/غ. تشير الدراسة الحركية إلى أن الزمن اللازم لحدوث التوازن يقدر بـ 300 دقيقة وأن الدرجة الأولى لنموذج الحركة هو الأنسب لهذه العملية. تظهر نمذجة الإيزوثرم أن الامتزاز يتلاءم بشكل جيد مع نموذج فروندليتش. كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية أن آلية الامتزاز تظهر طبيعة عشوائية وماصة للحرارة وامتصاص فيزيائي.

ويركز الجزء الثاني على نمذجة امتزاز صبغة CI بواسطة الإدراك الحسي متعدد الطبقات (PMC). بسبب عدم الخطية في عملية الامتزاز، تم تطوير الإدراك الحسي متعدد الطبقات (PMC) للتنبؤ بسلوك قدرة الامتزاز للصبغة. أظهرت النتائج أن PMC للتركيب (1-7-6) كان دقيقاً جداً في التنبؤ بسلوك قدرة امتزاز الصبغة اعتماداً على المتغيرات المدخلة. تؤدي هذه الدقة إلى معامل ارتباط عالي (0.99) وخطأ جذر متوسط مربع قدره 0.5039. علاوة على ذلك، أظهر تحليل الحساسية المعتمد على نموذج PMC أن جميع المتغيرات المدخلة لها أهمية نسبية كبيرة على قدرة الامتزاز ($10I_j >$) ولا يمكن إهمالها.

الكلمات المفتاحية: زيزيفوس العناب؛ الفحم الحيوي؛ المميزات؛ القرمزي النيلي؛ متساوي الحرارة؛ الحركية؛ الديناميكا الحرارية؛ الشبكات العصبية؛ متعدد الطبقات الإدراكية.



A *Ziziphus jujuba* waste-derived biochar as a low-cost adsorbent for the removal of Indigo carmine dye from aqueous solution

Sara Satouh^{a,b}, Salim Bousba^{c,d,*}, Nabil Bougdah^{b,e}, Charf Eddine Bounoukta^{f,g}, Sabrina Halladja^a, Nabil Messikh^b

^aDépartement de Chimie, Faculté des Sciences, Université 20 Août 1955-Skikda, Algérie, emails: s.satouh@univ-skikda.dz (S. Satouh), s.halladja@univ-skikda.dz (S. Halladja)

^bLaboratoire de Recherche Sur La Physico-chimie Des Surfaces Et Interfaces, Faculté Des Sciences, Université 20 Août 1955, Skikda, Algérie, emails: n.bougdah@univ-skikda.dz (N. Bougdah), nabchem@yahoo.fr (N. Messikh)

^cDépartement de Génie des Procédés, Faculté de Génie des Procédés, Université Salah Bounoukta Constantine 3, Algérie

^dLaboratoire Médicament et Développement Durable (ReMeDD), Université Constantine 3, Constantine, Algérie, email: salim.bousba@univ-constantine3.dz (S. Bousba)

^eDépartement de Génie des procédés, Faculté de Technologie, Université 20 Août 1955-Skikda, Algérie

^fDepartamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – Centro Mixto CSIC/Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio, 49, 41092, Sevilla, Spain

^gLaboratoire de Génie des Procédés Chimiques-LGPC, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université FERHAT ABBAS SETIF-1, 19000, Setif, Algeria, email: charfeddinebounoukta@gmail.com (C.E. Bounoukta)

Received 2 November 2022; Accepted 5 March 2023

ABSTRACT

In this work, a local Algerian agricultural waste biomass, *Ziziphus jujuba*, was valorized into a new low-cost biochar (JB). The biochar was produced by a simple pyrolysis at 700°C for 1 h under an inert atmosphere and was used as a low-cost adsorbent to remove Indigo carmine dye (IC) from aqueous solution. The JB biochar was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, Raman, pH_{pzc} and Brunauer–Emmett–Teller physico-chemical techniques. Adsorption studies were conducted using a batch process to study the effects of contact time, adsorbent amount, initial IC dye concentration, initial pH, ionic strength, and temperature. The Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm models were used to analyze equilibrium adsorption data, while the pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion models were used to analyze kinetic data. The equilibrium data was well fitted to the Freundlich isotherm with an R^2 value of 0.974. The theoretical maximum adsorption capacity was found to be 166.46 mg/g at 20°C according to the Langmuir model. The adsorption kinetic was found to follow the pseudo-first-order kinetic model. Thermodynamic study showed that the adsorption of IC onto JB biochar was feasible, spontaneous and endothermic.

Keywords: *Ziziphus jujuba*; Biochar; Adsorbent; Indigo carmine; Isotherms; Kinetic; Thermodynamic

* Corresponding author.

1. Introduction

The widespread use of organic dyes in various industries, such as food, textiles, and cosmetics, has led to the release of large amounts of industrial wastewater into the environment without proper treatment [1–3]. These wastewater effluents contain highly toxic and non-degradable azo and aromatic structures which can harm the ecological environment and human health [4,5].

Indigo carmine (IC) is a synthetic dye found naturally in the so-called *Indigofera tinctoria* plant that was discovered as early as 1600 B.C. [6]. The IC anionic dye can be used in multi-industries such as textile, food, pharmaceutical, cosmetics, and paper for the coloration of their product [7–11] as well as it has been used in the field of biology as microscope stains and indicator for analytical chemistry domain research [12]. However, the industrial effluent in water is highly toxic and leads to serious environmental issues, and can harm ecosystems even at low concentrations [13]. The contact of IC with the human body can affect the skin and eyes by irritation and cause permanent injury to the cornea as well as conjunctive [14]. IC can also provoke gastrointestinal irritation that leads to vomiting, nausea, and diarrhea [15]. Therefore, the immediate treatment of IC harmful pollutants in the wastewater after deposit is essential.

Several processes have been proposed for the elimination of IC dye from wastewater, such as electrolysis [16,17], ultrafiltration [18,19], photochemical [20,21], electrocoagulation [22,23], biological [24–26], and adsorption methods [27–29]. Among mentioned, the adsorption method appears as one of the best alternatives for removing complex aromatic molecular indigo matter due to its simplicity of low-cost operating and available maintenance design [28–30].

The effectiveness of the adsorption process largely depends on the nature of adsorbent especially pore size distribution, porosity, and surface area [31]. The selection of the appropriate solid material is crucial for the successful implementation of adsorption-based purification techniques. Various natural and synthetic adsorbents have been used to eliminate dyes from synthetic wastewater. These materials include clays/zeolites and their composites [32], biosorbents [33], agricultural solid wastes [34], industrial by-products and their composites [35], metal organic frameworks [36], and miscellaneous materials [37]. Recently, biochar which is a carbonaceous material derived from biomass has gained increasing attention due to its desirable properties, such as a high content of porous structures and a large specific area, good cation exchange capacity, hydrophobicity, and non-corrosiveness. As a result, biochar has emerged as an excellent adsorbent for removing pollutants from wastewater [38,39]. Additionally, biochar can play a vital role in improving environmental management and developing sustainable energy production [40].

Most carbonaceous matters from biomass are obtained by pyrolysis thermochemical process in an oxygen-limited environment [41]. Many organic wastes, different temperature ranges, and controlled flow of various gases are used as pyrolysis parameter conditions for the development of new adsorbents-based biochar.

Thus, carbon materials from *Ziziphus jujuba* (ZJ) are especially attractive adsorbents. The ZJ is abundant, readily

available at a low cost, and presents excellent thermochemical resistance, which can yield a large quantity of final matter with the required structural textural properties [42].

The aim of this study is the synthesis of adsorbent material derived from agricultural waste biomass, namely, *Ziziphus jujuba* (ZJ) by a simple pyrolysis method, which has the advantages of low cost and ease of operation. To the best of our knowledge, this is the first study to explore the use of the ZJ based biochar for indigo carmine removal from water. The present work lies in the exploration of a new, sustainable and cost-effective adsorbent material for the removal of indigo carmine dye from water.

The structure-textural properties analyses are investigated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), X-ray diffraction (XRD), Raman, and Brunauer–Emmett–Teller (BET) physicochemical techniques. At the same time, the effect of the adsorption media parameters like contact time, adsorbent amount, initial dye concentration, initial pH, ionic strength, and temperature have been performed with the goal of achievement of high IC adsorption capacity. For further, various kinetic and isotherm models and thermodynamic studies are carried out to state the adsorption mechanism of the IC dye on the biochar.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

Indigo carmine commonly known as Acid Blue 74 is a water-soluble powder with a purple color, having a molecular formula of $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$ (with a molecular weight of 466.36 mg/g), which was obtained from (Merck KGaA, Germany) and used as procured. A 1,000 mg/L stock solution of the dye was prepared using deionized water.

2.2. Adsorbent preparation

In this study, *Ziziphus jujuba* (ZJ), one of the most abundant agricultural wastes in the Mediterranean region, was used as a raw material to derive a carbon-based adsorbent. ZJ was collected from the Skikda region in the northeast of Algeria, washed with distilled water, and air-dried for several days. The dried sample was ground and sieved to obtain a reduced particle size (0.5–1 mm) and was subsequently used to prepare the biochar sample.

The biochar preparation from raw ZJ was carried out by heat treatment pyrolysis process in a tubular steel furnace, with operating conditions of 5°C/min heating rate, 100 cm³/min nitrogen flow rate, and maximum temperature of 700°C for 1 h. After pyrolysis, the obtained biochar is neutralized and washed using 0.1 M HCl, then laved several times with distilled water and finally dried at 100°C for 24 h. The final obtained biochar is labeled (JB).

2.3. Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) images are performed in a HITACHI S-4800 microscope (Hitachi, Ltd., Japan) FEG-fitted with secondary and back-scattered

electron detectors. The compositional analysis was obtained with microanalysis energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), operating at a working distance of 15 mm, and a voltage of 2 kV. The micrographs were taken at a 4 mm working distance and 20 kV voltage.

XRD patterns are made at room temperature on a PANalytical X'Pert Pro diffractometer (Malvern PANalytical Ltd., UK) with copper K α radiation at a wavelength of 1.541 Å, operated at 45 kV and 40 mA. Diffractograms were performed with a 2 θ range from 10° to 90°, with a step size of 0.05° and a time per step of 300 s. The crystalline phases' structural parameters determination: inter-layer spacing (d_{002}), The aromatic layer stacking heights (L_c), lateral size (L_a), and the average number of aromatic layers per carbon crystallite (N_{avg}) (defined graphically according to Li et al. [43] were calculated by the followed equations using Bragg' and Scherrer empirical equations [44].

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}} \quad (1)$$

$$L_c = \frac{K_c \lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}} \quad (2)$$

$$L_a = \frac{K_a \lambda}{\beta_{100} \cos \theta_{100}} \quad (3)$$

$$N_{avg} = \frac{L_c}{d_{002}} + 1 \quad (4)$$

where λ is the wavelength of the X-radiation (1.541 Å); θ_{002} or θ_{100} is the Bragg diffraction angle of the (002) or (100) plane; β_{002} or β_{100} is the full width of the (002) or (100) peaks at half maximum intensity (FWHM), and K_c or K_a is a shape factor depending on the diffracted plane (0.89 for the (002) and 1.84 for (100)).

FTIR spectrum of the JB biochar was performed in a Shimadzu FTIR 8400 (Shimadzu, Japan) having a standard mid-IR DTGS detector using the KBr pellets technique. The spectra was recorded between 4,000 and 400 cm^{-1} .

Raman measurements are performed on a HR800 Horiba Jobin Yvon dispersive microscope (HORIBA, Ltd., Japan) with a confocal aperture of 1,000 μ , a laser spot diameter of 0.72 μ , and a spatial resolution of 360 nm. The microscope is equipped with 600 tours/mm diffraction grating using a CCD detector, a green laser ($\lambda = 532.14$ nm) working at 20 mW maximum power, and a 100 \times objective.

The textural properties measurement of the JB biochar adsorbent is carried out by the liquid nitrogen adsorption-desorption tests measurements at 77 K temperature in Micromeritics ASAP 2010 equipment (Micromeritics, Inc., USA). Previously, the sample is degassed at 350°C for 12 h in a vacuum.

The determination of the pH at the point of zero charge (pH_{pzc}) was conducted using drift method [45] by adjusting the pH of 50 mL/0.01 mol/L NaCl solutions to values between 2 and 10. JB biochar of 0.025 g were added and the final pH was measured after 24 h under agitation. The

pH_{pzc} is the point where $\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$ (i.e., the intersection along the initial pH axis).

2.4. Adsorption studies

Batch adsorption experiments were performed to study the effects of contact time (5–400 min), adsorbent amount (10–100 mg), initial dye concentration (1–20 mg/L), temperature (20°C–60°C), and initial pH (2–12) on the removal of IC dye. The batch experiments were carried out in Erlenmeyer flasks, adding 0.045 g of adsorbent and 500 mL of IC solutions. Then the flasks are placed on a rotary shaker at 300 rpm and the samples are taken at regular time intervals and centrifuged at (5,000 rpm). The IC content in the supernatant liquid is determined and analyzed on a UV-visible spectrophotometer (Analytik Jena, Germany) with the maximum wavelength of 610 nm. The amount of IC adsorbed on JB biochar q_e (mg/g) is calculated according to the following equation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

where C_0 and C_e are the initial and equilibrium or residual IC concentrations, respectively (mg/L). V is the volume of IC solution (L), and m is the mass of adsorbent (g). The IC removal percentage $R(\%)$ was calculated by the following formula:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the JB biochar

3.1.1. Morphology analysis by SEM-EDX

Firstly, the pyrolysis effect on the surface structure of the prepared carbon biochar is carried out by SEM-EDX. The luminous region in the images corresponds to the minerals of ash impurities in the final obtained carbon material. The JB sample, pictures in Fig. 1. show that there are fragments found on the surface structure of JB with separated aggregates and high nearby low pores size developments.

Herein, elements content analysis by EDX of the JB (Table 1) reveals that in the company of high carbon content (87.17 wt.%), with limited oxygen (6.98 wt.%). Different minerals and chlorine arises from the natural source. The inorganic matter release with more oxygen load can improve the polarity and hydrophilicity of biochar properties [46] and allows for a more accessible porous surface.

3.1.2. XRD, Raman and FTIR analysis

The different crystalline phase's diffractograms of JB adsorbent analyzed by XRD are shown in Fig. 2.

In typical of the amorphous carbon materials, two distinct characteristic peaks of the 002 plane 20°–25° and 100 plane 40°–45° 2 θ . The mentioned plane is dedicated respectively to the amorphous and the graphitic carbon. Besides,

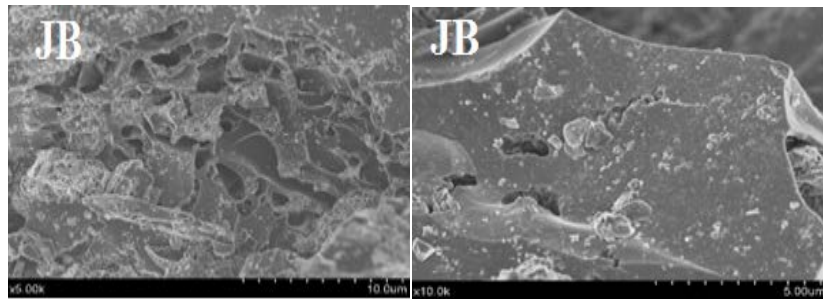


Fig. 1. Scanning electron microscopy images of JB biochar.

Table 1

Element composition of the prepared JB biochar analyzed by scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectroscopy

Element	wt. %
C	87.17
O	6.98
Al	0.09
Si	0.06
P	0.29
Cl	2.23
K	0.13
Ca	1.76
Fe	1.3

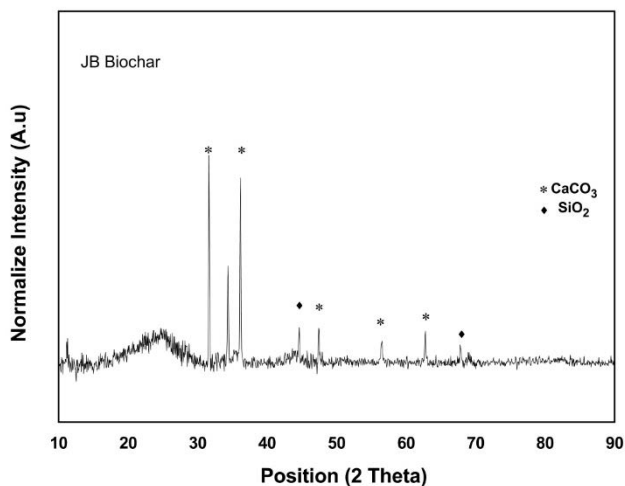


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the JB biochar.

the peaks at around $80^\circ 2\theta$ of the (110) plane correspond also to the turbostratic state structure of the carbon. The sharp peaks are contributed to the different minerals crystalline phases presented in the carbon biochar as well as calcium carbonate CaCO_3 (Rhombohedral, ICDD 00-005-0586) and silicon oxide SiO_2 (Hexagonal, ICDD 00-046-1045) from X'Pert HighScore patterns by comparison with PDF2 ICDD2000 (Powder Diffraction File 2 International Center for Diffraction Data, 2000) database.

Table 2

Structural parameters calculated from X-ray diffraction and Raman

Sample	JB biochar
L_c (nm)	1.25
L_a (nm)	105.84
N	4.4
d_{002} (nm)	0.36
Crystallite size (nm)	1.32
I_D/I_G	0.87

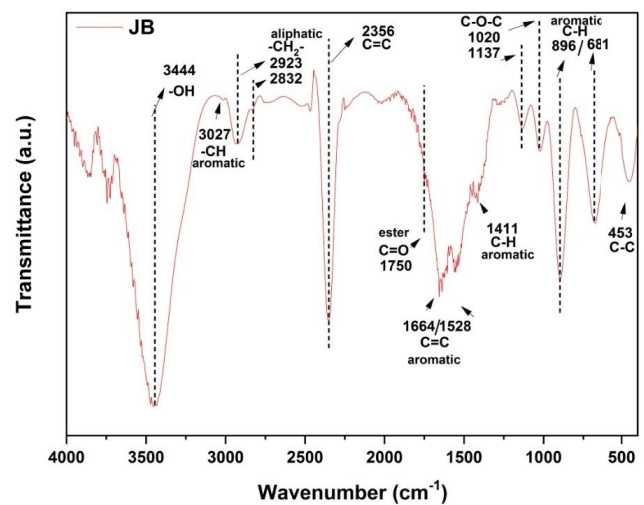


Fig. 3. Fourier-transform infrared spectra for JB biochar.

The carbon crystallite parameters were calculated and are listed in Table 2. The average means number of crystallite carbon of the JB biochar is calculated to be in the range of 4–5. The inter-planar spacing d_{002} is highly superior to 0.36 (graphite crystallite), corroborating that the sample is far from graphitization and is disordered [47].

The length of the separated graphitic aggregates crystallite is low, in contrast to the lateral size of the crystallite L_a which is very high.

The analyzed functional groups by FTIR spectra are shown in Fig. 3. The broad absorption band at absorbance superior to $3,100 \text{ cm}^{-1}$ with a maximum at about $3,344 \text{ cm}^{-1}$

is characteristic of the O–H stretching of the adsorbed water and phenol carboxyl groups [48]. The bands at around $3,027\text{ cm}^{-1}$ were assigned to $-\text{CH}$ stretching in aromatic structures [49]. Bands centered at $2,923/2,832\text{ cm}^{-1}$ were attributed to asymmetric/symmetric C–H bending in the aliphatic structure, respectively. The bands at $2,356\text{ cm}^{-1}$ could be attributed to (C=C) vibration in alkyne groups [50]. The band at $1,750\text{ cm}^{-1}$ was related to C=O stretching of carboxylic groups [51]. Bands at $1,664$ and $1,528\text{ cm}^{-1}$ are related to C=C stretching in aromatic structures of the carbon lignin Z] part; the absorption band at $1,411\text{ cm}^{-1}$ was assigned to an aromatic ring-like C–C stretching mode in polyaromatics [52]. Bands at $1,137$ and $1,020\text{ cm}^{-1}$ are related to C–O–C stretching in aromatic rings, and the bands at 453 cm^{-1} are associated with C–C stretching [53]. The bands at 896 and 681 cm^{-1} mean the vibration of aromatic C–H out-of-plane bending [54].

Raman spectroscopy is used for the determination of the structural defects in the carbon-based materials; the spectra display two distinct peaks Fig. 4. D-band ($1,340\text{ cm}^{-1}$) and G-band ($1,600\text{ cm}^{-1}$), are generally assigned respectively to zone center phonons of E_{2g} symmetry and K-point phonons of A_{1g} symmetry [55]. The peaks are expected to the graphite structure defects and graphitic layers in the biochar, respectively [56]. The intense G band manifests and corroborates with FTIR analysis the presence of high sp^2 hybridization, while the D band appearance in the Raman shift is linked to the sp^3 hybridizations existence and defects degree [57]. The I_D/I_G ratio can be used to describe the disorder degree of biochar. The I_D/I_G intensity ratio for the JB biochar is equal to 0.87, indicating the disordered structure of carbons.

3.1.3. Specific surface area and pore structural characterization analysis

The texture properties analysis by N_2 adsorption–desorption isotherms of JB biochar is shown in Fig. 5. Adsorption–desorption curves belong to typical type I of the

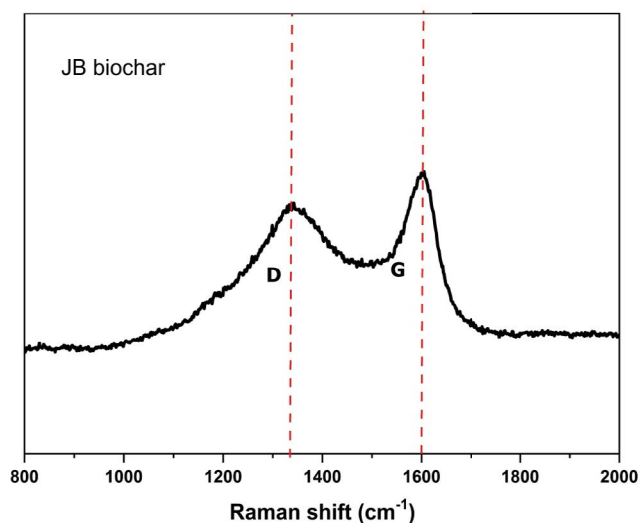


Fig. 4. Raman spectra for JB biochar.

Langmuir model, indicating the presence of microporous structures [58].

The specific surface area is calculated using the BET equation, while sizes and pore distribution were determined by Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method using the desorption curve.

Herein, all the calculated texture parameters summarized in Table 3 show high values data for our JB biochar. The BET surface area was $368.6\text{ m}^2/\text{g}$. In fact, a mesoporous surface is developed with a limited accessible microporous surface. Likewise, the calculated means average pores diameter by BJH method of mesopores is equal to 3.0 nm . Interestingly, high specific surface area and more mesoporous structure depicted more active site exposure and were beneficial for high adsorption capacities [59].

3.1.4. Determination of the pH of the point of zero charge

The pH of the point of zero charge (pH_{pzc}) refers to the pH value at which the surface of a material has a neutral charge and there is an equal number of positively and negatively charged species present. The pH_{pzc} of a material is dependent on its chemical composition and the functional groups on its surface. The result for the determination of pH_{pzc} of JB biochar is shown in Fig. 6. From Fig. 6, the pH_{pzc} value is approximately 8.26. Therefore, the surface of JB biochar was a negatively charged at pH over this value and positively charged at pH below this value. The obtained pH_{pzc} value

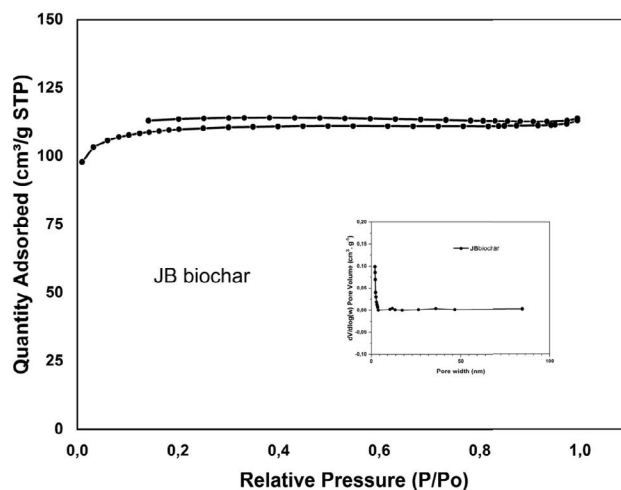


Fig. 5. N_2 adsorption–desorption isotherms for JB biochar.

Table 3
Calculated textural parameters of JB biochar

Biochar	JB
Brunauer–Emmett–Teller surface area (m^2/g)	368.6
Barrett–Joyner–Halenda pore volume (cm^3/g)	0.013
Pore diameter (nm)	3.0
Mesoporous surface (m^2/g)	325
Microporous surface (m^2/g)	0.123

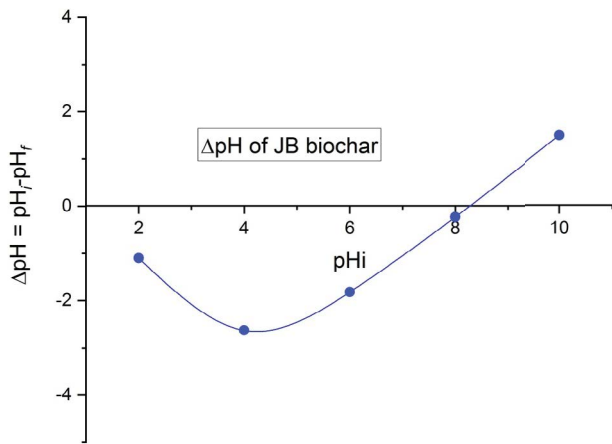


Fig. 6. Determination of pH_{pzc} using drift method.

of the JB biochar is in agreement with the values obtained for biochars in the literature [60,61].

3.2. Adsorption studies results

3.2.1. Effect of contact time on adsorption equilibrium

Fig. 7. show the result of dynamic adsorption of IC dye onto JB biochar. In the beginning, the adsorption increased rapidly until equilibrium was reached at about 300 min. The initial rapid rate of IC adsorption probably due to the availability of a large number of active sites for adsorption and the following decrease may be due to the saturation of the adsorption sites and attainment of equilibrium [42]. In the process application, the quicker adsorption phenomenon is useful since the shorter contact time effectively achieves for a smaller size of the contact equipment, which in turn directly affects both the operation cost and capacity of the process [62].

3.2.2. Effect of the amount of adsorbent

The effect of the mass of biochar on the adsorption of IC was studied by varying the mass of the adsorbent from (10–100 mg). It was seen (Fig. 8.) that the removal of IC increases on increasing the mass of the biochar due to an increase in the number of active sites [63]. Beyond 45 mg of adsorbent, the IC removal remains unchanged and the adsorption capacity of the adsorbent starts to decrease. Therefore, a mass of 45 mg was selected as the optimal adsorbent dose and used for all sets of experiments.

3.2.3. Effect of temperature

The influence of temperature on the adsorption of IC dye from water is analyzed by varying the temperature between 293 and 333 K. It was clear (Fig. 9.) that increasing temperature led to an increase in the amount of IC dye adsorbed at equilibrium. Such an increase in the adsorption capacity of IC dye may either be due to the creation of some new active sites on the adsorbent surface or to the acceleration of some originally slow adsorption steps [42].

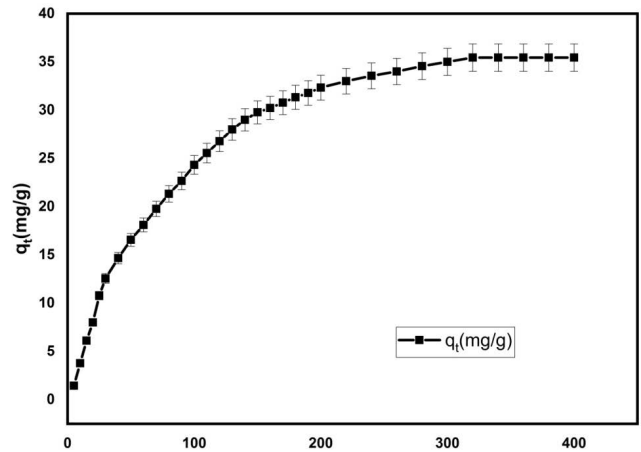


Fig. 7. Effect of contact time on the adsorption of Indigo carmine dye onto JB biochar.

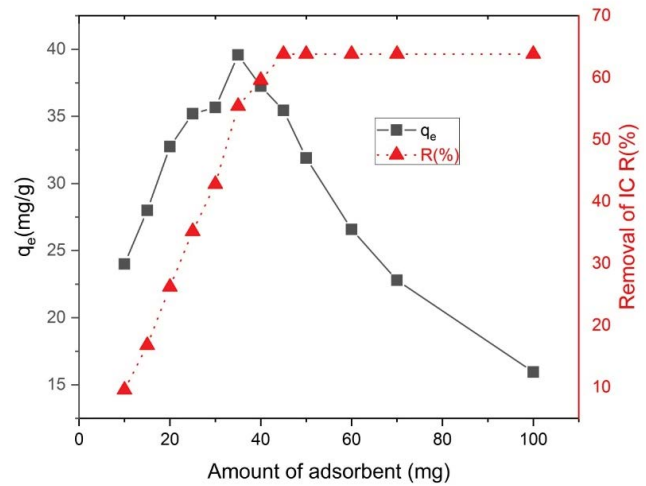


Fig. 8. Effect of the adsorbent amount on the adsorption of Indigo carmine dye.

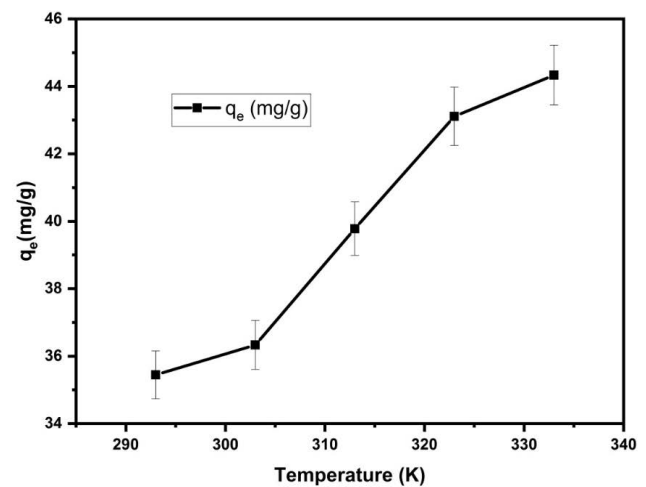


Fig. 9. Effect of temperature on the adsorption of Indigo carmine by JB biochar.

3.2.4. Effect of IC dye initial concentration

Fig. 10 illustrates the impact of various initial IC concentrations on both the adsorption yield and equilibrium uptake capacity. The experimental findings indicate that adsorption efficiency decreases with an increase in initial dye concentration, while the equilibrium uptake capacity increases. At lower concentrations, all dye ions in the solution interact with the binding sites of the adsorbent. However, each adsorbent has a finite number of binding sites that become saturated at a particular concentration [64]. At higher concentrations, the binding sites reach their saturation point, leading to a decrease in removal efficiency and more unabsorbed IC ions in the solution. In contrast, the uptake capacity increases with the initial dye concentration as the driving force required for the mass transfer resistance of the dye ions to be retained on the adsorbent surface is enhanced by the concentration gradient [65].

3.2.5. Effect of initial pH

The pH is an important parameter in wastewater treatment by adsorption processes because it can influence both the ionization of surface functional groups of the adsorbent and the chemical structure of the solution. The adsorption of IC dye by JB biochar at different pH values showed that the adsorption capacities are slightly affected by pH in the range from 2 to 8 and then decrease sharply (Fig. 11). For $pH \leq pH_{pzc}$ and since the dye is negatively charged ($pH < pKa$) possibly the acidic solution favors adsorption of the dye onto the biochar surface, which acquires positive charge in acidic solution as predicted by the pH_{pzc} [66,67]. In fact, at $pH < pH_{pzc}$ attractive columbic forces occurred between the biochar surface and anionic IC molecules, hence the high adsorption capacity [68,69]. On the other hand, at $pH > pH_{pzc}$ the hydroxyl (OH^-) ions in the aqueous solution compete effectively with the dye anions, causing a decrease in the adsorption capacity [70].

3.2.6. Effect of ionic strength

The presence of electrolytes in a solution may influence the strength of adsorbate–adsorbent interactions [47],

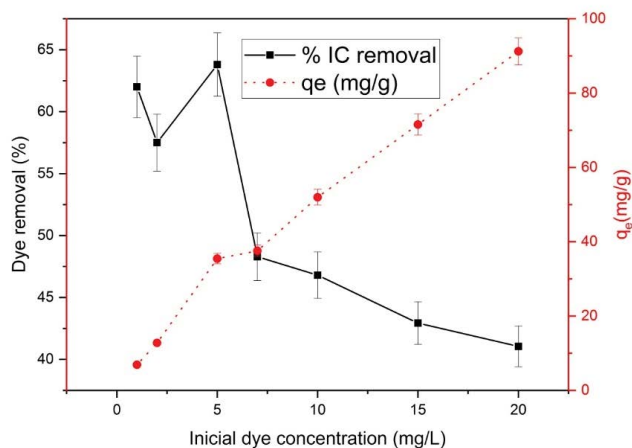


Fig. 10. Effect of Indigo carmine dye initial concentration.

hence the effect of NaCl monovalent salt concentration on IC dye adsorption was studied. As shown in Fig. 12, when the NaCl concentration increased from 0 to 500 mg/L, the adsorption amount of IC dye onto JB biochar decreased slightly from 35.44 to 27.95 mg/g. This suggests that electrolytes may compete with IC molecules for adsorption on JB during the adsorption process, which confirms the existence of electrostatic interactions between IC molecules and the JB surface. However, the relatively small reduction in the adsorption capacity (21%) of IC dye with the increase in salt concentration suggests that electrostatic interactions are not the only mechanism responsible for the adsorption of IC dye on JB.

3.3. Adsorption kinetics

The kinetic analysis of the adsorption process is mainly explained by four kinetic models: pseudo-first-order,

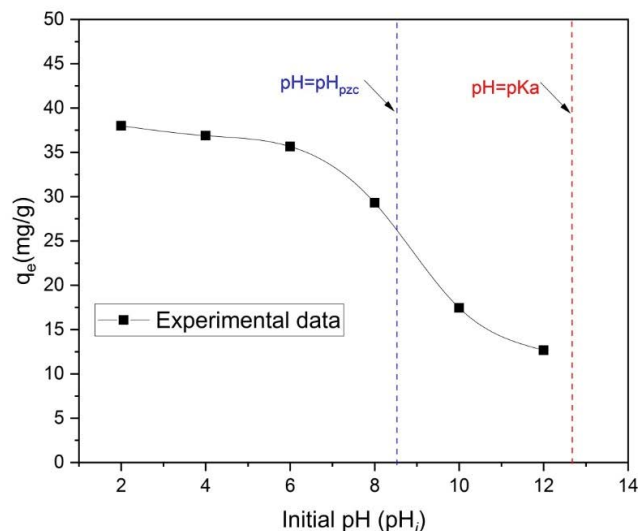


Fig. 11. Effect of initial pH.

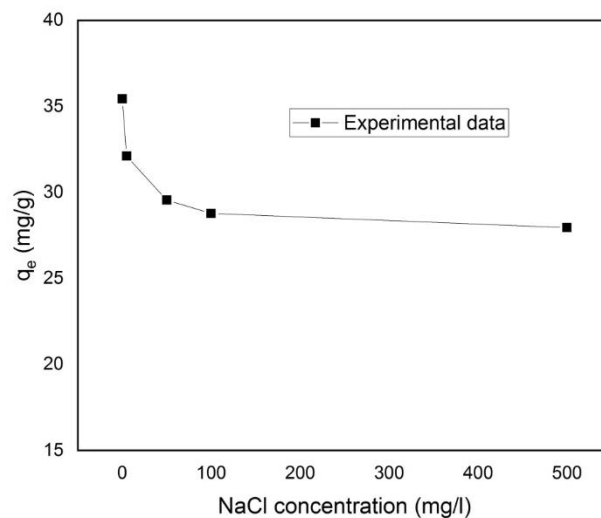


Fig. 12. Effect of ionic strength.

pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion models [Eqs. (7)–(9), respectively] [71].

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \tag{7}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{8}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \tag{9}$$

$$q_t = K_{id} \times \sqrt{t} + C \tag{10}$$

where q_e and q_t are the amounts of adsorbed IC at equilibrium and at time t , respectively; k_1 , k_2 , and k_{id} are the equilibrium rate constants for pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models, respectively. C is a constant, and α and β are the Elovich coefficients.

The goodness of the models is determined by the correlation coefficient (R^2) and the standard error for each parameter. The parameters of each model as well as R^2 are shown in Table 4, and the resulting curves are shown in Fig. 13.

Data obtained from kinetic studies is fitted to the pseudo-first-order model better than the others models due to the high R^2 value. Further, the calculated value of equilibrium adsorption capacity (35.709 ± 0.227 mg/g) using the pseudo-first-order equation is similar to the experimentally determined value (i.e., 35.44 mg/g).

Since the pseudo-first-order model did not suggest a definite mechanism for adsorption, the results were analyzed using the intraparticle diffusion model. As seen from the plot pattern of q_t vs. $t^{1/2}$ (Fig. 14), there are three stages in terms of the intraparticle diffusion kinetic model. The plot is not passing through the origin, implying that the intraparticle diffusion is not the only rate control step, and the boundary layer diffusion may also influence the adsorption process. The first stage is characterized by fast adsorption process owing to the surface adsorption by boundary layer diffusion; while the second stage which is characterized by

slow adsorption process represented intra particulate diffusion. In the third stage the equilibrium adsorption was reached. This result revealed that the adsorption process was controlled by two steps; rapid surface adsorption and slow intra particle diffusion stage [72,73].

The parameters of intraparticle diffusion model are calculated by linear regression for the three stages and presented in Table 5.

The intraparticle diffusion rate constant for the first stage k_{d1} is higher than the same constant for the second stage k_{d2} and at the same time C_2 is higher than C_1 illustrated that the removal rate of dye in the first stage was higher than that in the second stage.

3.4. Adsorption isotherms

The equilibrium adsorption characteristics of IC onto biochar was explained by the adjustment of the experimental isotherms to Langmuir, Freundlich and Temkin models [74].

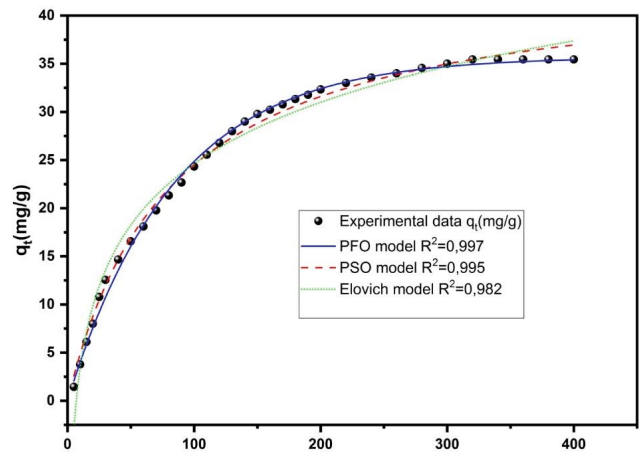


Fig. 13. Kinetic models of Indigo carmine adsorption on JB biochar.

Table 4
Kinetic parameters of Indigo carmine adsorption onto JB biochar

Model	Parameter and unit	Value
Pseudo-first-order	$q_{e,exp}$ (mg/g)	35.44
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	35.709 ± 0.227
	k_1 (min^{-1})	$0.012 \pm 2.319\text{E-}4$
	R^2	0.997
Pseudo-second-order	$q_{e,cal}$ (mg/g)	44.475 ± 0.532
	k_2 (g/mg·min)	$2.759\text{E-}4 \pm 1.313\text{E-}5$
	R^2	0.995
Elovich	α	0.492 ± 0.024
	β	0.109 ± 0.002
	R^2	0.982

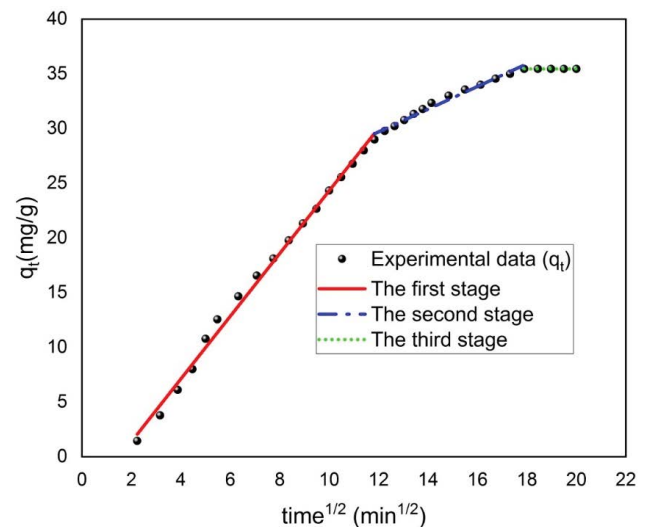


Fig. 14. Intraparticle diffusion model for Indigo carmine dye adsorption.

Eq. (11) describes the Langmuir’s isotherm.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{11}$$

where q_{\max} (mg/g) represents the maximum amount within a monolayer and C_e (mg/L) is the equilibrium concentration. K_L (L/mg) is the Langmuir’s isotherm constant which is related to the adsorption energy. The dimensionless separation factor was calculated using Eq. (12).

$$R_L = \frac{1}{1 + C_i K_L} \tag{12}$$

where R_L is a dimensionless parameter, which indicates the adsorption possibility either favorable ($0 < R_L < 1$), unfavorable ($R_L > 1$), linear adsorption ($R_L = 1$) or irreversible ($R_L = 0$). The nonlinear plot of q_e vs. C_e for Langmuir model is shown in Fig. 15.

Eq. (13) represents the Freundlich model:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \tag{13}$$

where K_F is the Freundlich constant, is related to the affinity of the adsorbent to the adsorbate, and $1/n$ (dimensionless) gives an indication on the favorable nature of the adsorption. In reality, the Freundlich exponent ($1/n$) explains the type of isotherm, when ($1/n > 1$) the adsorption is unfavorable, ($1/n = 1$) the adsorption is homogeneous and ($0 < 1/n < 1$) the adsorption is favorable [75]. The nonlinear plot of the adsorption capacity at equilibrium q_e vs. the C_e for Freundlich’s isotherm is shown in Fig. 15.

The Temkin’s isotherm describes the behavior of adsorption process on heterogeneous surfaces. The nonlinear plot of q_e vs. C_e for Temkin model is shown in Fig. 15.

Eq. (14) represents the Temkin model:

$$q_e = B \ln(AC_e) \tag{14}$$

Table 5
Intraparticle diffusion model parameters for Indigo carmine adsorption

Intraparticle diffusion stages	Parameter and unit	Value
First stage	k_{d1} (mg/(g·t ^{1/2}))	2.867 ± 0.051
	C_1 (mg/g)	-4.364 ± 0.409
	$(R_1)^2$	0.995
Second stage	k_{d2} (mg/(g·t ^{1/2}))	1.038 ± 0.042
	C_2 (mg/g)	17.241 ± 0.625
	$(R_2)^2$	0.982
Third stage	k_{d3} (mg/(g·t ^{1/2}))	–
	C_3 (mg/g)	35.444 ± 1E-14
	$(R_3)^2$	–

where A (L/g) is the Temkin’s isotherm equilibrium binding constant, and B (J/mol) is the constant related to heat of sorption.

The values of R^2 and the parameters obtained from Langmuir, Freundlich and Temkin models are shown in Table 6. The results indicated that the Freundlich model gives a better fit on the basis of the correlation coefficient values (R^2).

When Langmuir, Freundlich, and Temkin models are evaluated together, the experimental results were more compatible to the Freundlich isotherm model due to the highest R^2 value that it exhibits. As it is seen from Table 6, the IC adsorption process onto JB biochar is favorable because of the fact that $1/n$ value was smaller than 1.

3.5. Adsorption thermodynamics

Thermodynamic constants are calculated using the following equations:

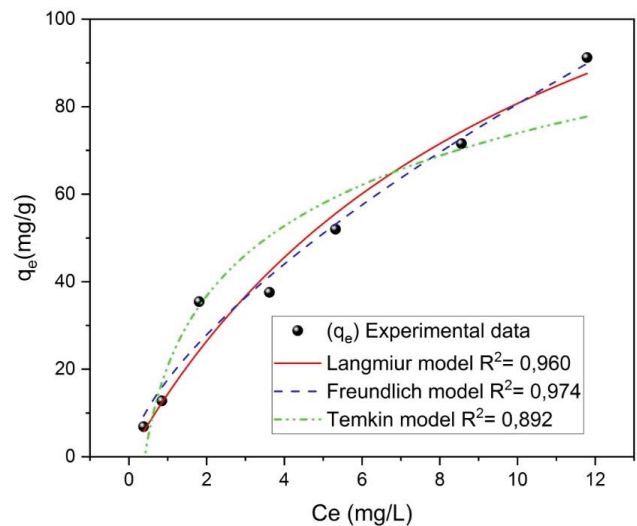


Fig. 15. Langmuir, Freundlich and Temkin models of Indigo carmine adsorption on JB biochar.

Table 6
Langmuir, Freundlich and Temkin parameters for Indigo carmine adsorption onto JB biochar

Model	Parameter and unit	Value
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	166.456 ± 38.655
	K_L	0.094 ± 0.037
	R^2	0.960
	R_L	[0.912–0.342]
Freundlich	K_F	17.627 ± 2.310
	$1/n$	0.660 ± 0.062
	R^2	0.974
Temkin	B (J/mol)	23.134 ± 3.236
	A (L/mg)	2.443 ± 0.764
	R^2	0.910

Table 7
Thermodynamic parameters estimation at three temperatures

Adsorbent	Temp. (K)	K_d	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	R^2
JB	293	19.58	-7.246	16.31 ± 1.66	80.20 ± 5.33	0.989
	313	28.01	-8.672			
	333	43.89	-10.47			

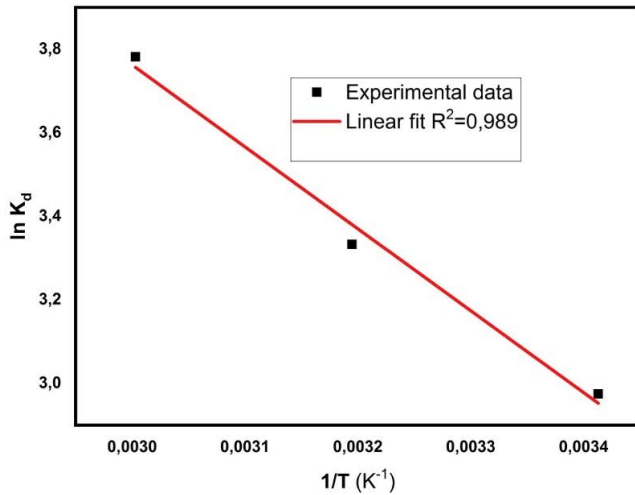


Fig. 16. Plot of $\ln K_d$ vs. $1/T$ for the adsorption of Indigo carmine onto JB biochar.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (15)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (16)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (17)$$

where ΔG° , ΔH° and ΔS° are standard free energy change, standard entropy change and standard enthalpy change respectively, K_d is the equilibrium constant, T is the adsorption temperature on Kelvin scale and R is the ideal gas constant (8.314 J/mol·K). ΔH° and ΔS° were determined from slope and intercept of a van't Hoff plot of $\ln K_d$ vs. the reciprocal of temperature as shown in Fig. 16. The estimated thermodynamic parameters of IC removal by biochar are shown in Table 7. It can be observed that the values of ΔG° decreased with the rise in temperature from 293 to 333 K. The negative values of ΔG° confirm the spontaneity and feasibility of the process. It can also be seen that the values of ΔG° become more negative with the increase in temperature which revealed that the adsorption process was more favorable at higher temperatures. The positive ΔH° and ΔS° values suggested that the adsorption reaction was endothermic. The positive value of ΔS° (80.20 kJ/mol) indicates the increased randomness at the solid-solution interface during the adsorption process [76].

Table 8
Comparison of adsorption capacity of various adsorbents in the removal of Indigo carmine dye

Adsorbent	q_{\max} (mg/g)	References
JB biochar	166.46	This work
MgFe ₂ O ₄ nanoparticles	46.08	[77]
<i>Chromolaena odorata</i> biochar	98.8	[29]
Mg/Fe LDH nanoparticles	55.5	[78]
Peanut shell activated carbon (AC)	82.64	[79]
Crab shell chitosan (CH)	96.15	[79]
Prepared chitosan/activated carbon (CH/AC)	208.33	[79]
Commercial activated carbon (CAC)	79.49	[28]

3.6. Comparison with reported adsorbents

To evaluate the effectiveness of the JB biochar to remove IC dye from water, a comparison of the adsorption capacity with other relevant studies is presented in Table 8. Based on the results, it can be concluded that the value of q_{\max} obtained in this work is in good agreement with most previous studies, indicating that IC can be efficiently adsorbed on the JB biochar.

Furthermore, the high adsorption capacity observed in this study can be attributed to the presence of mesopores. These mesopores provide suitable binding sites for IC with high affinity, thus enhancing the overall adsorption performance of the JB [29,77,78]. The presence of mesopores also allows for easy access of the IC molecules to the active sites within the JB, resulting in a rapid adsorption process [80].

4. Conclusion

In this work, JB biochar was prepared from ZJ waste using a simple and cost-effective pyrolysis method without any chemical activation. The obtained JB biochar was used as an efficient adsorbent for IC dye removal from water. The physicochemical features of the biochar were investigated using SEM-EDX, XRD, FTIR, Raman, and BET studies. BET analysis revealed a high specific surface area with a mesoporous structure which is beneficial for high adsorption capacities of IC molecules. Batch adsorption experiments showed the successful removal of IC dye on JB biochar at a wide pH range. The prepared biochar shows quite good adsorption efficiency for IC dye removal, with an equilibrium adsorption capacity of 166.46 mg/g at 20°C. These

experimental equilibrium data were investigated and fitted well with the Freundlich isotherm. Furthermore, the kinetic data obeyed pseudo-first-order kinetics. The estimated thermodynamic parameters indicated that the IC removal process was endothermic and was accompanied by increasing the random arrangement of IC molecules on a biochar surface. The negative ΔG° values reflected a spontaneous adsorption that become more favorable at higher temperatures. The obtained results confirmed that the prepared JB biochar compared well with the previously reported adsorbents. Additionally, the high adsorption capacity of the JB biochar, in combination with its low-cost production and environmental sustainability, highlights its potential as a promising adsorbent for the removal of IC from wastewater.

References

- [1] 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, *Res. Chem.*, 5 (2023) 100733, doi: 10.1016/j.rechem.2022.100733.
- [2] A.A. Khan, J. Gul, S.R. Naqvi, I. Ali, W. Farooq, R. Liaqat, H. Al-Mohamadi, L. Štěpánek, D. Juchelková, Recent progress in microalgae-derived biochar for the treatment of textile industry wastewater, *Chemosphere*, 306 (2022) 135565, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135565.
- [3] V. Kumar, P. Saharan, A.K. Sharma, A. Umar, I. Kaushal, A. Mittal, Y. Al-Hadeethi, B. Rashad, Silver doped manganese oxide-carbon nanotube nanocomposite for enhanced dye-sequestration: isotherm studies and RSM modelling approach, *Ceram. Int.*, 46 (2020) 10309–10319.
- [4] R. Kishor, D. Purchase, G.D. Saratale, R.G. Saratale, L.F.R. Ferreira, M. Bilal, R. Chandra, R.N. Bharagava, Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (2021) 105012, doi: 10.1016/j.jece.2020.105012.
- [5] P. Saharan, V. Kumar, J. Mittal, V. Sharma, A.K. Sharma, Efficient ultrasonic assisted adsorption of organic pollutants employing bimetallic-carbon nanocomposites, *Sep. Sci. Technol.*, 56 (2021) 2895–2908.
- [6] M.F. Chowdhury, S. Khandaker, F. Sarker, A. Islam, M.T. Rahman, Md.R. Awwal, Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: a review, *J. Mol. Liq.*, 318 (2020) 114061, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114061.
- [7] J. Wang, L. Lu, F. Feng, Improving the indigo carmine decolorization ability of a *Bacillus amyloliquefaciens* laccase by site-directed mutagenesis, *Catalysts*, 7 (2017) 275, doi: 10.3390/catal7090275.
- [8] J. Mittal, Permissible synthetic food dyes in India, *Resonance*, 25 (2020) 567–577.
- [9] L. Kavieva, G. Ziyatdinova, Voltammetric sensor based on SeO_2 nanoparticles and surfactants for indigo carmine determination, *Sensors*, 22 (2022) 3224, doi: 10.3390/s22093224.
- [10] S.A. Patil, P.D. Kumbhar, S.K. Patil, M.M. Vadiyar, U.P. Suryawanshi, C.L. Jambhale, M.A. Anuse, J.H. Kim, S.S. Kolekar, Dynamic adsorption of toxic indigo carmine dye on bio-inspired synthesised Fe_3O_4 nanoparticles: kinetic and thermodynamic study, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 102 (2022) 1205–1227.
- [11] D. Sikdar, S. Goswami, P. Das, Activated carbonaceous materials from tea waste and its removal capacity of indigo carmine present in solution: synthesis, batch and optimization study, *Sustainable Environ. Res.*, 30 (2020) 30, doi: 10.1186/s42834-020-00070-8.
- [12] A.H. Gemeay, I.A. Mansour, R.G. El-Sharkawy, A.B. Zaki, Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 193 (2003) 109–120.
- [13] R. Zein, L. Hevira, Zilfa, Rahmayeni, S. Fauzia, J.O. Ighalo, The improvement of indigo carmine dye adsorption by *Terminalia catappa* shell modified with broiler egg white, *Biomass Convers. Biorefin.*, (2022), doi: 10.1007/s13399-021-02290-3.
- [14] A. Mittal, J. Mittal, L. Kurup, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption, *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 591–602.
- [15] A. Kesraoui, T. Selmi, M. Seffen, F. Brouers, Influence of alternating current on the adsorption of indigo carmine, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24 (2017) 9940–9950.
- [16] S. Hammami, M.A. Oturan, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, Comparative mineralization of textile dye indigo by photo-Fenton process and anodic oxidation using boron-doped diamond anode, *Desal. Water Treat.*, 45 (2012) 297–304.
- [17] W. Zhan, Y. Du, J. Lan, R. Lei, R. Li, D. Du, T.C. Zhang, Electrochemical degradation of indigo carmine by low voltage pulse electrolysis, *J. Mol. Liq.*, 348 (2022) 118006, doi: 10.1016/j.molliq.2021.118006.
- [18] D. Cailean, G. Barjoveanu, C.-P. Musteret, N. Sulitanu, L.R. Manea, C. Teodosiu, Reactive dyes removal from wastewater by combined advanced treatment, *Environ. Eng. Manage. J.*, 8 (2009) 503–511.
- [19] M. Hu, S. Yang, X. Liu, R. Tao, Z. Cui, C. Matindi, W. Shi, R. Chu, X. Ma, K. Fang, M. Titus, B.B. Mamba, J. Li, Selective separation of dye and salt by PES/SPSf tight ultrafiltration membrane: roles of size sieving and charge effect, *Sep. Purif. Technol.*, 266 (2021) 118587, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118587.
- [20] K.R. Reddy, A.K. Agnihotri, Y. Yukselen-Aksoy, B.K. Dubey, A. Bansal, Eds., *Sustainable Environmental Geotechnics: Proceedings of EGRWSE 2019*, Springer International Publishing, Cham, 2020. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-51350-4>
- [21] M.M. Sousa, C. Miguel, I. Rodrigues, A.J. Parola, F. Pina, J.S. Seixas de Melo, M.J. Melo, A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7 (2008) 1353, doi: 10.1039/b809578g.
- [22] D. Donneys-Victoria, D. Bermúdez-Rubio, B. Torralba-Ramírez, N. Marriaga-Cabrales, F. Machuca-Martínez, Removal of indigo carmine dye by electrocoagulation using magnesium anodes with polarity change, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26 (2019) 7164–7176.
- [23] M.S. Secula, I. Crețescu, S. Petrescu, An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation, *Desalination*, 277 (2011) 227–235.
- [24] S. Park, J.-Y. Ryu, J. Seo, H.-G. Hur, Isolation and characterization of alkaliphilic and thermotolerant bacteria that reduce insoluble indigo to soluble leuco-indigo from indigo dye vat, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, 55 (2012) 83–88.
- [25] A. Paz, J. Carballo, M.J. Pérez, J.M. Domínguez, Biological treatment of model dyes and textile wastewaters, *Chemosphere*, 181 (2017) 168–177.
- [26] M. Ramya, B. Anusha, S. Kalavathy, Decolorization and biodegradation of Indigo carmine by a textile soil isolate *Paenibacillus larvae*, *Biodegradation*, 19 (2008) 283–291.
- [27] R.M. Ferreira, N.M. de Oliveira, L.L.S. Lima, A.L.D.M. Campista, D.M.A. Stapelfeldt, Adsorption of indigo carmine on *Pistia stratiotes* dry biomass chemically modified, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26 (2019) 28614–28621.
- [28] Z. Harrache, M. Abbas, T. Aksil, M. Trari, Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of indigo carmine from aqueous solution by activated carbon, *Microchem. J.*, 144 (2019) 180–189.
- [29] E.C. Nnadozie, P.A. Ajibade, Isotherm, kinetics, thermodynamics studies and effects of carbonization temperature on adsorption of indigo carmine (IC) dye using *C. odorata* biochar, *Chem. Data Collect.*, 33 (2021) 100673, doi: 10.1016/j.cdc.2021.100673.
- [30] M.B. Ahmad, U. Soomro, M. Muqet, Z. Ahmed, Adsorption of indigo carmine dye onto the surface-modified adsorbent prepared from municipal waste and simulation using deep neural network, *J. Hazard. Mater.*, 408 (2021) 124433, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124433.

- [31] A. Mariyam, J. Mittal, F. Sakina, R.T. Baker, A.K. Sharma, A. Mittal, Efficient batch and fixed-bed sequestration of a basic dye using a novel variant of ordered mesoporous carbon as adsorbent, *Arabian J. Chem.*, 14 (2021) 103186, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103186.
- [32] Ü. Ecer, A. Zengin, T. Şahan, Magnetic clay/zeolitic imidazole framework nanocomposite (ZIF-8@Fe₃O₄@BNT) for reactive orange 16 removal from liquid media, *Colloids Surf., A*, 630 (2021) 127558, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127558.
- [33] Aruna, N. Bagotia, A.K. Sharma, S. Kumar, A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes, *Chemosphere*, 268 (2021) 129309, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129309.
- [34] S. Afroz, T.K. Sen, A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents, *Water Air Soil Pollut.*, 229 (2018) 225, doi: 10.1007/s11270-018-3869-z.
- [35] F. Marrakchi, B.H. Hameed, M. Bouaziz, Mesoporous and high-surface-area activated carbon from defatted olive cake by-products of olive mills for the adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and acid blue 29, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8 (2020) 104199, doi: 10.1016/j.jece.2020.104199.
- [36] C. Arora, S. Soni, P.K. Bajpai, J. Mittal, A. Mariyam, Chapter 14 – Dye Removal From Wastewater Using Metal Organic Frameworks, P. Singh, C.M. Hussain, S. Rajkhowa, Eds., *Management of Contaminants of Emerging Concern (CEC) in Environment*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2021, pp. 375–394. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822263-8.00014-2>
- [37] H. Daraei, A. Mittal, Investigation of adsorption performance of activated carbon prepared from waste tire for the removal of methylene blue dye from wastewater, *Desal. Water Treat.*, 90 (2017) 294–298.
- [38] J. Wang, S. Wang, Preparation, modification and environmental application of biochar: a review, *J. Cleaner Prod.*, 227 (2019) 1002–1022.
- [39] P. Zhang, H. Sun, L. Min, C. Ren, Biochars change the sorption and degradation of thiocloprid in soil: insights into chemical and biological mechanisms, *Environ. Pollut.*, 236 (2018) 158–167.
- [40] H.S. Kambo, A. Dutta, A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 45 (2015) 359–378.
- [41] N. Kaya, Z.Y. Uzun, Investigation of effectiveness of pinecone biochar activated with KOH for methyl orange adsorption and CO₂ capture, *Biomass Convers. Biorefin.*, 11 (2021) 1067–1083.
- [42] H.D. Bouras, O. Benturki, N. Bouras, M. Attou, A. Donnot, A. Merlin, F. Addoun, M.D. Holtz, The use of an agricultural waste material from *Ziziphus jujuba* as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solutions, *J. Mol. Liq.*, 211 (2015) 1039–1046.
- [43] Q. Li, Q. Tao, C. Yuan, Y. Zheng, G. Zhang, J. Liu, Investigation on the structure evolution of pre and post explosion of coal dust using X-ray diffraction, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 120 (2018) 1162–1172.
- [44] H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Yamada, Y. Sato, XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment, *Fuel*, 83 (2004) 2427–2433.
- [45] Y. Jiao, D. Han, Y. Lu, Y. Rong, L. Fang, Y. Liu, R. Han, Characterization of pine-sawdust pyrolytic char activated by phosphoric acid through microwave irradiation and adsorption property toward CDNB in batch mode, *Desal. Water Treat.*, 77 (2017) 247–255.
- [46] H.I. Yang, K. Lou, A.U. Rajapaksha, Y.S. Ok, A.O. Anyia, S.X. Chang, Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25 (2018) 25638–25647.
- [47] W. Zhang, H. Tao, B. Zhang, J. Ren, G. Lu, Y. Wang, One-pot synthesis of carbonaceous monolith with surface sulfonic groups and its carbonization/activation, *Carbon*, 49 (2011) 1811–1820.
- [48] N.V. Sych, S.I. Trofymenko, O.I. Poddubnaya, M.M. Tsyba, V.I. Sapsay, D.O. Klymchuk, A.M. Puziy, Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob, *Appl. Surf. Sci.*, 261 (2012) 75–82.
- [49] K. Jindo, H. Mizumoto, Y. Sawada, M.A. Sanchez-Monedero, T. Sonoki, Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues, *Biogeosciences*, 11 (2014) 6613–6621.
- [50] J. Yang, K. Qiu, Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chem. Eng. J.*, 165 (2010) 209–217.
- [51] X. Zhao, W. Ouyang, F. Hao, C. Lin, F. Wang, S. Han, X. Geng, Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine, *Bioresour. Technol.*, 147 (2013) 338–344.
- [52] A. Ausavasukhi, C. Kamposoen, O. Kengnok, Adsorption characteristics of Congo red on carbonized leonardite, *J. Cleaner Prod.*, 134 (2016) 506–514.
- [53] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86 (2007) 1781–1788.
- [54] A.-N.A. El-Hendawy, Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 75 (2006) 159–166.
- [55] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 61 (2000) 14095–14107.
- [56] B. Li, Y. Zhang, J. Xu, Y. Mei, S. Fan, H. Xu, Effect of carbonization methods on the properties of tea waste biochars and their application in tetracycline removal from aqueous solutions, *Chemosphere*, 267 (2021) 129283, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129283.
- [57] C.E. Bounoukta, C. Megías-Sayago, S. Ivanova, A. Penkova, F. Ammari, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Effect of the sulphonating agent on the catalytic behavior of activated carbons in the dehydration reaction of fructose in DMSO, *Appl. Catal., A*, 617 (2021) 118108, doi: 10.1016/j.apcata.2021.118108.
- [58] 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.
- [59] Y. Hua, T. Jiang, K. Wang, M. Wu, S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, Efficient Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: highly ordered mesoporous N and S co-doped carbon with saccharin as single-source molecular precursor, *Appl. Catal., B*, 194 (2016) 202–208.
- [60] A. Albalasmeh, M.A. Gharaibeh, O. Mohawesh, M. Alajlouni, M. Quzaih, M. Masad, A. El Hanandeh, Characterization and artificial neural networks modelling of methylene blue adsorption of biochar derived from agricultural residues: effect of biomass type, pyrolysis temperature, particle size, *J. Saudi Chem. Soc.*, 24 (2020) 811–823.
- [61] H. Nguyen Tran, S.-J. You, H.-P. Chao, Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar, 34 (2016), doi: 10.1177/0734242X15615698.
- [62] P.X. Sheng, Y.-P. Ting, J.P. Chen, L. Hong, Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2004) 131–141.
- [63] S. Bhowmik, V. Chakraborty, P. Das, Batch adsorption of indigo carmine on activated carbon prepared from sawdust: a comparative study and optimization of operating conditions using response surface methodology, *Results Surf. Interfaces*, 3 (2021) 100011, doi: 10.1016/j.rsurfi.2021.100011.
- [64] S. Chowdhury, P. Saha, Seashell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.*, 164 (2010) 168–177.
- [65] M. Doğan, M. Alkan, Ö. Demirbaş, Y. Özdemir, C. Özmetin, Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 124 (2006) 89–101.
- [66] S. Sánchez-Rodríguez, J. Trujillo-Reyes, E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos, A. Colin-Cruz, Removal of indigo carmine by

- a Ni nanoscale oxides/*Schoenoplectus acutus* composite in batch and fixed bed column systems, Sep. Sci. Technol., 50 (2015) 1602–1610.
- [67] I. Othman, R.M. Mohamed, I.A. Ibrahim, M.M. Mohamed, Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye, Appl. Catal., A, 299 (2006) 95–102.
- [68] G.O. Achieng, C.O. Kowenje, J.O. Lalah, S.O. Ojwach, Preparation, characterization of fish scales biochar and their applications in the removal of anionic indigo carmine dye from aqueous solutions, Water Sci. Technol., 80 (2020) 2218–2231.
- [69] A. Badeenezhad, A. Azhdarpoor, S. Bahrami, S. Yousefinejad, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by iron oxide nanoparticles, Mol. Simul., 45 (2019) 564–571.
- [70] R. Slimani, I. El Ouahabi, F. Abidi, M. El Haddad, A. Regti, M.R. Laamari, S.E. Antri, S. Lazar, Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 45 (2014) 1578–1587.
- [71] N. Bougdah, S. Bousba, Y. Belhocine, N. Messikh, Application of multilayer perceptron network and random forest models for modelling the adsorption of chlorobenzene on a modified bentonite by intercalation with hexadecyltrimethyl ammonium (HDTMA), React. Kinet. Mech. Catal., 135 (2022) 247–270.
- [72] N. Kaya, Removal of Congo Red and Rhodamine B dyes from aqueous solution using unmodified and NH₃/HCl-modified wood charcoal: a kinetic and thermodynamic study, Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct., 29 (2021) 183–195.
- [73] H. Zhang, S. Tian, Y. Zhu, W. Zhong, R. Qiu, L. Han, Insight into the adsorption isotherms and kinetics of Pb(II) on pellet biochar via *in-situ* non-destructive 3D visualization using micro-computed tomography, Bioresour. Technol., 358 (2022) 127406, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127406.
- [74] N. Bougdah, N. Messikh, S. Bousba, F. Djazi, P. Magri, M. Rogalski, Removal of chlorobenzene by adsorption from aqueous solutions on the HDTMA-bentonites as a function of HDTMA/CEC ratio, Curr. Res. Green Sustainable Chem., 3 (2020) 100038, doi: 10.1016/j.crgsc.2020.100038.
- [75] S. Bousba, N. Bougdah, N. Messikh, P. Magri, Adsorption removal of humic acid from water using a modified Algerian bentonite, Phys. Chem. Res., 6 (2018) 613–625.
- [76] Z. Aksu, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, Process Biochem., 38 (2002) 89–99.
- [77] M. Adel, M.A. Ahmed, A.A. Mohamed, Effective removal of indigo carmine dye from wastewaters by adsorption onto mesoporous magnesium ferrite nanoparticles, Environ. Nanotechnol. Monit. Manage., 16 (2021) 100550, doi: 10.1016/j.enmm.2021.100550.
- [78] M.A. Ahmed, A.A. Brick, A.A. Mohamed, An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route, Chemosphere, 174 (2017) 280–288.
- [79] J.K. Fatombi, E.A. Idohou, S.A. Osseni, I. Agani, D. Neumeyer, M. Verelst, R. Mauricot, T. Aminou, Adsorption of indigo carmine from aqueous solution by chitosan and chitosan/activated carbon composite: kinetics, isotherms and thermodynamics studies, Fibers Polym., 20 (2019) 1820–1832.
- [80] L. Saikam, P. Arthi, N.D. Jayram, N. Sykam, Rapid removal of organic dyes from aqueous solutions using mesoporous exfoliated graphite, Diamond Relat. Mater., 130 (2022) 109480, doi: 10.1016/j.diamond.2022.109480.