

Ref : D012125026D

République Algérienne Démocratique Et Populaire  
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique  
Université 20 Août 1955 Skikda



Faculté De Technologie  
Département De Génie Des Procédés

Laboratoire de domiciliation : Laboratoire de Recherche des Interactions, Biodiversité,  
Ecosystème et Biotechnologie (LRIBEB)

## THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
DOCTORAT EN 3<sup>ème</sup> CYCLE\_LMD

**Domaine** : Science et technologie

**Filière** : Science et génie de l'environnement

**Spécialité** : Génie des procédés de l'environnement

Présentée par

**MERADI Sabri**

*Intitulée*

**Synthèse, caractérisation et application de biomasse  
lignocellulosique fonctionnalisée par des oxydes métalliques**

Soutenu le : ....

Devant le jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Établissement</i>	<i>Qualité</i>
<b>Mme.DJILANI Chahrazed</b>	Professeur	Université de Skikda	Promotrice
<b>Mr.BOUGDAH Nabil</b>	Professeur	Université de Skikda	Président
<b>Mr.ALLAL Hamza</b>	MCA	Université Constantine 3	Examinateur
<b>Mme.MECHATI Fedia</b>	MCA	Université de Skikda	Examinatrice
<b>Mme.BOUGHAITA Imen</b>	MCA	Université de Skikda	Examinatrice

*Année universitaire : 2024-2025*

# Remerciements

Avant tout, je dois dire **El Hamdoulillah** et remercier DIEU le Tout-Puissant qui m'a donné l'envie, la force et la patience de mener à terme ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) à l'université de Skikda, sous la direction du professeur **Fayçal DJAZI** que je tiens à remercier vivement pour m'avoir intégrée dans son laboratoire.

Je souhaite tout particulièrement exprimer ma gratitude à ma directrice de thèse, **Pr. Chahrazed DJILANI**, professeure à l'université de Skikda. Je la remercie pour ses conseils avisés et son soutien, ainsi que pour ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et son encadrement, qui m'ont été d'une grande aide dans l'achèvement de ce travail de recherche.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur **Nabil BOUGDAH**, professeur à l'université de Skikda, pour avoir accepté d'être le président de mon jury.

Je remercie également les membres de mon jury : **Dr. Hamza ALLAL**, Maître de Conférences Classe « A » à l'université de Constantine 3 ; **Dr. Fedia MECHATI**, Maître de Conférences Classe « A » à l'université de Skikda ; et **Dr. Imen BOUGHAITA**, Maître de Conférences Classe « A » à l'université de Skikda.

Je tiens à remercier chaleureusement les équipes des PTAPC de Béjaïa, Biskra et de l'École Polytechnique de Constantine. Leur aide précieuse m'a permis de réaliser toutes les caractérisations nécessaires à ma recherche.

Je tiens aussi à remercier tous les ingénieurs du laboratoire de recherche (LRCPSI) et du département pétrochimie et génie des procédés.

Je souhaite exprimer une gratitude toute particulière au **Pr. Youghourta BELHOCINE**, professeur à l'université de Skikda, pour son aide inestimable.

Je ne saurais passer sous silence la cordiale collaboration dont j'ai bénéficié de la part de mes collègues. Merci, et encore merci.

*Sabri*

# ***DEDICACE***

***À ma très chère maman Rebiha***

***Au meilleur des pères Farid***

*Je vous remercie de m'avoir ouvert la voie vers les sciences et d'avoir investi en moi votre volonté, votre persévérance et votre espoir, me permettant ainsi de faire face aux difficultés et aux défis de la vie. Je vous suis reconnaissant pour tous les sacrifices que vous avez consentis avec conviction, tant pour mon présent que pour mon avenir.*

***À mon très cher frère Mehdi***

***À ma Chère sœur Sara et ses enfants***

***A mes chers oncles et tantes***

***A tous mes amis***

***A tous ceux qui me sont chers***

***À tous ceux que j'ai oubliés, merci !***

---

# *Sommaire*

---

# Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	v
Liste des abréviations.....	vi
Introduction générale .....	1
Références bibliographiques.....	5
<i>Chapitre I : contamination des eaux et technologies de traitement</i>	
I.1. Introduction .....	7
I.2. Origine de la contamination des eaux.....	7
I.2.1. Origines industrielles.....	7
I.2.2. Contamination des eaux due aux activités domestiques .....	8
I.2.3. Contamination des eaux résultant du cycle de l'eau. ....	8
I.3. Classes de contamination.....	8
I.3.1. Contamination physique.....	9
I.3.2. Contamination chimique.....	9
I.3.3. Contamination biologique.....	9
I.3.4. Matières en suspension.....	10
I.3.5. Matières colloïdales.....	11
I.3.6. Pollution dissoute.....	11
I.3.6.1. Charge organique.....	11
I.3.6.2. Les colorants.....	12
I.3.6.3. Métaux lourds.....	12
I.3.6.4. Composés phosphorés et azotés .....	12

<b>I.3.6.5. Pollution non-miscible.....</b>	<b>12</b>
<b>I.4. Conséquences de la pollution sur les écosystèmes.....</b>	<b>13</b>
<b>I.4.1. Impact environnemental.....</b>	<b>13</b>
<b>I.4.2. Impact économique.....</b>	<b>13</b>
<b>I.4.3. Impact social.....</b>	<b>13</b>
<b>I.5. Généralités sur les colorants.....</b>	<b>14</b>
<b>I.5.1. Classification des colorants.....</b>	<b>15</b>
<b>I.5.1.1 Classification selon la nature chimique.....</b>	<b>16</b>
<b>I.5.1.2 Colorants azoïques.....</b>	<b>16</b>
<b>I.5.1.3 Colorants anthraquinoniques.....</b>	<b>17</b>
<b>I.5.1.4 Colorants triphénylméthanés.....</b>	<b>17</b>
<b>I.5.1.5. Colorants indigoïdes.....</b>	<b>18</b>
<b>I.5.1.6 Colorants xanthènes.....</b>	<b>18</b>
<b>I.5.1.7. Colorants phtalocyanines.....</b>	<b>19</b>
<b>I.5.1.8. Colorants nitrés et nitrosés.....</b>	<b>19</b>
<b>I.5.2. Classification tinctoriale.....</b>	<b>20</b>
<b>I.5.2.1. Colorants acides ou anioniques.....</b>	<b>20</b>
<b>I.5.2.2. Colorants basiques ou cationiques.....</b>	<b>21</b>
<b>I.5.2.3. Colorants développés.....</b>	<b>21</b>
<b>I.5.2.4. Colorants de cuve.....</b>	<b>22</b>
<b>I.5.2.5. Colorants directs.....</b>	<b>22</b>
<b>I.5.2.6. Colorants à mordants.....</b>	<b>23</b>
<b>I.6. Toxicité des colorants.....</b>	<b>23</b>
<b>I.6.1. Toxicité sur la santé humaine.....</b>	<b>23</b>

<b>I.6.2. Toxicité des écosystèmes aquatiques résultant des effluents industriels.....</b>	<b>24</b>
<b>I.7. Impacts environnementaux.....</b>	<b>24</b>
<b>I.8. Bioaccumulation.....</b>	<b>24</b>
<b>I.9. Procédés de traitement des effluents colorés.....</b>	<b>25</b>
<b>I.9. 1. Méthodes physiques.....</b>	<b>26</b>
<b>I.9.1.1. Adsorption sur charbon actif .....</b>	<b>26</b>
<b>I.9.1.2. Coagulation/floculation .....</b>	<b>26</b>
<b>I.9.1.3. Filtration sur membrane .....</b>	<b>26</b>
<b>I.9.2. Méthodes chimiques.....</b>	<b>27</b>
<b>I.9.2.1. Les procédés conventionnels d'oxydation chimique.....</b>	<b>27</b>
<b>I.9.3. Méthodes biologiques.....</b>	<b>27</b>
<b>I.9.3.1. Traitement aérobie .....</b>	<b>28</b>
<b>I.9.3.2. Traitement anaérobie .....</b>	<b>28</b>
<b>I.10. Conclusion.....</b>	<b>28</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>30</b>

***Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption***

<b>I.1.Introduction.....</b>	<b>40</b>
<b>II.2. Aperçu historique de l'adsorption.....</b>	<b>40</b>
<b>II.3. Définition et mécanismes particuliers de l'adsorption .....</b>	<b>41</b>
<b>II.4. Les différents types d'adsorption.....</b>	<b>41</b>
<b>II.4.1 Adsorption physique.....</b>	<b>41</b>
<b>II.4.2. Adsorption chimique .....</b>	<b>42</b>
<b>II.5. Mécanisme d'adsorption.....</b>	<b>42</b>
<b>II.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption .....</b>	<b>43</b>

<b>II.7. Capacité d'adsorption .....</b>	<b>44</b>
<b>II.8. Équilibre d'adsorption .....</b>	<b>45</b>
<b>II.9. Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>45</b>
<b>II.9.1 Classification des isothermes .....</b>	<b>45</b>
<b>II.9.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....</b>	<b>48</b>
<b>II.9.2.1. Isotherme de Langmuir.....</b>	<b>48</b>
<b>II.9.2.2 Isotherme de Freundlich .....</b>	<b>49</b>
<b>II.9.2.3. Modèle de Temkin.....</b>	<b>50</b>
<b>II.10. Modélisation cinétique de l'adsorption .....</b>	<b>50</b>
<b>II.10.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....</b>	<b>51</b>
<b>II.10.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre .....</b>	<b>51</b>
<b>II.10.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire .....</b>	<b>52</b>
<b>II.11. Étude thermodynamique de l'adsorption.....</b>	<b>52</b>
<b>II.12. Les adsorbants .....</b>	<b>53</b>
<b>II.12.1. Les charbons actifs commerciaux .....</b>	<b>53</b>
<b>II.12.2. Les matériaux inorganiques.....</b>	<b>54</b>
<b>II.12.3. Les résines organiques .....</b>	<b>54</b>
<b>II.12.4. Les adsorbants non-conventionnels.....</b>	<b>54</b>
<b>II.12.5. Les biosorbants.....</b>	<b>54</b>
<b>II.13. Fonctionnalisation de la surface du biosorbant .....</b>	<b>57</b>
<b>II.13.1 Fonctionnalisation du Système biomasse /oxyde métallique.....</b>	<b>58</b>
<b>II.14. Conclusion .....</b>	<b>59</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>60</b>

*Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux*

<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>66</b>
<b>III.2. Élaboration d'adsorbants a partir de coques de noyaux d'abricot .....</b>	<b>67</b>
<b>III.3. Fonctionnalisation de la biomasse activée avec des oxydes métalliques.....</b>	<b>68</b>
<b>III.3.1. Fonctionnalisation de NA-A par l'oxyde de magnésium.....</b>	<b>68</b>
<b>III.3.2. Fonctionnalisation de NA-A par le nitrate de fer.....</b>	<b>68</b>
<b>III.4. Caractérisation de NA-B, NA-A et NA-AF.....</b>	<b>68</b>
<b>III.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....</b>	<b>68</b>
<b>III.4.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....</b>	<b>70</b>
<b>III.4.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....</b>	<b>71</b>
<b>III.4.4. Diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>72</b>
<b>III.4.5. Détermination du pH au point de charge nulle (pHpzc).....</b>	<b>74</b>
<b>III.5. Spectrophotométrie d'absorption UV/visible.....</b>	<b>74</b>
<b>III.5.1. Principe de la loi de Beer-Lambert.....</b>	<b>74</b>
<b>III.6. Préparation et méthode d'analyse pour l'étude de la fuchsine basique.....</b>	<b>76</b>
<b>III.6.1. Caractéristiques du polluant étudié.....</b>	<b>76</b>
<b>III.6.2. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (<math>\lambda_{max}</math>).....</b>	<b>77</b>
<b>III.7. Expériences d'adsorption de FB sur NA-A et NA-AF.....</b>	<b>78</b>
<b>III.8. Cinétique et isotherme d'adsorption.....</b>	<b>79</b>
<b>III.9. Régénération des adsorbants NA-A et NA-AF.....</b>	<b>80</b>
<b>III.10. Conclusion.....</b>	<b>80</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>81</b>

*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>83</b>
<b>IV.2. Caractérisation de la biomasse brute, activée et fonctionnalisée.....</b>	<b>83</b>
<b>IV.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>84</b>
<b>IV.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.....</b>	<b>86</b>
<b>IV.2.3. Analyse thermogravimétrique.....</b>	<b>88</b>
<b>IV.2.4. Analyse par diffraction des rayons X.....</b>	<b>91</b>
<b>IV.2.5. Le point de charge nulle (pHpzc).....</b>	<b>92</b>
<b>IV.3. Tests préliminaires d'évaluation de l'efficacité de l'activation et de la fonctionnalisation.....</b>	<b>94</b>
<b>IV.3.1. Effet du rapport d'activation (KI/KOH).....</b>	<b>94</b>
<b>IV.3.2. Comparaison de l'efficacité de la fonctionnalisation par l'oxyde de magnésium (MgO) et le nitrate de fer <math>\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}</math>.....</b>	<b>95</b>
<b>IV.4. Influence des paramètres sur l'adsorption.....</b>	<b>96</b>
<b>IV.4.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....</b>	<b>96</b>
<b>IV.4.2. Effet de la concentration initiale du colorant.....</b>	<b>97</b>
<b>IV.4.3. Effet du pH initial.....</b>	<b>98</b>
<b>IV.4.4. Effet de la température.....</b>	<b>100</b>
<b>IV.5. Thermodynamique de l'adsorption.....</b>	<b>100</b>
<b>IV.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....</b>	<b>103</b>
<b>IV.7. Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>111</b>
<b>IV.8. Comparaison avec d'autres adsorbants.....</b>	<b>115</b>
<b>IV.9. Cycles de réutilisation des adsorbants.....</b>	<b>117</b>

**IV.10. Conclusion .....117**

**Références bibliographiques.....119**

**Conclusion générale.....123**

**Abstract**

**Résumé**

**ملخص**

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1</b> : Couleurs perçus et absorbées en fonction des longueurs d'onde.....	14
<b>Figure I-2</b> : Structure Azoïque.....	16
<b>Figure I-3</b> : Structure anthraquinonique.....	17
<b>Figure I-4</b> : Structure triphénylméthane.....	18
<b>Figure I-5</b> : Structure d'un indigoïde.....	18
<b>Figure I-6</b> : Structure xanthènes.....	19
<b>Figure I-7</b> : Structure d'un phtalocyanines.....	19
<b>Figure I-8</b> : Structure nitré.....	20
<b>Figure I-9</b> : Colorant rouge acide 27.....	20
<b>Figure I-10</b> : structure du colorant vert basique .....	21
<b>Figure I-11</b> : Structure Azoïque insoluble.....	21
<b>Figure I-12</b> : Colorant de cuve.....	22
<b>Figure I-13</b> : Colorant direct.....	22
<b>Figure I-14</b> : Structure du mordant bleu 9.....	23
<b>Figure II.1</b> : Illustration des mécanismes particuliers de l'adsorption .....	41
<b>Figure II.2</b> : Mécanisme de diffusion d'un adsorbat au sein d'un grain .....	43
<b>Figure II.3</b> : Classification des isothermes d'adsorption (Gaz-solide).....	46
<b>Figure II.4</b> : Les quatre principaux types d'isotherme.....	47
<b>Figure II.5</b> : Adsorption homogène monocouche.....	48
<b>Figure II.6</b> : Structure de la cellulose.....	55
<b>Figure II.7</b> : Structure de l'hémicellulose.....	56
<b>Figure II.8</b> : Structure chimique de la lignine.....	57
<b>Figure II.9</b> : Structure de la pectine.....	57
<b>Figure III.1</b> : Présentation graphique des adsorbants élaborés et de l'adsorbat utilisé.....	67

<b>Figure III.2:</b> Infrarouge BRUKER Invenio R.....	69
<b>Figure III.3 :</b> MEB-EDX thermo scientific.....	71
<b>Figure III.4 :</b> Appareil ATG de type METTLER TOLEDO Quantachrome.....	72
<b>Figure III.5:</b> Appareil DRX de type Malvern Panalytical B.V.....	73
<b>Figure III.6 :</b> Spectrophotomètres UV-VIS (Shimadzu UV-1700).....	76
<b>Figure III.7 :</b> Structure chimique de la Fuchsine basique.....	76
<b>Figure III.8:</b> Courbe d'étalonnage fuchsine basique.....	77
<b>Figure IV.1:</b> Spectres FTIR de NA-B, NA-A (avant/après adsorption de FB) et NA-AF (avant/après adsorption de FB).....	85
<b>Figure IV.2:</b> Images MEB des adsorbants NA-B, NA-A et NA-AF avant et après adsorption.....	87
<b>Figure IV.3 :</b> Résultats de l'analyse ATG/DTG des adsorbants NA-B, NA-A et NA- AF.....	90
<b>Figure IV.4 :</b> Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons NA-B, NA-A, NA-AF et MgO.....	92
<b>Figure IV.5:</b> Détermination du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) pour NA-B, NA-A et NA- AF.....	93
<b>Figure IV.6 :</b> Effet du rapport d'activation composite (KI/KOH) sur l'adsorption de la fuchsine basique.....	94
<b>Figure IV.7 :</b> Effet de la fonctionnalisation (MgO et $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) sur l'adsorption de la FB par la biomasse de noyaux d'abricot activée (NA-A) comparée à la biomasse brute (NA-B).....	95
<b>Figure IV.8 :</b> Effet de la masse de l'adsorbant (NA-A et NA-AF) sur l'élimination de la FB.....	97
<b>Figure IV.9 :</b> Effet de la concentration initiale de la fuchsine basique sur l'adsorption par NA-A et NA-AF.....	98
<b>Figure IV. 10 :</b> Effet du pH initial de la solution sur l'élimination de la fuchsine basique par NA- A et NA-AF.....	99

<b>Figure IV.11:</b> Effet de la température sur l'adsorption de la fuchsine basique par NA-A et NA-AF.....	100
<b>Figure IV.12 :</b> Tracé de $\ln K_D$ en fonction de $1/T$ pour l'élimination du colorant FB sur NA-A.....	101
<b>Figure IV.13 :</b> Tracé de $\ln K_D$ en fonction de $1/T$ pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF.....	102
<b>Figure IV.14 :</b> Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du colorant FB sur NA-A (0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	104
<b>Figure IV.15 :</b> Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF.....	104
<b>Figure IV.16 :</b> Cinétique de pseudo-second ordre pour l'élimination du colorant FB sur NA-A.....	105
<b>Figure IV.17 :</b> Cinétique de pseudo-second ordre pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF.....	105
<b>Figure IV.18 :</b> Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-A ( $C_{FB} = 5$ mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	106
<b>Figure IV.19 :</b> Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-A ( $C_{FB} = 10$ mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	106
<b>Figure IV.20 :</b> Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-A ( $C_{FB} = 20$ mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	107
<b>Figure IV.21 :</b> Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-A ( $C_{FB} = 50$ mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	107
<b>Figure IV. 22 :</b> Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-A ( $C_{FB} = 100$ mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	108
<b>Figure IV.23 :</b> Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF ( $C_{FB} = 5$ mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	108

<b>Figure IV.24</b> : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF ( $C_{FB} = 10$ mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	109
<b>Figure IV.25</b> : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF ( $C_{FB} = 20$ mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	109
<b>Figure IV.26</b> : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF ( $C_{FB} = 50$ mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	110
<b>Figure IV.27</b> : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF ( $C_{FB} = 100$ mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).....	110
<b>Figure IV.28</b> : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-A par l'isotherme de Langmuir.....	112
<b>Figure IV.29</b> : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-AF par l'isotherme de Langmuir.....	112
<b>Figure IV.30</b> : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-A par l'isotherme de Freundlich.....	113
<b>Figure IV.31</b> : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-AF par l'isotherme de Freundlich.....	113
<b>Figure IV.32</b> : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-A par l'isotherme de Temkin.....	114
<b>Figure IV.33</b> : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-AF par l'isotherme de Temkin.....	114
<b>Figure IV.34</b> : Cycles de réutilisation de NA-A et NA-AF pour l'élimination de la fuchsine basique.....	117

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I-1</b> : Les groupements auxochromes et chromophores .....	15
<b>Tableau I-2</b> : Estimations des capacités de fixation des colorants sur les fibres textiles.....	25
<b>Tableau II-1</b> : Quelques exemples des biosorbants fonctionnalisés.....	58
<b>Tableau IV.1</b> : Résultats de l'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	88
<b>Tableau IV.2</b> : Paramètres thermodynamiques de NA-A et NA-AF.....	103
<b>Tableau IV.3</b> : Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption de FB sur NA-A et NA-AF.....	111
<b>Tableau IV.4</b> : Paramètres des modèles isothermes pour l'élimination du FB sur NA-A et NA-AF.....	115
<b>Tableau IV.5</b> : Comparaison de la capacité d'adsorption du colorant FB (mg/g) par différents adsorbants.....	116

## *Liste des abréviations*

NA-B : Coques de Noyau d'abricot en état brut

NA-A : Coques de Noyau d'abricot activé (KI/KOH)

NA-AF : Coques de Noyau d'abricot activé et fonctionnalisé (KI/KOH) /MgO

ATG : Analyse Thermogravimétrique

IR : Infrarouge

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB : Microscope électronique à balayage

DRX : Diffraction des Rayons X

DTG : Dérivée Thermogravimétrique

EDX : Rayons X dispersifs en énergie

PPO : pseudo premier ordre

PSO : pseudo-second-ordre

Abs : Absorbance  $\lambda_{max}$  Longueur d'onde maximale (UV- visible)

pH<sub>pzc</sub> : pH de point de charge nulle

$\Delta G^\circ$  : Variation de l'enthalpie libre standard

$\Delta H^\circ$  : Variation de l'enthalpie standard

$\Delta S^\circ$  : Variation de l'entropie standard

UV-Visible : Ultraviolet-visible

KI : Iodure de potassium

KOH : hydroxide de potassium

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> : Acide acétique

MgO : oxyde de magnésium

TiO<sub>2</sub> : Dioxyde de titane

Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O : nitrates de fer nonhydratés

POA : procédés d'oxydation avancée

MES : matières en suspension

MVS : matières volatiles sèches

MS: matières sèches

MM: matières minérales

CMR : Cancérogène, mutagène, toxique pour la reproduction

OMS : Organisation mondiale de santé

---

***Introduction  
générale***

---

# *Introduction générale*

De nos jours, le développement intensif dans divers secteurs tels que l'industrialisation, l'agriculture et la croissance de la population urbaine entraîne de nombreux problèmes environnementaux et écologiques. La consommation d'eau potable augmente de jour en jour, provoquant des pénuries de cette ressource vitale [1]. L'eau est une ressource précieuse, fragile et limitée, qui nécessite une gestion logique et harmonieuse. Essentielle à la vie et à toutes les activités économiques, elle est utilisée pour des besoins domestiques, industriels et agricoles, chacun nécessitant une eau de qualité répondant aux recommandations internationales de l'OMS en quantité suffisante [2]. Cependant, en raison de ces diverses utilisations, l'eau est fréquemment contaminée. Son évacuation dans l'environnement sous forme d'effluents, qu'ils soient légèrement ou fortement pollués, peut entraîner des conséquences graves à brève échéance ou à long terme, tant en matière de santé et d'hygiène publiques qu'en matière d'environnement, sans oublier les conséquences économiques significatives qui en découlent.

En Algérie, plus de cent millions de mètres cubes d'eau usée, chargée de peintures et de métaux lourds, sont déversés dans l'environnement chaque année, d'après le ministère de l'environnement [3].

D'après le Rapport mondial des Nations Unies sur l'exploitation des ressources en eau, 2000 000 de tonnes de déchets sont rejetées dans les cours d'eau chaque jour, y compris des déchets industriels, des colorants et des produits chimiques [4]. De plus, la croissance continue de la population et les diverses activités humaines ont aggravé la rareté des ressources hydriques. Par exemple, il est prévu que 2 milliards de personnes dans le monde feront face à des pénuries d'eau d'ici 2050 [5].

Dans le domaine industriel, le secteur textile figure parmi les plus grands consommateurs d'eau. Il faut environ 200 litres d'eau pour produire un kilogramme (1 kg) de textile [6]. Dans de nombreux pays où les ressources hydriques diminuent, cette augmentation excessive de la consommation est devenue insoutenable. De plus, l'industrie textile produit de vastes volumes de déchets liquides hautement polluants, menaçant un environnement déjà affaibli par la surindustrialisation. Ces déversements font partie des rejets liquides les moins bien traités et se caractérisent par de fortes variations de pH, des demandes chimiques en oxygène (DCO) élevées, des demandes biologiques en oxygène (DBO<sub>5</sub>) importantes, ainsi qu'une biotoxicité accrue pour les bactéries [7].

# *Introduction générale*

Les eaux résiduaires provenant de l'industrie textile présentent également un degré élevé de coloration, résultant de la présence de colorants persistants qui n'ont pas adhéré aux fibres lors du processus de teinture. En effet, lors de la teinture industrielle, une quantité significative de colorants, souvent appliquée en excès pour optimiser le résultat, est évacuée dans les cours d'eau. Étant très difficilement dégradables, ces colorants peuvent s'accumuler et se diffuser dans l'environnement, où ils représentent une toxicité considérable pour les organismes vivants. Cela souligne l'importance de développer des technologies de traitement spécifiques et efficaces afin de préserver notre ressource en eau [8].

Pour faire face à la diversité des polluants présents dans les effluents liquides, une variété de techniques de dépollution des eaux est disponible. Ces procédés reposent sur la rétention des polluants organiques récalcitrants des eaux usées, afin de les récupérer avant leur rejet dans l'environnement. Chaque procédé de traitement est conçu pour cibler un type de pollution spécifique, qu'elle soit métallique, organique ou colloïdale. Les techniques conventionnelles, telles que la coagulation-floculation, la décantation, l'échange ionique, l'adsorption sur charbon actif et les procédés biologiques, présentent chacune des avantages et des inconvénients, ce qui limite leur capacité à purifier complètement un effluent. Ainsi, plusieurs méthodes de décontamination des eaux sont appliquées à la fin de la chaîne de purification pour compléter les procédés précédents ou classiques [9].

L'adsorption liquide-solide utilisant des adsorbants conventionnels comme le charbon actif et les polymères organiques ou organométalliques peut être appliquée lors des traitements secondaires et tertiaires. Cependant, ces matériaux ont l'inconvénient de se saturer rapidement et nécessitent un renouvellement fréquent après chaque saturation, ce qui entraîne des coûts financiers importants pouvant être décourageants pour les industriels. Il est donc essentiel de développer et d'améliorer des technologies vertes efficaces et moins coûteuses.

La bio-adsorption représente une alternative intéressante aux matériaux classiques. Cette méthode présente une double dimension : d'une part, elle permet d'obtenir une eau traitée à faible coût et, d'autre part, elle valorise des biomatériaux souvent perçus comme des déchets, favorisant ainsi leur réutilisation ainsi que celle des sous-produits industriels [10].

Les biomatériaux appelés bioadsorbants sont non seulement abondants et peu coûteux, contrairement au charbon actif dont l'étape de pyrolyse nécessite une importante quantité d'énergie

# *Introduction générale*

pour calciner les matériaux et génère une perte de masse généralement supérieure à 70 % de la masse initiale [11]. Parmi les bioadsorbants les plus connus, on trouve la coque de noisette [12], la poussière de bois de rose indien [13], les briques broyées [14], la fibre d'huile de palme [15], la peau d'orange et l'écorce de pin [16].

Dans cette thèse, nous avons étudié l'aptitude d'une biomasse, reconnue pour sa structure, à savoir les coquilles de noyaux d'abricot. Ce biomatériau a été utilisé à l'état activé avec une combinaison d'iodure de potassium (KI) et d'hydroxyde de potassium (KOH), et fonctionnalisé avec de l'oxyde de magnésium (MgO) dans le but d'améliorer et de renforcer la surface spécifique d'adsorption. L'objectif était d'obtenir une performance très acceptable par rapport au matériau brut ainsi que d'évaluer l'efficacité de la méthode de préparation utilisée.

Cette étude se concentre sur le développement et la caractérisation de la coque de noyau d'abricot en tant qu'adsorbant écologique. Cette biomasse lignocellulosique, spécifique de fibres insolubles, est préparée avec des produits tolérants et respectueux de l'environnement, présentant une très faible consommation d'énergie et une performance efficace démontrée pour éliminer un polluant triphénylméthane : un colorant connu sous le nom de fuchsine basique en solution aqueuse, en mode batch.

Afin de faciliter la compréhension de notre étude, nous l'avons organisée en deux parties. La première constitue une revue de la littérature et se compose de deux chapitres. La deuxième partie porte sur l'élaboration, la caractérisation et l'application des adsorbants préparés et contient deux chapitres. Ce travail sera présenté avec une introduction générale et s'achèvera par une conclusion générale.

La première partie aborde une synthèse bibliographique en deux chapitres.

**Chapitre I :** présente une étude bibliographique qui examine en détail la pollution des eaux par des effluents organiques et minéraux, ses effets sur l'être humain et l'environnement, ainsi que les différentes techniques pour combattre cette pollution.

**Chapitre II :** porte sur une étude bibliographique du procédé d'adsorption, les divers types d'adsorption, ainsi que les différentes isothermes associées. Cette étude aborde également les facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption, une analyse thermodynamique de ce

# *Introduction générale*

processus et les différents adsorbants utilisés. Enfin, ce chapitre se termine par la présentation de la méthode de fonctionnalisation des biomasses en utilisant des oxydes métalliques.

La deuxième partie porte sur la méthodologie expérimentale appliquée.

Le **Chapitre III** présente la technique de synthèse de l'activation chimique et la fonctionnalisation par des oxydes métalliques, ainsi que les différentes techniques de caractérisation de la biomasse issue de noyaux d'abricot à l'état brut, activée et fonctionnalisée. Il aborde également les caractéristiques du polluant étudié et la description du dispositif batch d'adsorption.

Le **Chapitre IV** abordera la caractérisation des matériaux utilisés à l'aide de plusieurs techniques (IRTF, MEB-EDX, DRX, ATG et  $pH_{PZC}$ ), ainsi que l'étude expérimentale de l'adsorption de la fuchsine basique sur la biomasse activée et la biomasse activée fonctionnalisée issue de déchets de noyaux d'abricot. L'influence des paramètres opératoires (différentes concentrations, temps de contact, température, pH initial et cycles de réutilisation) sur la capacité d'adsorption a été étudiée sur deux matériaux : la biomasse de noyaux d'abricot activée par KI/KOH et celle activée et fonctionnalisée par l'oxyde de magnésium. La cinétique et les isothermes d'adsorption seront également étudiées dans ce chapitre.

## *Références bibliographiques*

1. Jia, S., Yu, J., Zhai, L., Yang, C., Yang, T., Li, H., Pan, Z., Zheng, B., & Xiong, W.-W. (2023). Surface modification of organic hybrid indium sulfide via silver ion decoration with enhanced photocatalytic activity for degrading organic dyes and antibiotics. *Journal of Solid State Chemistry*, 324, 124100.
2. Belhadj, M. Z. (2017). *Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda (Thèse de doctorat)*. Université Mohamed Khider Biskra.
3. Djillali, Y. (2020). *Évaluation expérimentale de la qualité et de la quantité des cultures maraîchères et arboricoles irriguées par les eaux usées traitées (Thèse de doctorat)*. École Nationale Polytechnique.
4. Sulyman, M., Namieśnik, J., & Gierak, A. (2016). Adsorptive removal of aqueous phase crystal violet dye by low-cost activated carbon obtained from date palm (L.) dead leaflets. *Environmental Protection and Engineering*, 19(4), 611–631.
5. Ren, C., Wang, Y., Yu, L., Zhang, H., & Xie, Z. (2023). An improved bi-level programming model for water resources allocation under multiple uncertainties. *Journal of Environmental Management*, 345, 118882.
6. Irena, P. I., Andersen, N. P., Sonja, S.-T. S., & Le Marechal, A. M. (2007). The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. *Dyes and Pigments*, 74(3), 512–518.
7. Walker, G. M., & Weatherley, L. R. (2001). COD removal from textile industry effluent: Pilot plant studies. *Chemical Engineering Journal*, 84(2), 125–131.
8. Ferri, E. N., & Bolelli, L. (2025). Wastewater Remediation Treatments Aimed at Water Reuse: Recent Outcomes from Pilot- and Full-Scale Tests. *Applied Sciences*, 15(5), 2448.
9. Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental chemistry letters*, 17, 145-155.
10. Kajeiou, M. (2021). *Épuration des eaux de ruissellement par du bio-adsorbant (Thèse de doctorat)*. Normandie Université.

## *Références bibliographiques*

11. Hoang, T.-D., Liu, Y., & Le, M. T. (2024). Synthesis and characterization of biochars and activated carbons derived from various biomasses. *Sustainability*, 16(13), 5495.
12. Dias, M., Pinto, J., Henriques, B., Figueira, P., Fabre, E., Tavares, D., Vale, C., & Pereira, E. (2021). Nutshells as efficient biosorbents to remove cadmium, lead, and mercury from contaminated solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(4), 1580.
13. Mubarik, S., Saeed, A., Mehmood, Z., & Iqbal, M. (2012). Phenol adsorption by charred sawdust of sheesham (*Dalbergia sissoo*) from single, binary, and ternary contaminated solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(6), 926–933.
14. D'Angelo, G., Fumo, M., Merino, M. R., Capasso, I., Campanile, A., Iucolano, F., Caputo, D., & Liguori, B. (2021). Crushed bricks: Demolition waste as a sustainable raw material for geopolymers. *Sustainability*, 13(14), 7572.
15. Abdelwahab, O. O., Nasr, S. M., & Thabet, W.-M. W. (2017). Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils. *Alexandria Engineering Journal*, 56(4), 749–755.
16. Giraldo, S., Acelas, N. Y., Ocampo-Pérez, R., Padilla-Ortega, E., Flórez, E., Franco, C. A., Cortés, F. B., & Forgiionny, A. (2022). Application of orange peel waste as adsorbent for methylene blue and Cd<sup>2+</sup> simultaneous remediation. *Molecules*, 27(16), 5105.

# Chapitre I

---

*Contamination des eaux et  
technologies de traitement*

---

## **I.1. Introduction**

La contamination des eaux constitue un enjeu environnemental important qui affecte la santé des écosystèmes aquatiques, la biodiversité et la pureté de l'eau que nous utilisons. Elle résulte de l'introduction de substances nocives dans les lacs, les rivières, les océans et les nappes phréatiques, souvent à cause des pratiques humaines telles que l'agriculture, l'industrialisation, l'urbanisation et le traitement des déchets [1].

Les polluants peuvent être de différentes natures : physique, chimique ou biologique. Ils incluent des substances chimiques nocives, des métaux lourds, ainsi que des nutriments en surplus tels que l'azote et le phosphore, et des déchets plastiques. Cette pollution a des conséquences graves, notamment la dégradation des habitats aquatiques [2], la contamination des eaux potables et des impacts sur la santé humaine, tels que des maladies liées à l'eau. La lutte contre la pollution nécessite une approche intégrée, impliquant la réglementation, la sensibilisation du public et des procédés innovants pour le traitement et la gestion des eaux. Il est essentiel de protéger nos ressources en eau pour garantir un avenir soutenable pour les générations futures [3].

La pollution des eaux a des origines multiples et complexes, résultant souvent d'activités humaines.

## **I.2. Origine de la contamination des eaux**

### ***I.2.1. Origines industrielles***

La contamination des eaux causée par les effluents industriels représente un enjeu environnemental significatif qui affecte la qualité de nos rivières, lacs et océans. Les industries, en déversant des substances chimiques synthétiques, des métaux lourds et d'autres polluants dans les cours d'eau, peuvent provoquer des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques, ainsi que sur la santé publique.

Cette pollution peut entraîner des conséquences graves, comme la dégradation des sources d'eau potable, la destruction des écosystèmes aquatiques et la réduction de la biodiversité. De plus, les produits chimiques présents dans les eaux polluées peuvent s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire, ce qui peut avoir des répercussions sur les poissons et les autres organismes qui en dépendent [4].

Pour combattre ce phénomène, il est crucial d'adopter des réglementations strictes concernant les rejets industriels, d'encourager la mise en œuvre de nouvelles technologies dans

## ***Chapitre I : Contamination des eaux et technologies de traitement***

le traitement des eaux usées et de promouvoir des pratiques durables au sein des industries. La prise de conscience du grand public et des entreprises quant à l'importance de préserver et de valoriser notre ressource hydrique est également cruciale pour garantir un avenir plus sain pour notre planète [5].

Les agriculteurs recourent à des engrais industriels contenant du phosphore et de l'azote pour favoriser la croissance de leurs cultures et accroître les résultats de leurs récoltes. De plus, ils utilisent des produits phytosanitaires pour protéger les cultures contre les maladies et les insectes. Cependant, une utilisation excessive de ces produits peut devenir la principale cause de la dégradation du sol, des nappes phréatiques et des eaux de surface, notamment lors des périodes de pluie, par le biais du lessivage, du ruissellement ou de l'infiltration [1,6].

### ***1.2.2. Contamination des eaux due aux activités domestiques***

La contamination des eaux due aux usages domestiques résulte des rejets urbains, qui sont un mélange d'eaux ménagères et d'eau du robinet. Ces eaux contiennent principalement des matières organiques biodégradables [7], ce qui en fait de fortes consommatrices d'oxygène. De plus, elles renferment des germes pathogènes susceptibles de provoquer des épidémies, ainsi que des produits synthétiques issus des lessives et des détergents riches en phosphates, responsables de l'eutrophisation [8].

### ***1.2.3. Contamination des eaux résultant du cycle de l'eau***

La pluie accumule une grande variété de polluants en raison de son interaction avec l'atmosphère et de son écoulement sur les routes et les toits des bâtiments. Elle se charge d'une grande quantité de poussières d'origines minérales, de métaux lourds, de matières organiques, d'huiles, de substances toxiques diverses, d'amiante, d'hydrocarbures [9], de germes pathogènes, et bien d'autres. Ces polluants sont ensuite acheminés vers les rivières et les nappes phréatiques, ce qui dégrade la qualité de ces ressources. Cette dégradation entraîne une réduction de la diversité de la végétation et de la faune, ainsi qu'une pénurie d'eau potable [10].

## **I.3. Classes de contamination**

La pollution des eaux peut être répartie en plusieurs types. Tout d'abord, elle peut être classée selon la nature des polluants. Ensuite, une autre classification peut se faire en fonction de la taille des contaminants présents dans les eaux à traiter. Enfin, il est également possible de classer la pollution en fonction de la capacité des substances à se dégrader [11].

### *1.3.1. Contamination physique*

La chaleur peut constituer un facteur de pollution de l'eau. Lorsque la température de l'eau augmente en raison des rejets des centrales thermoélectriques conventionnelles, les eaux de surface connaissent une perte d'aération, ce qui entraîne une baisse de leur teneur en oxygène dissous (O<sub>2</sub>). Ce phénomène a des conséquences graves pour l'écosystème aquatique. De plus, la pollution thermique complique l'utilisation ultérieure de l'eau pour des applications industrielles ou municipales [12,13].

Les polluants radioactifs incluent les eaux usées provenant des usines et des mines d'uranium. Ils peuvent également être issus d'isotopes naturels, tels que le radon. La présence de polluants radioactifs dans l'eau représente un risque d'exposition, notamment lorsque cette eau est utilisée pour la consommation ou les loisirs. L'exposition peut également survenir par l'utilisation d'eau contaminée pour irriguer les cultures [14,15]. Certains radionucléides présents dans l'eau de mer peuvent, par le biais de différents processus biologiques, se concentrer et entraîner une contamination significative des espèces maritimes [16].

### *1.3.2. Contamination chimique*

Les contaminants chimiques des eaux se composent de mélanges hétérogènes qui incluent des substances de nature minérale ou organique, qu'elles soient biodégradables ou non, ainsi que des éléments toxiques. Ces polluants peuvent être insolubles ou solubles dans l'eau et se présentent sous différentes formes : grossières, finement dispersées ou colloïdales [17].

### *1.3.3. Contamination biologique*

Elle émane de diverses sources, telles que les déversements provenant des hôpitaux, les activités agricoles et les eaux usées. En conséquence, l'eau se retrouve contaminée par des microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) capables de représenter un danger tant pour la santé humaine que pour l'environnement [18].

La présence de microorganismes pathogènes a des conséquences graves sur la santé des écosystèmes aquatiques, tels que les lacs, les rivières à courant lent et les étangs. L'eutrophisation constitue l'un des principaux processus qui déséquilibrent ces écosystèmes. Elle se traduit par une sur-fertilisation des eaux causée par une quantité élevée de substances contenant du phosphore et de l'azote issues des activités agricoles ainsi que des rejets domestiques et industriels. Ces substances favorisent la prolifération de micro-algues (phytoplanctons) et de macro-algues, qui forment le premier maillon de presque toute la chaîne alimentaire maritime [19].

Dans l'eau, le phosphore agit comme un fertilisant, ce qui entraîne une eutrophisation des eaux. Ces dernières produisent alors une quantité excessive de micro-algues, qu'elles soient vivantes ou mortes, engendrant divers effets nocifs. Le principal effet de cette prolifération est la consommation de toute la quantité d'oxygène présent dans l'eau [20]. Lorsque ces algues meurent et se déposent au fond, leur décomposition nécessite également une grande quantité d'oxygène, ce qui provoque une asphyxie de la majorité des espèces animales et végétales. L'eutrophisation contribue également à la formation des marées algales rouges, qui correspondent à une efflorescence énorme de micro-algues pouvant atteindre des millions de cellules par litre d'eau, provoquant une coloration de l'eau de mer. Bien que ce processus soit souvent d'origine naturelle, il est intensifié par l'apport excessif d'éléments nutritifs dans les milieux aquatiques [21].

La contamination des eaux peut également être évaluée par la classification des substances polluantes présentes dans les effluents, en les répertoriant selon leur dimension. En conséquence, les eaux à dépolluer contiennent de nombreuses matières qui se regroupent en quatre principales catégories [22].

- Matières en suspension (**MES**)
- Colloïdes
- Matières solubles ou dissoutes
- Matières non-miscibles

### *1.3.4. Matières en suspension (MES)*

Également appelées **MES**, elles ont une dimension supérieure à 100  $\mu\text{m}$  et peuvent avoir des origines minérales, organiques ou biologiques. En général, les **MES** se présentent sous forme de solides volumineux visibles à l'œil nu. Les matières minérales sont englobées par les matières sèches (**MS**), tandis que les matières organiques sont désignées comme matières volatiles sèches (**MVS**) [23].

Les matières en suspension présentes dans les cours d'eau sont responsables de la formation de sédiments et du colmatage au fond de ces cours d'eau, en raison de leur accumulation et du transfert de polluants. Cela entraîne une dégradation de la qualité biologique des écosystèmes aquatiques [24].

### ***1.3.5. Matières colloïdales***

Elles sont constituées de fines particules en suspension, dont la taille varie entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ , et qui peuvent être inférieures ou proches de 1  $\mu\text{m}$ . Elles sont responsables de la turbidité et de la coloration des eaux. Ces particules colloïdales sont similaires à celles des matières en suspension (MES), mais leur décantation est extrêmement lente, rendant leur séparation par gravité pratiquement impossible. En général, ces particules possèdent une charge négative. La stabilité de ces suspensions dépend de processus d'interface qui exercent deux types de forces :

a/ Une force attractionnaire, appelée force de Van der Waals, qui est influencée par la forme et la structure colloïdale ainsi que par le milieu environnant ;

b/ Une force de répulsion électrostatique, qui est déterminée par les charges de surface du colloïde [25,26].

### ***1.3.6. Pollution dissoute***

La pollution dissoute provient de la présence de composés organiques ou minéraux dissous, mesurant moins de quelques nanomètres. Ces substances peuvent inclure des molécules (comme des substances organiques et des composés biologiques), des ions, des gaz ou des polymères [27].

En règle générale, la pollution dissoute dans un rejet industriel peut résulter de la présence de :

#### ***1.3.6.1. Charge organique***

La charge organique représente la mesure des substances organiques pouvant être oxydées par deux types d'oxydation : biodégradable et non biodégradable. Elle englobe tout ce qui est susceptible d'être oxydé comme la plupart des substances organiques ainsi que certains sels oxydables, tels que les sulfites et les sulfures. Seules quelques molécules azotées et les hydrocarbures ne sont pas affectés par cette oxydation intense. Cette mesure est réalisée à travers la demande chimique en oxygène (**DCO**), qui indique la quantité d'oxygène que le polluant consomme lors de la réaction d'oxydation [28]. La **DCO** permet d'évaluer à la fois la matière organique non biodégradable et biodégradable. De plus, la charge organique peut également être évaluée par la demande biochimique en oxygène (**DBO**), qui mesure la matière organique pouvant être biodégradée dans un échantillon [29].

***1.3.6.2. Les colorants***

Les colorants naturels sont au nombre de quelques dizaines, tandis que les colorants synthétiques ou commerciaux se comptent par milliers. La plupart des produits industriels contiennent des colorants, rendant leur utilisation indispensable dans le secteur industriel. Les substances colorantes se divisent en deux principales catégories : celles solubles et celles non solubles dans l'eau [30]. Les colorants synthétiques ne se dégradent pas naturellement et peuvent présenter des effets nuisibles pour l'environnement ainsi que pour la santé humaine [31]. De nombreuses recherches ont prouvé la toxicité des colorants vis-à-vis des organismes aquatiques, notamment en ce qui concerne la mortalité et les effets mutagènes et cancérigènes. Une étude portant sur la mortalité des espèces maritimes comme les poissons, réalisée sur 3000 colorants commerciaux, a révélé que les colorants cationiques, en particulier ceux du groupe triphénylméthane, sont considérés parmi les plus toxiques [32,33].

***1.3.6.3. Métaux lourds***

La pollution minérale résulte des effluents des industries de la tannerie, de la papeterie, ainsi que de l'industrie chimique et métallurgique. Les métaux les plus fréquemment trouvés dans les rejets industriels incluent le cuivre [34], l'aluminium, le mercure, l'arsenic, le cadmium, le chrome [35], le plomb, le nickel et le zinc [36]. Ces contaminants ne sont pas biodégradables et présentent une forte toxicité [37].

***1.3.6.4. Composés phosphorés et azotés***

Le phosphore et l'azote sont des nutriments essentiels à la prolifération des algues, un phénomène connu sous le nom d'eutrophisation. Dans les effluents industriels, l'azote se présente sous différentes formes : azote ammoniacal, azote organique, nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) et nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) [38].

***1.3.6.5. Pollution non-miscible***

La pollution non-miscible résulte de la présence des solvants et des huiles utilisés dans les processus industriels. Les huiles (comme les huiles de coupe, les dégraissants et les hydrocarbures) se dissolvent très peu dans l'eau [39]. La toxicité des huiles est souvent liée aux additifs ajoutés lors de leur fabrication. Dans les stations d'épuration, les eaux usées passent par un processus de déshuilage à leur arrivée, une étape de prétraitement cruciale avant leur traitement ultérieur. Ces substances peuvent encrasser les équipements et nuire à la chimie des eaux, par exemple en affectant la floculation [40].

#### **I.4. Conséquences de la pollution sur les écosystèmes**

La pollution constitue l'un des majeurs facteurs de dégradation des écosystèmes. Bien que ceux-ci possèdent des systèmes immunitaires, ils ne peuvent pas absorber toute la pollution persistante. Les effets de la pollution sur la faune et la flore se classifient en trois catégories principales : environnementale, économique et sociale [41].

##### **I.4.1. Impact environnemental**

Parmi les problèmes identifiés, on trouve : l'épuisement des ressources hydriques, la perturbation des habitats fauniques entraînant la migration ou la disparition d'espèces, et l'impact visuel souvent perçu comme une pollution esthétique. Par exemple, la pollution des lacs favorise la prolifération. L'apport excessif de nutriments (phosphore, azote) issus des engrais agricoles favorise la prolifération d'algues, qui consomment l'oxygène vital pour d'autres espèces [42].

##### **I.4.2. Impact économique**

Dans plusieurs pays, le tourisme constitue une grande partie de l'économie nationale, qui joue un rôle crucial en créant des opportunités d'emplois et en favorisant le développement. Toutefois, ce secteur est confronté à des problèmes de pollution des eaux côtières, ce qui peut dégrader la qualité de certaines plages et réduire le nombre de visiteurs pendant la saison estivale. En conséquence, ces zones perdent leur attrait pour les touristes, et les activités associées, comme l'hôtellerie, la restauration et les loisirs, en pâtissent, affectant ainsi leur stabilité économique.

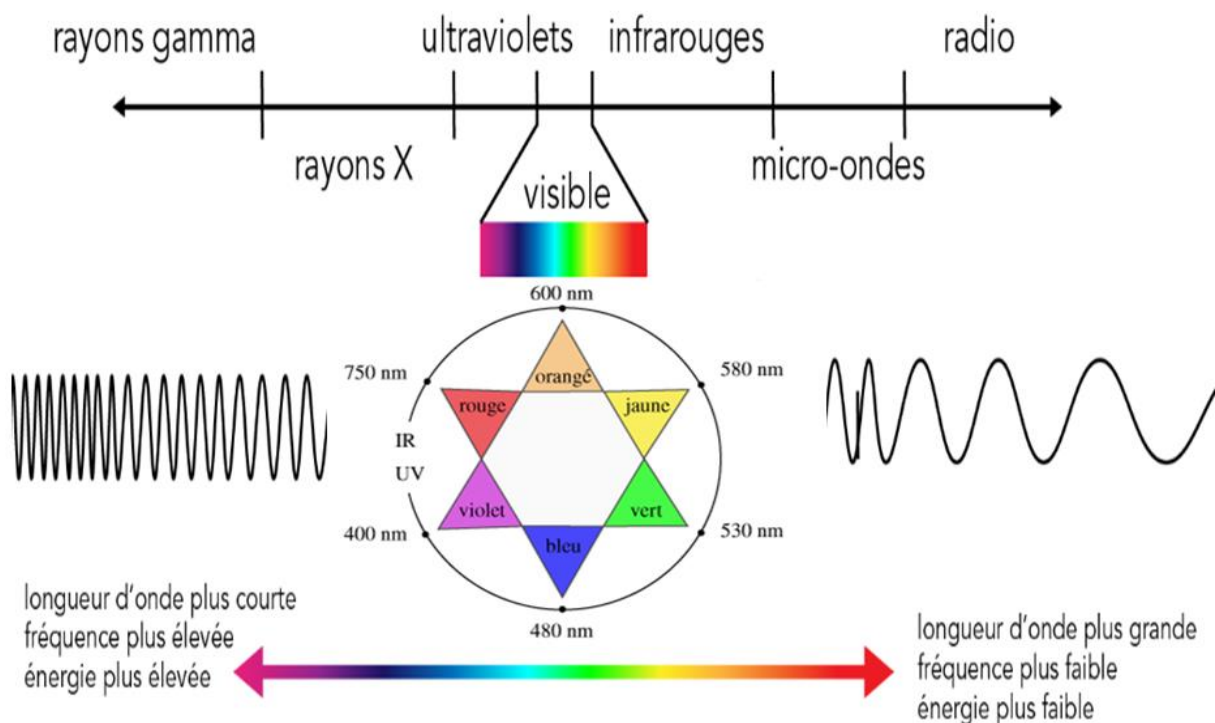
##### **I.4.3. Impact social**

La pollution est l'un des principaux responsables de la crise de l'eau potable. Des millions de personnes, notamment parmi les populations défavorisées et rurales des pays en cours de développement, n'ont pas accès à de l'eau potable, ce qui favorise la réapparition de pathologies liées à l'eau. La dégradation des ressources naturelles dans les zones rurales met en danger les moyens d'endurance des plus vulnérables et freine le développement économique local [43,44]. En conséquence, beaucoup de ces individus se déplacent vers les grandes villes, ce qui entraîne une hausse du chômage, des transformations démographiques, la détérioration de certains cités et l'émergence de bidonvilles, où l'absence d'infrastructures est évidente. Par ailleurs, les activités humaines ont diminué le pouvoir de la nature à offrir des services essentiels, comme la purification de l'eau et de l'air, et ont conduit à une crise biologique et une crise écologique menaçant d'extinction lourde d'espèces, compromettant ainsi notre bien-être

personnel. Il est essentiel de mettre en avant que ces impacts ne touchent pas tout le monde de manière équitable ; il y a des bénéficiaires et des perdants, et les communautés les plus défavorisées sont souvent les plus touchées [45,46].

### **I.5. Généralités sur les colorants**

Les colorants sont aptes à absorber une section du spectre lumineux visible, une propriété attribuable à leur structure chimique. Elle intègre des groupements chromophores, comprenant des noyaux aromatiques ou hétérocycliques avec des doubles liaisons conjuguées, assurant la coloration, ainsi que des groupements auxochromes qui garantissent par leur capacité à améliorer la solubilité dans l'eau ou à favoriser les interactions avec les groupes chimiques du support, facilitent le processus de teinture [47]. La couleur observée est déterminée soit par une longueur d'onde spécifique, soit par un mélange de plusieurs longueurs d'onde. La dispersion de la lumière blanche aboutit à trois couleurs fondamentales, dites « primaires » : rouge, jaune et bleu. Les molécules ou atomes précédemment adsorbés se libèrent de la surface du substrat [48]. **La Figure I.1** présente les couleurs qui sont absorbées et celles qui sont perçues, en relation avec les longueurs d'onde de la lumière absorbée.



**Figure I.1** : Couleurs perçues et absorbées en fonction des longueurs d'onde [49].

Historiquement, les colorants provenaient de ressources naturelles, notamment des plantes, des animaux et des minéraux. Ce n'est qu'au cours du milieu du XIX<sup>e</sup> siècle que

l'apparition des premiers colorants synthétiques a marqué une innovation majeure, l'optimisation du secteur des colorants a été fortement influencée par le progrès de la teinture synthétique et des avancées en chimie dans son ensemble [50].

### *I.5.1. Classification des colorants*

Tous les composés aromatiques ont la capacité d'absorber l'énergie photonique électromagnétique, Seuls les composés capables d'assimilée les radiations lumineuses en champ visible (entre 380 et 750 nm) sont perçus comme colorés. Ils sont composés de groupes chromophores, comprenant des structures aromatiques conjuguées avec des liaisons  $\pi$ , des électrons non liants ou des complexes de métaux transitoire, accompagnés de groupements auxochromes. Ces molécules présentent également des conformations aromatiques conjuguées, telles que des cycles benzéniques, l'anthracène ou le pérylène. L'augmentation des cycles aromatiques Renforce l'interconnexion des doubles liaisons, ce qui étend le système conjugué [48,51]. Par conséquent, l'énergie des liaisons  $\pi$  s'affaiblie, cependant la performance des électrons  $\pi$  ou des électrons non liants s'accroît, Ce qui induit un décalage vers des longueurs d'onde plus élevées. En outre, l'intégration d'un groupe auxochrome donneur d'électrons, comme un groupe amino, hydroxyle ou alkoxy, Dans un système aromatique conjugué, cela renforce la conjugaison du système  $\pi$ . Cela facilite l'absorption par la molécule de longueurs d'onde plus importantes, engendrant des nuances de couleur plus intenses. Les chromophores et auxochromes courants sont présentés dans le **Tableau I.1** ci-dessous [33].

*Tableau I.1 : Les groupements auxochromes et chromophores.*

<b>Groupes auxochromes :</b> Modifient la couleur sans absorber directement la lumière.	<b>Groupes chromophores :</b> Responsables de l'absorption de la lumière.
Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )	Nitroso (-NO ou -N-OH)
Amino (-NH <sub>2</sub> )	Azo (-N=N-)
Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	Carbonyl (=C=O)
Alkoxy (-OR)	Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)
Hydroxyl (-OH)	Vinyl (-C=C-)
Groupes donneurs d'électrons	Sulfure (>C=S)

On peut classer ces colorants de diverses façons, notamment en fonction de leur composition chimique, de leur pouvoir colorant ou d'aspects liés à leur commercialisation. Cependant, les classifications chimique et tinctoriale sont les plus couramment utilisées.

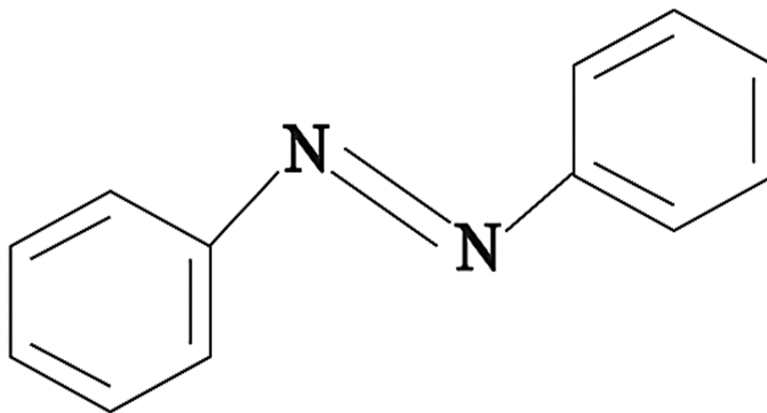
#### *1.5.1.1. Classification selon la nature chimique*

La catégorisation des colorants en fonction de leur structure chimique se base sur la nature du groupement chromophore.

#### *1.5.1.2. Colorants azoïques*

Ces colorants se distinguent en raison d'existence d'un groupement azoïque (-N=N-) qui connecte deux noyaux benzéniques dans la molécule. Ces éléments qualifiés d'« azoïques » Ils contiennent le groupe fonctionnel Azo (-N=N-), qui relie deux groupements alkyles ou aryles, qu'ils soient similaires ou distincts (azoïques symétriques ou asymétriques). Ces structures se composent de systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques reliés par le groupement chromophore Azo (-N=N-). Aujourd'hui, cette famille de colorants domine, représentant au-delà de 50 % des synthèses internationales de colorants.

Les colorants se divisent en multiple sous-classe : ceux basiques, acides, directs et réactifs, qui sont tous hydrosolubles, ainsi que les colorants azoïques qualifiés de soluble et adhérent, qui sont non ioniques et insolubles. On calcule qu'entre 10 et 15 % Des quantités primordial sont dissipées pendant les procédés de teinture et apparaissent dans les effluents sans traitement préalable. Ces composés organiques, qui sont cancérigènes, sont résistants aux méthodes de traitement habituelles et montrent une grande résistance à la biodégradation. La **Figure (I.2)** illustre une structure du colorant azoïque [33,47].



*Figure I.2 : Structure Azoïque.*

### 1.5.1.3. Colorants anthraquinoniques

Ces colorants correspondent aux colorants azoïques, le deuxième groupe le plus significatif parmi les matières colorantes. Ils se distinguent par leurs teintes bleues et turquoise, ce groupe complète les colorants azoïques rouges et jaunes. La structure fondamentale repose sur la molécule d'anthraquinone, caractérisée par un groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) associé à un noyau quinonique, jouant le rôle de chromogène. Cette famille en particulier dans les nuances de bleu et de turquoise, Ils exhibent des propriétés supérieures en termes de stabilité à la lumière et d'intensité des couleurs. Par conséquent, ces deux catégories de colorants synergies harmonieusement pour diversifier la gamme de nuances [52].

Ils sont responsables de nombreux colorants originaux rouges, la garance, sans doute la plus célèbre. Une fois sa structure chimique identifiée (1,2-dihydroxyanthraquinone), elle a été synthétisée sous l'appellation d'alizarine. Cette révélation a conduit à l'isolement des indigoïdes, bien que moins uniforme en qualité, A démontré qu'ils sont hautement résistants à la lumière et à différents agents [33,47].

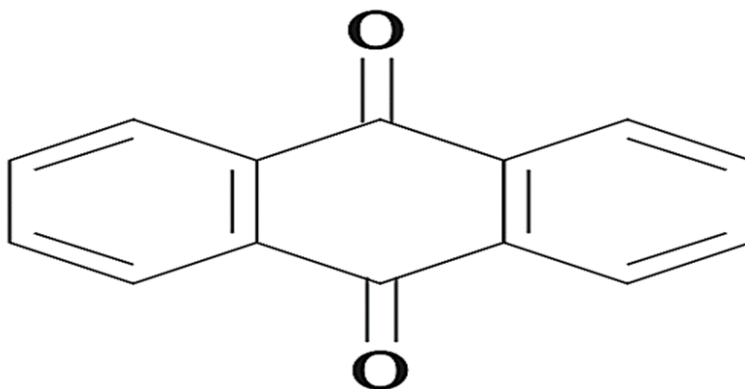
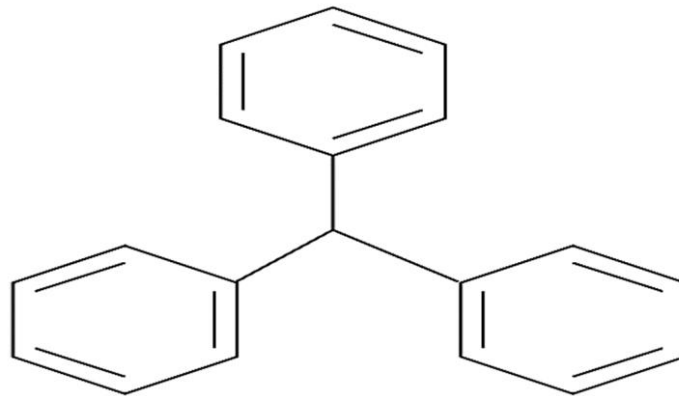


Figure I.3 : Structure Anthraquinonique.

### 1.5.1.4. Colorants triphénylméthanés

Ils sont issus du triphénylméthane, une molécule constituée de trois cycles phényles attachés à un atome de carbone central. Cette configuration fondamentale se retrouve dans plusieurs composés organiques colorés. Ces colorants, de même que leurs dérivés hétérocycliques, forment la plus primitive famille de colorants synthétiques. Malgré leur moindre dominance actuelle par rapport aux colorants anthraquinoniques et azoïques ils conservent un poids commercial en raison de leur aptitude à générer une vaste gamme de nuances [53]. Ces colorants trouvent une utilisation répandue dans les secteurs de la papeterie et du textile pour teindre des matériaux tels que la laine, le nylon, le coton et la soie. Leur usage

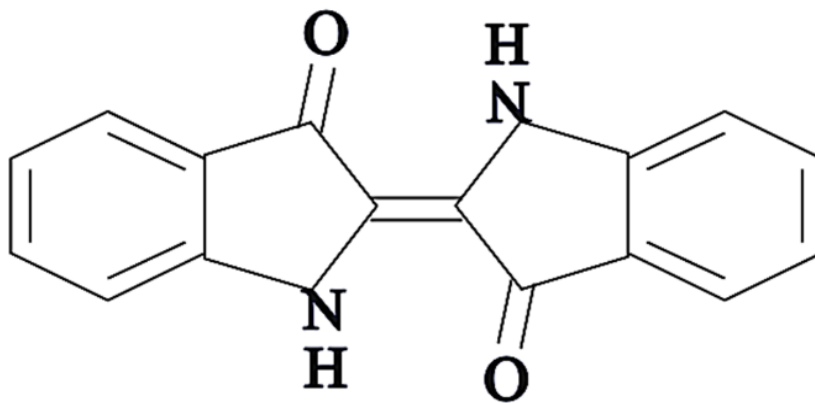
n'est pas purement industriel ; ils sont aussi employés Dans le cadre médical, comme traceur biologiques et agents antifongiques pour les poissons et la volaille [54].



*Figure I.4 : Structure triphénylméthane.*

#### *I.5.1.5. Colorants indigoïdes*

Ces colorants se réfèrent à l'indigo, de lequel ils sont extraits. Les versions sélénées, soufrées et oxygénées du bleu indigo provoquent des effets hypochromes importants, offrant ainsi Une palette de couleurs variant de l'orange au turquoise. Ces colorants sont couramment employés dans l'industrie textile, en tant qu'additifs dans les produits pharmaceutiques, dans la confiserie, Et pour des usages dans le domaine des diagnostics médicaux [55].



*Figure I.5 : Structure d'un indigoïde [47].*

#### *I.5.1.6. Colorants xanthènes*

Sont des substances provenant de la fluorescéine halogénée, caractérisés par une fluorescence marquée. Leur utilisation est bien établie en tant que marqueurs pour les accidents maritimes et comme traceurs pour les flux dans les rivières souterraines. Par ailleurs, ces colorants trouvent également des applications dans les domaines cosmétique, alimentaire, textile et de l'impression [56].

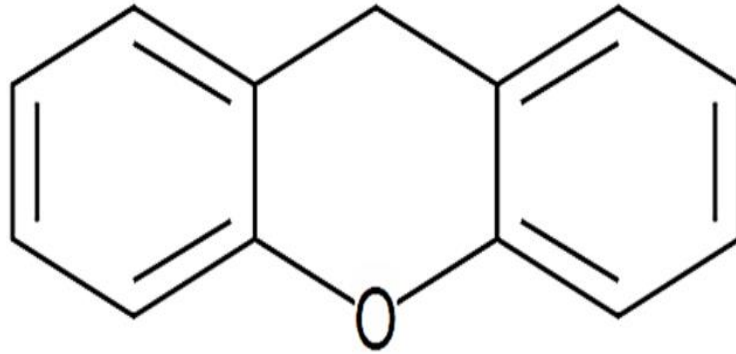


Figure I.6 : Structure Xanthènes.

#### I.5.1.7. Colorants phtalocyanines

Se singularisent par une configuration complexe intégrant un atome métallique médiane. La synthèse des colorants de cette famille se fait par la réaction du dicyanobenzène avec un halogénure métallique, comme le cuivre, le nickel, le cobalt ou le platine, parmi d'autres [57].

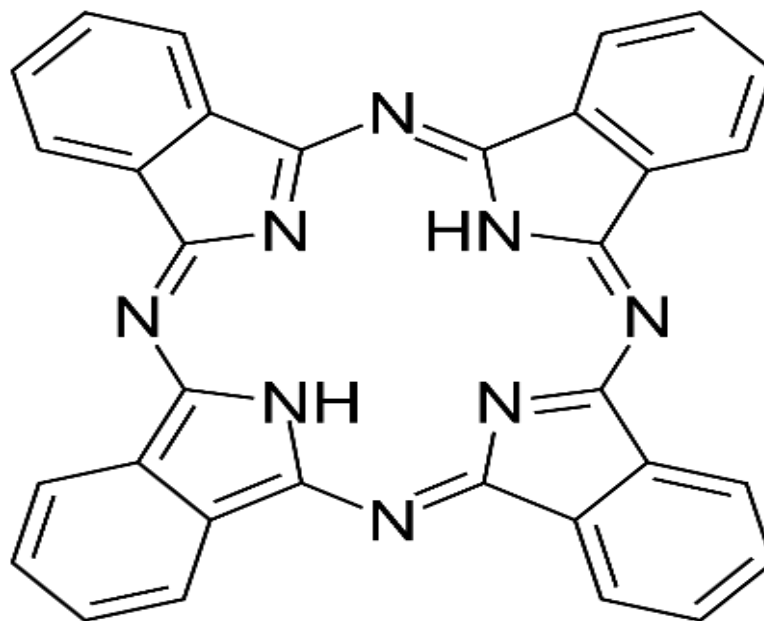


Figure I.7 : Structure d'un phtalocyanines.

#### I.5.1.8. Colorants nitrés et nitrosés

Ils constituent une catégorie restreinte et ancienne. Leur usage perdure en raison de leur coût modéré, rendu réalisable en raison de la nature épurée de leur configuration moléculaire, unique par l'incorporation d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) positionné en ortho par rapport à un groupe électrodonneur, notamment un hydroxyle ou des groupes aminés [58].

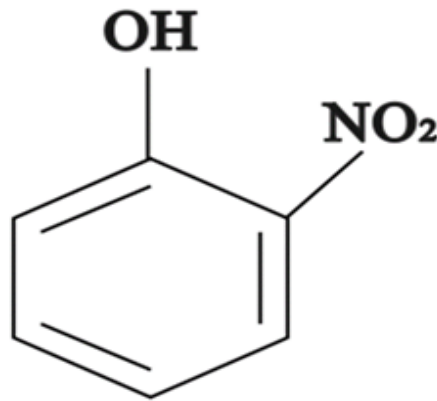


Figure I.8 : Un colorant nitré.

### I.5.2. Classification tinctoriale

Bien que la catégorisation chimique soit avantageuse pour les producteurs de colorants. Les teinturiers privilégient un classement basé sur les domaines d'application. Cela leur permet d'analyser la capacité de dissolution du colorant dans le bain de teinture, sa compatibilité avec différentes fibres et le type de fixation. Cette fixation peut varier en intensité selon que la connexion entre le colorant et le substrat Elle peut revêtir une nature hydrogène, ionique, covalente ou de Van der Waals. Plusieurs classes tinctoriales sont ainsi différenciées, caractérisées par les auxochromes [59].

#### I.5.2.1. Colorants acides ou anioniques

Ces colorants, Hydro-solubles en raison de leurs groupements carboxylates ou sulfonates, ils sont désignés ainsi car ils rendent possible de teindre des fibres d'origine animales telles que la soie et la laine, ainsi que certaines fibres synthétiques modifiées, telles que le nylon et le polyamide, dans un bain faiblement acide. L'interaction entre le colorant et la fibre est due aux liaisons ioniques formées entre le groupement acide sulfonique du colorant et les groupes amino présents dans les fibres textiles [47,60].

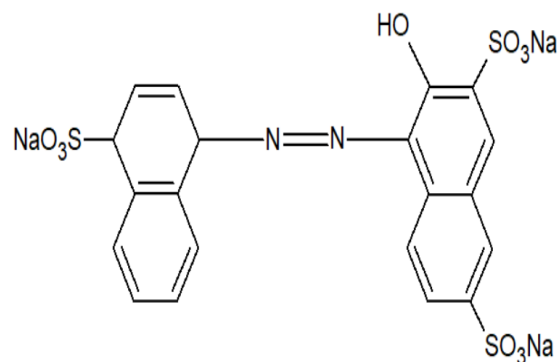


Figure I.9 : Colorant rouge acide 27 C.I.

**I.5.2.2. Colorants basiques ou cationiques**

Aussi désignés cationiques, ces composés sont des sels d'amines organiques, les rendent hydrosoluble. Les liaisons se créent entre les sites cationiques du colorant et les sites anioniques des fibres. Malgré une diminution de leur utilisation pour la teinture de la laine et de la soie, leur application a été redynamisée avec l'émergence des fibres acryliques, pour lesquelles ils offrent des couleurs éclatantes et durables. La figure I.9 montre un exemple de colorant basique. Parmi cette catégorie, le Bleu de Méthylène se distingue comme l'un des colorants les plus connu [47,61].

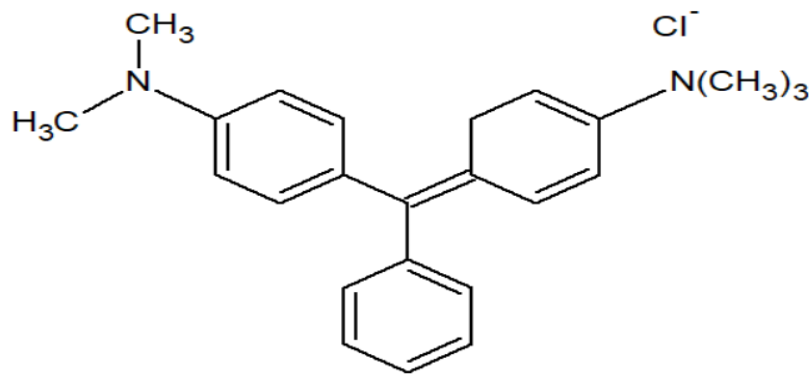


Figure I.10 : Structure du colorant vert basique CI 4.

**I.5.2.3. Colorants développés**

La fabrication de ces colorants se fait directement sur la fibre. Tout d'abord, le textile est saturé avec une solution de naphthol, qui joue le rôle de copulant. Ensuite, des précurseurs moléculaires de taille réduite, capables de pénétrer Les pores et les fibres sont modifiés par application d'une solution de sel de diazonium. Ce couplage conduit à la formation directe de l'azoïque [47,62].

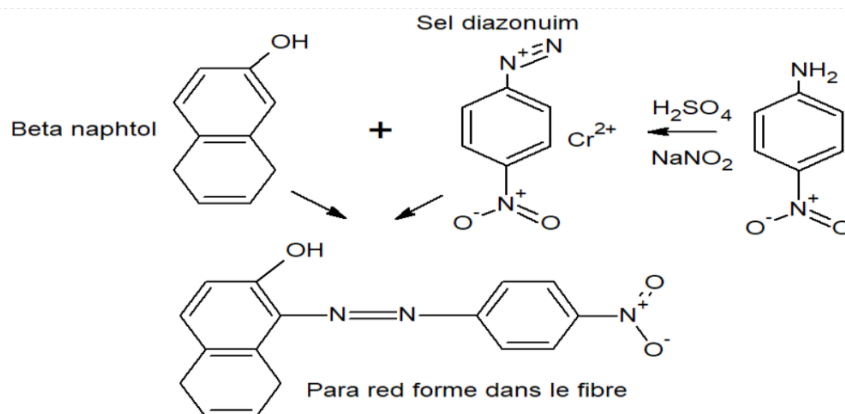


Figure I.11 : Structure Azoïque insoluble.

#### I.5.2.4. Colorants de cuve

Sont des substances non hydrosolubles qui requièrent une conversion en congénère par réduction alcaline. Le principe de teinture s'achève par une réoxydation in situ du colorant, le ramenant à son état initial insoluble. Reconnus pour leur remarquable résistance aux oxydants dégradants, ces colorants continuent d'être utilisés, De manière similaire à l'indigo pour la coloration des vêtements en jean ou denim [63,64].

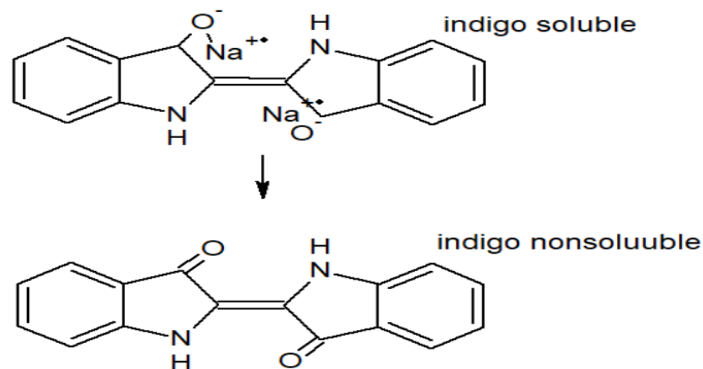


Figure I.12: Type d'un colorant de cuve.

#### I.5.2.5. Colorants directs

Découvert en 1884, le rouge Congo est le premier colorant direct permettant de colorer le coton sans nécessiter l'emploi d'un mordant. Ils sont également connus sous le nom de colorants substantifs et sont solubles dans l'eau grâce à la présence de groupes sulfonates. Ils peuvent posséder des charges positives ou négatives qui induisent des interactions électrostatiques avec les charges des fibres. Ils se distinguent par leur capacité à établir une forte interaction avec les fibres cellulosiques, ce qui leur permet de teindre sans mordant, en raison de la structure plane de leurs molécules [65].

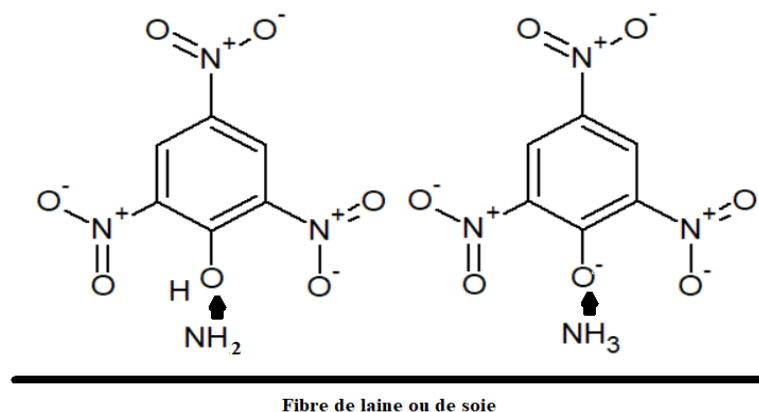


Figure I.13 : Exemple d'un Colorant direct.

### I.5.2.6. Colorants à mordants

Ces colorants sont caractérisés par la présence d'un ligand fonctionnel qui réagit de manière significative avec des sels d'aluminium, de chrome, de cuivre, de cobalt, de nickel ou de fer. Cette réaction permet de former différents complexes chromatiques associés au textile. Ces colorants sont appréciés pour leur capacité à offrir une large gamme de teintes et une bonne résistance [66].

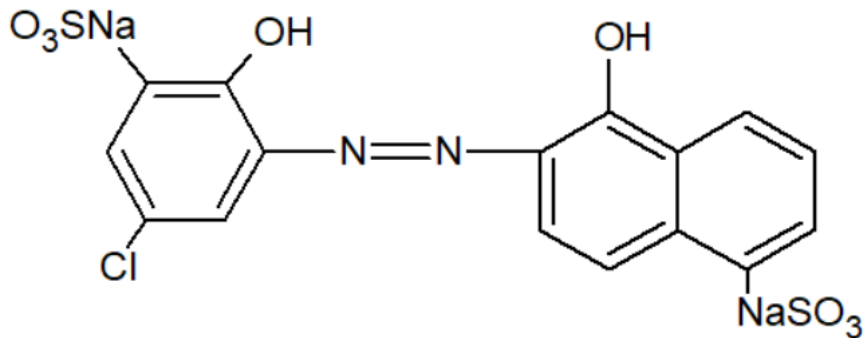


Figure I.14 : Structure du mordant bleu 9 [67].

### I.6. Toxicité des colorants

La toxicité reflète l'aptitude d'un composé à provoquer des effets préjudiciables sur divers organismes vivants, incluant les humains, les bactéries, les plantes ou leurs composants spécifiques, comme le foie. L'étude toxicologique analyse une substance ou des conditions extérieures pour évaluer leurs impacts négatifs sur les êtres vivants, les tissus, les cellules ou les organites. La toxicité se classe en trois types selon la dose appliquée [34,68] :

- La toxicité aiguë
- La toxicité subaiguë
- La toxicité chronique

#### I.6.1. Toxicité sur la santé humaine

De nombreuses investigations ont été menées concernant les impacts toxiques de ces agents sur le bien-être humain. Les observations issues de ces études révèlent que les colorants aminés sont couramment responsables d'irritations cutanées et de dermatites. Des cas similaires d'eczéma et d'ulcérations ont été observés chez les travailleurs des usines produisant ceux de la série du triphénylméthane. Divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques et certains colorants naphthaléniques (comme le rouge chérite) ont été associés à des réactions allergiques, à des cas d'asthme et surtout à des dermatites eczémateuses. Les colorants synthétiques dérivés

d'amines sont associés à des risques cancérogènes, notamment des tumeurs affectant le système urinaire, comprenant des tumeurs bénignes et malignes de la vessie [69,35].

### ***I.6.2. Toxicité des écosystèmes aquatiques résultant des effluents industriels***

Les déjections provenant des usines textiles, contaminées par des agents colorants et rejetées dans les rivières, peuvent entraîner des effets nuisibles sur les espèces animales, végétales et les micro-organismes des milieux aquatiques. Cet impact toxique est souvent corrélé à une réduction de l'oxygène dissous (O<sub>2</sub>) dans l'eau, un phénomène aggravé par la faible biodégradabilité de ces substances. En effet, leur grand poids moléculaire et leur structure complexe leur confèrent une toxicité qui peut varier de faible à élever. Par conséquent, ces composés peuvent persister longtemps dans l'environnement. Ces effluents provoquent des altérations notables des mécanismes écologiques, affectant la flore en entravant l'autoépuration des rivières et en favorisant la prolifération des végétations aquatiques, et perturbent la faune en entraînant la destruction de certaines espèces de poissons et de micro-organismes [42,69].

### **I.7. Impacts environnementaux**

Les préoccupations environnementales les plus significatives liées à l'industrie textile incluent les déversements dans les milieux aquatiques, les rejets atmosphériques et la consommation énergétique, avec une attention particulière portée sur les problématiques liées à l'eau. Mis à part une faible quantité d'eau évaporée durant le séchage, l'essentiel de l'eau consommée est rejeté sous forme d'effluents, ce qui complique la gestion de la quantité d'eau déversée et de sa teneur chimique. La pollution générée par l'industrie textile provient principalement des substances présentes dans les matières premières avant leur traitement [33]. Ces installations contiennent fréquemment des agents d'encollage, des résidus de fibres originaires et d'autres composants associés. La proportion de produits chimiques et auxiliaires employés durant le traitement peut atteindre jusqu'à 1 kg par kilogramme de textile, ce qui est considérable. Parmi les nombreuses substances chimiques utilisées, les sels, détergents et acides organiques ont les impacts environnementaux les plus significatifs. Ces déversements dans l'écosystème engendrent une pollution significative, une eutrophisation et des perturbations esthétiques dans les milieux aquatiques, tout en posant un risque de bioaccumulation pouvant impacter l'homme via la chaîne alimentaire [70].

### **I.8. Bioaccumulation**

Lorsqu'un organisme ne possède pas de mécanisme adapté pour empêcher l'absorption d'une substance ou pour en faciliter l'élimination après absorption, cette molécule a tendance à

s'accumuler. Les prédateurs positionnés au sommet de la chaîne trophique, parmi lesquels figure l'être humain, peuvent être exposés à des concentrations de molécules toxiques atteignant jusqu'à cent mille fois les niveaux initiaux présents dans l'eau [47,69].

### **I.9. Procédés de traitement des effluents colorés**

Les colorants sont libérés en quantités variables dans l'environnement, principalement en raison du niveau de fixation des colorants sur les fibres cellulosiques. Le **Tableau I.2** propose une synthèse des estimations des capacités de fixation des divers colorants sur les fibres textiles [70].

*Tableau I.2 : Estimations des capacités de fixation des colorants sur les fibres textiles.*

Type de colorant	Fibre supporté	pourcentage de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
<b>Acide</b>	Poly-amide	<b>95 - 80 %</b>	<b>20 – 5%</b>
<b>Basique</b>	Acrylique	<b>100 – 95%</b>	<b>5 – 0%</b>
<b>De cuve</b>	Cellulose	<b>95 – 80%</b>	<b>20 – 5%</b>
<b>Direct</b>	Cellulose	<b>95 – 70%</b>	<b>30 – 5%</b>
<b>Dispersé</b>	Synthétique	<b>100 – 90%</b>	<b>10 – 0%</b>
<b>Réactif</b>	Cellulose	<b>90 – 50%</b>	<b>50 – 10%</b>
<b>Soufré</b>	Cellulose	<b>90 – 60%</b>	<b>10 – 40%</b>
<b>Métallifère</b>	Laine	<b>98 – 90%</b>	<b>2 – 10%</b>

Pour éliminer ces polluants organiques, des systèmes technologiques ont été développés et optimisés à l'échelle expérimentale, avant d'être étendus à des applications à plus grande échelle. Ces systèmes englobent des traitements physiques, tels que l'adsorption et les techniques membranaires avancées, ainsi que des méthodes de séparation des phases solide et liquide, incluant la précipitation, la coagulation, la floculation et la décantation. Ils comprennent également des traitements chimiques (comme l'utilisation de résines échangeuses d'ions, l'oxydation avec de l'oxygène, de l'ozone ou des oxydants tels que NaOCl et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ainsi que des procédés de réduction comme Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et des traitements biologiques (aérobie et anaérobie). Les méthodes d'épuration des eaux usées contenant les colorants les plus significatifs seront abordés dans les parties suivantes [71,72].

*1.9.1. Méthodes physiques*

*1.9.1.1. Adsorption sur charbon actif*

Le charbon actif, ainsi que d'autres matériaux adsorbants, peut être utilisé pour séparer diverses teintures des eaux usées. Étant donné que tous les colorants ne sont pas de nature ionique, la plupart des adsorbants ne parviennent pas à traiter tous les types de teintures [73]. Le charbon actif, qui est l'adsorbant le plus fréquemment employé en raison de sa forte capacité d'adsorption, peut capturer la majorité des colorants. Cependant, ces procédés non destructifs requièrent des interventions coûteuses de régénération et de traitement des déchets solides par la suite [74].

*1.9.1.2. Coagulation/floculation*

Ce procédé est fréquemment utilisé pour traiter les rejets de l'industrie textile afin de réduire la DCO (demande chimique en oxygène) et la teinture avant un traitement biologique. Il peut également servir de méthode principale de traitement [75]. La coagulation/floculation repose sur l'ajout d'un coagulant qui forme des floccs avec les effluents organiques. Ces floccs sont ensuite séparés par décantation et filtration. Les coagulants les plus couramment utilisés pour déstabiliser les matières en suspension et produire des floccs incluent le sulfate d'aluminium (alun)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , le chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , le sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , le sulfate ferrique  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et l'aluminate de sodium  $\text{NaAlO}_2$ . Cependant, ce procédé génère d'importantes quantités de boues à la fin du traitement, nécessitant des investissements additionnels pour leur traitement et leur valorisation [76].

*1.9.1.3. Filtration sur membrane*

La filtration membranaire, qui exige une pression hydraulique, se divise en osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration et microfiltration. Parmi ces techniques, l'osmose inverse et la nanofiltration sont les plus efficaces pour réduire partiellement la couleur et les petits composés organiques, l'osmose inverse étant la plus couramment utilisée [77]. La nanofiltration, particulièrement adaptée à la décontamination des bains de teinture contenant des colorants réactifs, fonctionne comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration capture les substances colloïdales, comme les colorants dispersés, grâce à une "membrane écran". L'ultrafiltration, quant à elle, est principalement utilisée pour réduire la demande chimique en oxygène (DCO) et les solides en suspension, et elle est particulièrement performante lorsqu'elle est combinée avec des procédés de coagulation/floculation [78].

### ***1.9.2. Méthodes chimiques***

Les procédés d'oxydation chimique sont généralement mis en œuvre lorsque les méthodes biologiques s'avèrent inefficaces. Ils peuvent ainsi servir de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent utilisée pour traiter les effluents liquides contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques, ainsi que des teneurs élevées que d'autres méthodes ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Par conséquent, l'oxydation chimique s'avère être une méthode efficace pour le traitement des eaux usées [79,80]. On peut distinguer :

#### ***1.9.2.1. Les procédés conventionnels d'oxydation chimique***

Les méthodes conventionnelles d'oxydation chimique consistent à ajouter un facteur oxydant au mélange à traiter. Parmi les principaux agents oxydants figurent :

- **Cl<sub>2</sub>** : Oxydant de puissance modérée, employé dans le traitement des eaux usées et la désinfection, il fonctionne de façon similaire à l'ozone. Néanmoins, il a l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés, qui sont cancérigènes pour l'homme.
- **O<sub>2</sub>** : Oxydant modéré, son coût raisonnable en fait un choix fréquent.
- **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Reconnu comme l'un des oxydants les plus appropriés et recommandés pour divers procédés. Il peut être appliqué avec ou sans l'utilisation d'un catalyseur. Toutefois, son efficacité est généralement limitée lorsqu'il est utilisé sans catalyseur pour la dégradation de nombreux produits organiques.
- **O<sub>3</sub>** : Un oxydant très puissant, offrant des avantages similaires à ceux du peroxyde d'hydrogène ou de l'oxygène. Son principal inconvénient est son instabilité, ce qui nécessite une production sur site [81,82].

### ***1.9.3. Méthodes biologiques***

Les méthodes de traitement biologique s'appuient sur la biotransformation des colorants par l'action de microorganismes. Cependant, la plupart des colorants sont persistants et non biodégradables [83]. Malgré cela, de nombreuses études ont prouvé qu'il est possible de biodégrader partiellement ou complètement ces colorants par des méthodes biologiques. Bien que ces méthodes conviennent à de nombreux polluants organiques, elles ne sont pas toujours performantes lorsqu'employées pour la gestion des effluents industriels en raison des concentrations élevées en polluants, de leur toxicité qui peut être fatale aux microorganismes, ou de leur faible aptitude à la biodégradation [84]. En outre, ces méthodes produisent une quantité considérable de boues biologiques, nécessitant un traitement ultérieur. D'après Loehr,

la biodégradation est optimale lorsque le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> des eaux usées dépasse 0,5, mais elle se trouve considérablement restreinte lorsque ce rapport descend sous 0,2. Ce rapport DCO/DBO<sub>5</sub>, désigné sous le nom de degré de dégradation biochimique, constitue un critère essentiel pour évaluer l'efficacité de la biodégradation et est utilisé pour évaluer la dégradation des polluants dans les eaux usées. Le traitement biologique constitue l'un des moyens de décontamination des eaux usées, impliquant la décomposition des effluents organiques par des microorganismes [85].

On distingue deux types de traitements biologiques :

### ***1.9.3.1. Traitement aérobie***

Dans le cadre d'un système biologique comprenant un bassin de boues activées, la dégradation des polluants est assurée par des bactéries aérobies et divers micro-organismes, ce qui conduit à l'accumulation d'une boue décantée. Habituellement, les polluants organiques subissent une oxydation qui les transforme en dioxyde de carbone [86]. La boue résiduelle est ensuite extraite des eaux usées par un processus de précipitation dans un décanteur ; une fraction est renvoyée au processus, tandis que l'excédent est éliminé par pressage ou centrifugation. Bien que cette méthode soit efficace pour de nombreux polluants organiques, elle n'est pas toujours appropriée pour les rejets textiles [87].

### ***1.9.3.2. Traitement anaérobie***

Lorsqu'il n'y a pas d'oxygène, la digestion anaérobie des substances organiques aboutit à la production de dioxyde de carbone, d'hydrogène, de méthane et d'eau, contrairement à la biodégradation aérobie. Ce procédé est particulièrement efficace pour traiter les déchets fortement chargés en DCO, et le méthane généré peut être exploité comme source d'énergie pour les systèmes de chauffage [88].

## **I.10. Conclusion**

Les polluants organiques, précisément les colorants, constituent un enjeu majeur pour l'environnement et la santé publique. Leur utilisation croissante dans des secteurs tels que l'industrie textile, pharmaceutique et les produits cosmétiques entraîne une contamination significative des milieux aquatiques et terrestres. Ces substances, souvent persistantes et susceptibles de s'accumuler dans les organismes vivants, peuvent avoir des effets toxiques, influencer la biodiversité et perturber les écosystèmes. De plus, leur présence dans les eaux usées représente un risque pour la santé humaine, notamment à travers l'eau potable et les aliments. Il est donc impératif d'adopter de nouvelles techniques de traitement de ces composés

## ***Chapitre I : Contamination des eaux et technologies de traitement***

organiques nocifs et d'élaborer des stratégies de gestion responsables avec des alternatives moins polluantes afin de minimiser l'impact des colorants.

## *Références bibliographiques*

1. Akhtar, N., Syakir Ishak, M. I., Bhawani, S. A., & Umar, K. (2021). Various natural and anthropogenic factors responsible for water quality degradation: A review. *Water*, 13(19), 2660.
2. Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691.
3. Wang, L., Zhang, L., Lv, J., Zhang, Y., & Ye, B. (2018). Public awareness of drinking water safety and contamination accidents: A case study in Hainan Province, China. *Water*, 10(4), 446.
4. Lemessa, F., Simane, B., Seyoum, A., & Gebresenbet, G. (2023). Assessment of the impact of industrial wastewater on the water quality of rivers around the Bole Lemi Industrial Park (BLIP), Ethiopia. *Sustainability*, 15(5), 4290.
5. Silva, J. A. (2023). Wastewater treatment and reuse for sustainable water resources management: A systematic literature review. *Sustainability*, 15(14), 10940.
6. Tudor, V. C., Stoicea, P., Chiurciu, I.-A., Soare, E., Iorga, A. M., Dinu, T. A., David, L., Micu, M. M., Smedescu, D. I., & Dumitru, E. A. (2023). The use of fertilizers and pesticides in wheat production in the main European countries. *Sustainability*, 15(4), 3038.
7. Halicki, W., & Halicki, M. (2022). From domestic sewage to potable water quality: New approach in organic matter removal using natural treatment systems for wastewater. *Water*, 14(12), 1909.
8. Berihun, G., Abebe, M., Hassen, S., Gizeyatu, A., Berhanu, L., Teshome, D., Walle, Z., Desye, B., Sewunet, B., & Keleb, A. (2023). Drinking water contamination potential and associated factors among households with under-five children in rural areas of Dessie Zuria District, Northeast Ethiopia. *Frontiers in Public Health*, 11, 1199314.
9. Sager, M. (2020). Urban soils and road dust—Civilization effects and metal pollution—a review. *Environments*, 7(11), 98.
10. Zaugg, S. D., Smith, S. G., Schroeder, M. P., Barber, L. B., & Burkhardt, M. R. (2002). Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory—Determination of wastewater compounds by polystyrene divinylbenzene solid-phase extraction

## *Références bibliographiques*

and capillary-column gas chromatography/mass spectrometry: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 01-4186.

11. Vasilachi, I. C., Asiminicesei, D. M., Fertu, D. I., & Gavrilesco, M. (2021). Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal. *Water*, 13(2), 181.

12. Chapra, S. C., Camacho, L. A., & McBride, G. B. (2021). Impact of global warming on dissolved oxygen and BOD assimilative capacity of the world's rivers: Modeling analysis. *Water*, 13(17), 2408.

13. Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), 04691.

14. Kashkinbayev, Y., Ibrayeva, D., Aumalikova, M., Saifulina, E., Bizhanova, D., Mussayeva, E., Shokabayeva, A., Kairullova, M., Lesbek, A., Kazhiyakhmetova, B., & Bakhtin, M. (2025). Radon concentration survey in settlements located in uranium mining territory in Northern Kazakhstan. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 22(5), 723.

15. Baják, P., Molnár, B., Hegedűs-Csondor, K., Tiljander, M., Jobbágy, V., Kohuth-Ötvös, V., Izsák, B., Vargha, M., Horváth, Á., Csipa, E., Óvári, M., Tóbi, C., Völgyesi, P., Pelczar, K., Hult, M., & Eröss, A. (2023). Natural radioactivity in drinking water in the surroundings of a metamorphic outcrop in Hungary: The hydrogeological answer to practical problems. *Water*, 15(9), 1637.

16. John, S. O. O., Olukotun, S. F., & Mathuthu, M. (2025). Assessment of radioactivity concentrations and associated radiological health risk in natural spring mineral bottled drinking water from South Africa. *Water*, 17(2), 156.

17. Goutam Mukherjee, A., Ramesh Wanjari, U., Eladl, M. A., El-Sherbiny, M., Elsherbini, D. M. A., Sukumar, A., Kannampuzha, S., Ravichandran, M., Renu, K., Vellingiri, B., Kandasamy, S., & Valsala Gopalakrishnan, A. (2022). Mixed contaminants: Occurrence, interactions, toxicity, detection, and remediation. *Molecules*, 27(8), 2577.

18. Nunes, L. J. R., Curado, A., & Lopes, S. I. (2023). The Relationship between Radon and Geology: Sources, Transport and Indoor Accumulation. *Applied Sciences*, 13(13), 7460.

## *Références bibliographiques*

19. Cabral, J. P. S. (2010). Water microbiology: Bacterial pathogens and water. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(10), 3657-3703.
20. Haque, S. E. (2021). How effective are existing phosphorus management strategies in mitigating surface water quality problems in the U.S.? *Sustainability*, 13(12), 6565.
21. Lan, J., Liu, P., Hu, X., & Zhu, S. (2024). Harmful algal blooms in eutrophic marine environments: Causes, monitoring, and treatment. *Water*, 16(17), 2525.
22. Jiang, X., Kirsten, K. L., & Qadeer, A. (2025). Contaminants in the water environment: Significance from the perspective of the global environment and health. *Water*, 17(9), 1257.
23. Lemanowicz, J., Bartkowiak, A., Dębska, B., Majcherczak, E., & Michalska, A. (2024). Mineral components, organic matter quality and soil enzymatic activity under the influence of differentiated farmyard manure and nitrogen fertilisation. *Minerals*, 14(7), 645.
24. Pal, D., Prabhakar, R., Barua, V. B., Zekker, I., Burlakovs, J., Krauklis, A., Hogland, W., & Vincevica-Gaile, Z. (2025). Microplastics in aquatic systems: A comprehensive review of its distribution, environmental interactions, and health risks. *Volume 32*, 56–88.
25. Gireeshkumar Balakrishnan Nair, F., Lagarde, F., Chassenieux, C., & Nicolai, T. (2023). Quantification of very low concentrations of colloids with light scattering applied to micro(nano)plastics in seawater. *Microplastics and Nanoplastics*, 2(2), 202-214.
26. Zezulka, Š., Maršálek, B., Maršálková, E., Odehnalová, K., Pavlíková, M., & Lamaczová, A. (2024). Suspended particles in water and energetically sustainable solutions of their removal—a review. *Processes*, 12(12), 2627.
27. Lednicka, B., Kubacka, M., Freda, W., Haule, K., Dembska, G., Galer-Tatarowicz, K., & Pazikowska-Sapota, G. (2022). Water turbidity and suspended particulate matter concentration at dredged material dumping sites in the Southern Baltic. *Sensors*, 22(20), 8049.
28. Yan, W., Wang, Q., Gao, Y., Xu, M., Li, H., Zhou, Y., Liu, C., & Xiao, Y. (2023). Coupling between increased amounts of microplastics and dissolved organic compounds in water. *Water*, 15(23), 4126.

## *Références bibliographiques*

29. Hu, Z., Shi, J., Yang, H., Huang, J., & Sheng, F. (2021). How organic substances promote the chemical oxidative degradation of pollutants: A mini review. *Sustainability*, 13(19), 10993.
30. Choi, Y.-Y., Baek, S.-R., Kim, J.-I., Choi, J.-W., Hur, J., Lee, T.-U., Park, C.-J., & Lee, B. J. (2017). Characteristics and biodegradability of wastewater organic matter in municipal wastewater treatment plants collecting domestic wastewater and industrial discharge. *Water*, 9(6), 409.
31. Iryani, A., Masudi, A., Rozafia, A. I., Hartanto, D., Santoso, M., Nur, H., & Azami, M. S. (2020). Enhanced removal of soluble and insoluble dyes over hierarchical zeolites: Effect of synthesis condition. *Inorganics*, 8(9), 52.
32. Olas, B., Bialecki, J., Urbańska, K., & Bryś, M. (2021). The effects of natural and synthetic blue dyes on human health: A review of current knowledge and therapeutic perspectives. *Advances in Nutrition*, 12(6), 2301-2311.
33. Mehra, S., Singh, M., & Chadha, P. (2021). Adverse impact of textile dyes on the aquatic environment as well as on human beings. *Toxicology International*, 28(2), 165–176.
34. Kolya, H., & Kang, C. W. (2024). Toxicity of metal oxides, dyes, and dissolved organic matter in water: Implications for the environment and human health. *Toxics*, 12(2), 111.
35. Liu, Y., Wang, H., Cui, Y., & Chen, N. (2023). Removal of copper ions from wastewater: A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(5), 3885.
36. Rashid, A., Schutte, B. J., Ulery, A., Deyholos, M. K., Sanogo, S., Lehnhoff, E. A., & Beck, L. (2023). Heavy metal contamination in agricultural soil: Environmental pollutants affecting crop health. *Agronomy*, 13(6), 1521.
37. Alvizuri-Tintaya, P. A., Villena-Martínez, E. M., Avendaño-Acosta, N., Lo-Iacono-Ferreira, V. G., Torregrosa-López, J. I., & Lora-García, J. (2022). Contamination of water supply sources by heavy metals: The price of development in Bolivia, a Latin American reality. *Water*, 14(21), 3470.

## *Références bibliographiques*

38. Waleed Jadaa, H., & Mohammed, H. (2023). Heavy metals – Definition, natural and anthropogenic sources of releasing into ecosystems, toxicity, and removal methods – An overview study. *Journal of Ecological Engineering*, 24(6), 249–271.
39. Solomon Oluwaseun Akinnawo. (2023). Eutrophication: Causes, consequences, physical, chemical and biological techniques for mitigation strategies. *Environmental Challenges*, 12, 100733.
40. Iorga, C. M., Georgescu, L. P., Ungureanu, C., & Stancu, M. M. (2025). Sustainable remediation of polluted soils from the oil industry using sludge from municipal wastewater treatment plants. *Processes*, 13(1), 245.
41. Cerff, B., Key, D., & Bladergroen, B. (2021). A review of the processes associated with the removal of oil in water pollution. *Sustainability*, 13(22), 12339.
42. Zait, R., Fighir, D., Sluser, B., Plavan, O., & Teodosiu, C. (2022). Priority pollutants effects on aquatic ecosystems evaluated through ecotoxicity, impact, and risk assessments. *Water*, 14(20), 3237.
43. Sanaa Abdulaziz Mustafa, A., Al-Rudainy, A. J., & Salman, N. M. (2022). Assessment of risk and social impact on groundwater pollution by nitrates: Implementation in the Gallocanta groundwater body (NE Spain). *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 50(2), 225-233.
44. Zheng, L., Gao, P., & Wang, M. (2024). The economic impact of water vulnerability on corporate sustainability: A perspective of corporate capital cost. *Water*, 16(18), 2560.
45. Orellana-Macías, J. M., & Perles Roselló, M. J. (2022). Assessment of risk and social impact on groundwater pollution by nitrates: Implementation in the Gallocanta groundwater body (NE Spain). *Water*, 14(2), 202.
46. Lee, C.-C., Huang, K.-C., Kuo, S.-Y., Cheng, C.-K., Tung, C.-P., & Liu, T.-M. (2021). Development of a social impact assessment for the water environment: A professional perspective. *Water*, 13(23), 3355.

## *Références bibliographiques*

47. Guendouz, S. (2014). Biosorption des colorants textiles, écarlate solophényl BNLE et vert cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau (Thèse de doctorat). Université Badji Mokhtar-Annaba.
48. Hasnul Hadi, M. H., Ker, P. J., Thiviyanathan, V. A., Tang, S. G. H., Leong, Y. S., Lee, H. J., Hannan, M. A., Jamaludin, M. Z., & Mahdi, M. A. (2021). The amber-colored liquid: A review on the color standards, methods of detection, issues and recommendations. *Sensors*, 21(20), 6866.
49. Tan, A., Ahmad, Z., Vukusic, P., & Cabral, J. T. (2023). Multifaceted structurally coloured materials: Diffraction and total internal reflection (TIR) from nanoscale surface wrinkling. *Molecules*, 28(4), 1710.
50. Li, N., Wang, Q., Zhou, J., Li, S., Liu, J., & Chen, H. (2022). Insight into the progress on natural dyes: Sources, structural features, health effects, challenges, and potential. *Molecules*, 27(10), 3291.
51. Woller, T., Geerlings, P., De Proft, F., Champagne, B., & Alonso, M. (2018). Aromaticity as a guiding concept for spectroscopic features and nonlinear optical properties of porphyrinoids. *Molecules*, 23(6), 1333.
52. Shan, B., Xiong, W., & Zhang, S. (2019). Dyeing method and properties of a novel blue azo-anthraquinone reactive dye on cotton. *Molecules*, 24(7), 1334.
53. Lu, X., Che, Q., Niu, X., Zhang, Y., Chen, Y., Han, Q., Li, M., Wang, S., & Lan, J. (2023). Catalytic degradation of triphenylmethane dyes with an iron porphyrin complex as a cytochrome P450 model. *Molecules*, 28(14), 5401.
54. Nedić, N., Tadić, T., Marković, B., Nastasović, A., Popović, A., & Bulatović, S. (2024). Eco-friendly green approach to the biosorption of hazardous dyes from aqueous solution on ragweed (*Ambrosia artemisiifolia*) biomass. *Separations*, 11(11), 310.
55. Ullrich, R., Poraj-Kobielska, M., Herold-Majumdar, O. M., Vind, J., & Hofrichter, M. (2021). Synthesis of indigo-dyes from indole derivatives by unspecific peroxygenases and their application for in-situ dyeing. *Catalysts*, 11(12), 1495.

## *Références bibliographiques*

56. Kim, J. R., & Michielsen, S. (2016). Synthesis of antifungal agents from xanthene and thiazine dyes and analysis of their effects. *Nanomaterials*, 6(12), 243.
57. Nie, L., Chang, G., & Li, R. (2020). Preparation and characterization of self-dispersing phthalocyanine blue 15:4 pigment for dyeing of wool textiles. *Coatings*, 10(8), 741.
58. Kusumlata, Ambade, B., Kumar, A., & Gautam, S. (2024). Sustainable solutions: Reviewing the future of textile dye contaminant removal with emerging biological treatments. *Limnological Review*, 24(2), 126-149.
59. Tamburini, D., Sabatini, F., Berbers, S., van Bommel, M. R., & Degano, I. (2024). An introduction and recent advances in the analytical study of early synthetic dyes and organic pigments in cultural heritage. *Heritage*, 7(4), 1969-2010.
60. Fernandes, J. V., Rodrigues, A. M., Menezes, R. R., & Neves, G. d. A. (2020). Adsorption of anionic dye on the acid-functionalized bentonite. *Materials*, 13(16), 3600.
61. Alkhabbas, M., Al-Ma'abreh, A. M., Edris, G., Saleh, T., & Alhmood, H. (2023). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon prepared from oak cupules: Kinetics and thermodynamics studies. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(4), 3280.
62. Baha Chamam. (2007). *Traitement d'effluents textiles réel et synthétique (Cassulfon CMR) par bioreacteur à membrane (Thèse de doctorat)*. Université des sciences et techniques de Montpellier.
63. Sutlović, A., Glogar, M. I., Čorak, I., & Tarbuk, A. (2021). Trichromatic vat dyeing of cationized cotton. *Materials*, 14(19), 5731.
64. Lucie Arberet. (2023). *Caractérisation moléculaire du colorant traditionnel mésoaméricain extrait de la plante Justicia spicigera (Thèse de doctorat)*. Chimie analytique. Université Paris-Saclay.
65. Wawrzekiewicz, M., & Kucharczyk, A. (2023). Adsorptive removal of direct azo dyes from textile wastewaters using weakly basic anion exchange resin. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(5), 4886.

## *Références bibliographiques*

66. Pervez, M. N., Telegin, F. Y., Cai, Y., Xia, D., Zarra, T., & Naddeo, V. (2019). Efficient degradation of mordant blue 9 using the Fenton-activated persulfate system. *Water*, 11(12), 2532.
67. Kamenická, B., Švec, P., & Weidlich, T. (2023). Separation of anionic chlorinated dyes from polluted aqueous streams using ionic liquids and their subsequent recycling. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(15), 12235.
68. Bruno Lellis, C., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275-290.
69. Benchekor, H. (2021). Contribution à l'épuration des eaux par des matériaux à base de chitine (Thèse de doctorat). Université de Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.
70. Benabbas, K. (2020). Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau: Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbent (Thèse de doctorat). Université Badji Mokhtar -Annaba.
71. Sancey, B. (2011). Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: Abattement chimique et gain environnemental (Thèse de doctorat). Université de Franche-Comté.
72. Ben Aissa, A. K. (2011). Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif (Thèse de doctorat). Université de Mentouri Constantine.
73. Muttill, N., Jagadeesan, S., Chanda, A., Duke, M., & Singh, S. K. (2023). Production, types, and applications of activated carbon derived from waste tyres: An overview. *Applied Sciences*, 13(1), 257.
74. Pimentel, C. H., Freire, M. S., Gómez-Díaz, D., & González-Álvarez, J. (2024). Continuous adsorption of acid wood dyes onto an activated carbon prepared from pine sawdust. *Applied Sciences*, 14(2), 841.
75. Kingsley Ogemdi Iwuozor. (2019). Prospects and challenges of using coagulation-flocculation method in the treatment of effluents. *Advances in Journal of Chemistry A*, 2(2), 105-127.

## *Références bibliographiques*

76. Barros, A., Vecino, X., Reig, M., & Cortina, J. L. (2022). Coagulation and flocculation optimization process applied to the sidestream of an urban wastewater treatment plant. *Water*, 14(24), 4024.
77. Cevallos-Mendoza, J., Amorim, C. G., Rodríguez-Díaz, J. M., & Montenegro, M. d. C. B. S. M. (2022). Removal of contaminants from water by membrane filtration: A review. *Membranes*, 12(6), 570.
78. Razali, M. C., Wahab, N. A., Sunar, N., & Shamsudin, N. H. (2023). Existing filtration treatment on drinking water process and concerns issues. *Membranes*, 13(3), 285.
79. Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145–155.
80. Wang, H., Gao, X., & Zuo, Y. (2024). Research and application of water treatment technologies for emerging contaminants (ECs): A pathway to solving water environment challenges. *Water*, 16(13), 1837.
81. Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1, 167–176.
82. Lucas, M. S., Peres, J. A., & Li Puma, G. (2021). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Water*, 13(9), 1309.
83. Sravan, J. S., Matsakas, L., & Sarkar, O. (2024). Advances in biological wastewater treatment processes: Focus on low-carbon energy and resource recovery in biorefinery context. *Bioengineering*, 11(3), 281.
84. Ramsuroop, J., Gutu, L., Ayinde, W. B., Basitere, M., & Manono, M. S. (2024). A review of biological processes for dairy wastewater treatment and the effect of physical parameters which affect their efficiency. *Water*, 16(4), 537.
85. Mojiri, A., & Bashir, M. J. K. (2022). Wastewater treatment: Current and future techniques. *Water*, 14(3), 448
86. Mutegoa, E. (2024). Efficient techniques and practices for wastewater treatment: An update. *Discover Water*, 4, 69.

## *Références bibliographiques*

87. Alekseevsky, D., Chernysh, Y., Shtepa, V., Chubur, V., Stejskalová, L., Balintova, M., Fukui, M., & Roubík, H. (2023). Enhancing ecological efficiency in biological wastewater treatment: A case study on quality control information system. *Water*, 15(21), 3744.

88. Zieliński, M., Kazimierowicz, J., & Dębowski, M. (2023). Advantages and limitations of anaerobic wastewater treatment—Technological basics, development directions, and technological innovations. *Energies*, 16(1), 83.

# Chapitre II

---

*Généralités sur le procédé  
d'adsorption*

---

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

L'adsorption est une approche de traitement des eaux relativement employée pour leur décontamination, introduite pour la première fois par Kayser en 1880. Fréquemment appliquée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides, elle repose sur l'immobilisation d'une composante, l'adsorbat, à la surface d'un solide, l'adsorbant. Ce processus spontané est influencé par l'interface en question, les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et celles du milieu environnant. Il résulte de la présence de forces résiduelles à l'interface solide, qu'elles soient de nature physique ou chimique [1,2]. L'étude bibliographique de ce chapitre se divise en deux volets : le premier offre une vue d'ensemble du phénomène d'adsorption, tandis que le second examine en détail les adsorbants, en abordant la notion de biomasse et sa fonctionnalisation par les oxydes métalliques.

### **II.2. Aperçu historique de l'adsorption**

Bien que les principes de l'adsorption aient été observés bien avant, ce phénomène a été étudié de manière plus systématique depuis le début du XXe siècle. Les études et les recherches fondamentales sur l'adsorption ont été menées dans le contexte de la chimie physique et de la science des matériaux.

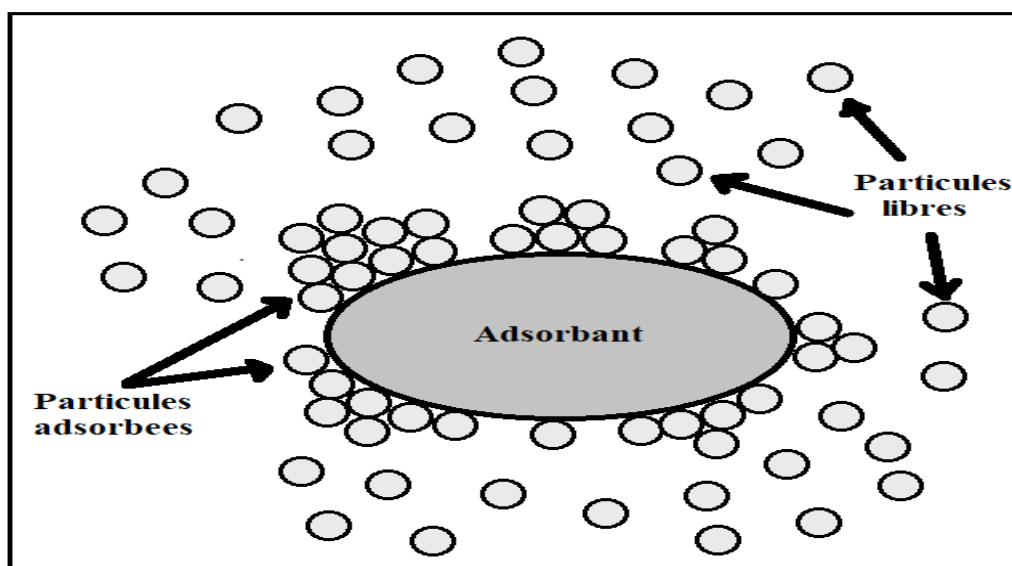
Dans les années 1880, des scientifiques comme Heinrich Kayser ont commencé à explorer les interactions entre les gaz et les solides. Cependant, c'est au début du XXe siècle que des travaux plus systématiques ont été réalisés. En 1918, le chimiste américain Irving Langmuir a proposé un modèle d'adsorption qui s'est avéré fondamental pour la compréhension de ce phénomène. Son modèle, connu sous le nom de modèle de Langmuir, décrit comment les molécules se fixent à la surface d'un solide et a été crucial pour le développement de la catalyse et des technologies de purification [3-5].

Au fil des décennies, d'autres modèles ont été développés, à l'instar du modèle de Freundlich, qui prend en compte les surfaces non homogènes. L'adsorption est devenue un domaine de recherche important dans de nombreux secteurs, y compris la chimie, la biologie, l'environnement et l'ingénierie.

Actuellement, l'adsorption est couramment employée dans des domaines pratiques tels que la dépollution des eaux et l'épuration de l'air, et même dans le développement de nouveaux matériaux pour le stockage d'énergie. Les recherches continuent d'évoluer, avec un intérêt croissant pour les nanomatériaux et les techniques avancées d'analyse [6].

### II.3. Définition et mécanismes particuliers de l'adsorption

L'adsorption est un mécanisme physico-chimique qui se traduit par l'agrégation de substances à l'interface d'une phase, engendrant un changement de concentration au niveau de l'interface séparant deux phases non miscibles (soluté/solide). Ce processus de surface consiste en la fixation de molécules de liquides ou de gaz sur les surfaces solides des adsorbants, suivant des mécanismes d'intensité variable (voir **Figure II.1**). L'adsorption est régie par les propriétés structurales et texturales de l'adsorbant, dépendant principalement du nombre, de la taille et de la structure de ses pores, ainsi que des caractéristiques de ses fonctions de surface. Le processus opposé, la désorption, se réfère à la libération des atomes ou molécules adsorbés de la surface du substrat [7].



*Figure II.1 : Illustration des mécanismes particuliers de l'adsorption.*

### II.4. Les différents types d'adsorption

Les processus d'adsorption sont classés en deux types principaux, selon les forces d'interaction qui les gouvernent : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

#### II.4.1. Adsorption physique

Ce mécanisme repose sur l'interaction des molécules d'adsorbat à la surface de l'adsorbant, principalement par l'action des forces de Van der Waals (liaisons électrostatiques). Ces interactions sont de faible énergie (entre 5 et 40 kJ/mol) [8]. Ce processus s'effectue sans modification de la configuration moléculaire et demeure complètement réversible. La désorption des molécules adsorbées peut être aisément obtenue par une diminution de la

## *Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption*

pression ou une élévation de la température. L'adsorption physique, contrôlée par des interactions intermoléculaires faibles entre des particules adjacentes, est un processus rapide et non spécifique. Contrairement à la chimisorption, elle favorise la formation de couches successives : la première résulte des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, tandis que les suivantes découlent des interactions entre les molécules adsorbées [9].

### *II.4.2. Adsorption chimique*

Ce phénomène est fondé sur une interaction chimique impliquant la formation de liaisons chimiques entre les particules de l'adsorbant (constituant la surface du solide) et celles de l'adsorbat. Ces interactions chimiques induisent un échange ou un partage d'électrons, provoquant une modification de l'identité moléculaire individuelle et l'émergence d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. L'adsorption de ce type se produit surtout à des températures élevées et requiert une quantité d'énergie importante pour la transformation.

### **II.5. Mécanisme d'adsorption**

L'adsorption correspond à un phénomène où des molécules issues d'une phase liquide ou gazeuse se fixent à la surface d'un matériau solide. Ce mécanisme peut être expliqué par plusieurs étapes et principes :

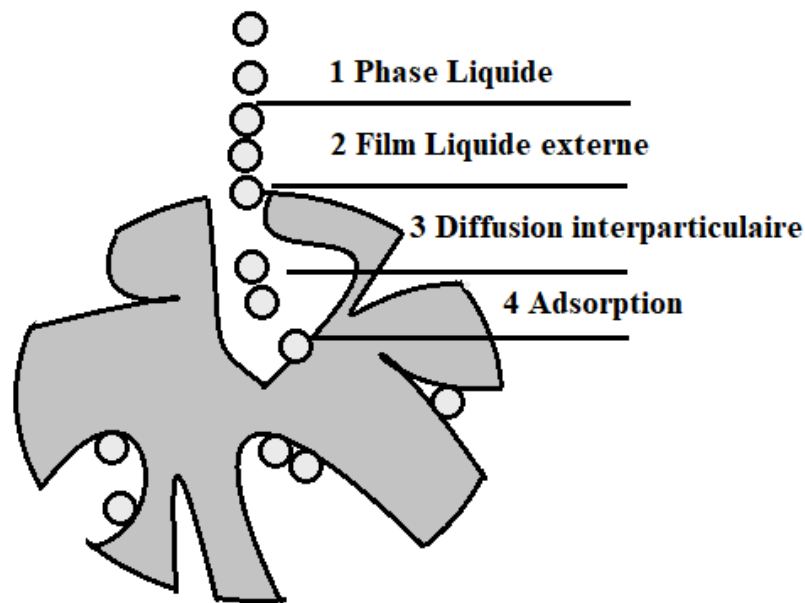
- **Approche des molécules** : Les molécules de l'adsorbat (le gaz ou le liquide) s'approchent de la surface de l'adsorbant (le solide).
- **Interaction** : Une fois à proximité de la surface, des forces d'interaction entrent en jeu. Ces forces peuvent être de différents types :

**a/ Forces de Van der Waals** : Ce sont des forces attractives faibles qui interviennent entre toutes les molécules.

**b/ Liaisons chimiques** : Dans certains cas, des interactions covalentes ou ioniques peuvent se créer entre les molécules adsorbées et la surface du matériau solide, ce qui rend l'adsorption plus forte.

- **Formation d'une couche adsorbée** : Les molécules se fixent à la surface, formant une couche d'adsorption. La quantité de molécules adsorbées dépend de plusieurs facteurs, tels que la température, la pression, et la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.
- **Saturation** : À un certain point, la surface de l'adsorbant devient saturée, ce qui signifie qu'elle ne peut plus adsorber de nouvelles molécules. Ce phénomène est souvent décrit

par des isothermes d'adsorption, qui exposent la relation entre la quantité adsorbée et la pression ou la concentration de l'adsorbat [10,11]



*Figure II.2 : Mécanisme de diffusion d'un adsorbat au sein d'un grain [12].*

## **II.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption**

Le phénomène d'adsorption dépend de divers facteurs essentiels qui peuvent impacter le processus, la capacité et la rapidité avec laquelle une substance est retenue par un matériau de support. Parmi ces facteurs, on trouve les paramètres suivants [13]:

- **Nature de l'adsorbant** : L'adhésion des composés dépend largement des caractéristiques de la surface spécifique, de la porosité et des fonctions de surface de l'adsorbant, qu'il soit organique ou inorganique, impactant l'affinité de l'adsorbant envers le soluté. Les matériaux ayant une grande surface spécifique, comme le charbon actif et les zéolithes, favorisent une adsorption plus élevée [14].
- **Nature de l'adsorbat** : La capacité d'adsorption d'une substance est fortement influencée par ses propriétés physico-chimiques lorsqu'elle adhère à la surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire joue un rôle clé dans la rétention des adsorbats. Ainsi, plus la structure est complexe, plus la rétention sur certaines phases solides devient difficile. En outre, la composition de la solution impacte l'adsorption des solutés, car la coexistence de diverses espèces peut engendrer une compétition pour les sites d'adsorption, particulièrement entre celles ayant des structures analogues. Par

exemple, les molécules polaires peuvent interagir de manière distincte avec des surfaces chargées [15].

- **Température** : L'adsorption est un processus global qui englobe plusieurs mécanismes à l'interface entre le solide et le liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique, ce qui la rend sensible à la température. Généralement, une augmentation de la température tend à réduire l'adsorption physique (physisorption) en favorisant la désorption. Cependant, pour l'adsorption chimique (chimisorption), une température plus élevée peut parfois augmenter la réactivité et donc l'adsorption [16].
- **Pression et concentration** : Pour les gaz, une augmentation de la pression favorise l'adsorption en accroissant la concentration des molécules à proximité de la surface. Pour les solutions, une concentration plus élevée de l'adsorbat dans le liquide peut également augmenter l'adsorption [17].
- **pH du milieu** : Le pH est un paramètre crucial qui influence significativement les propriétés liées à l'adsorption, affectant directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat, et par conséquent les interactions électrostatiques. Son influence sur la rétention des substances adsorbées fait l'objet de nombreuses études. Généralement, les meilleurs rendements sont observés à des pH faibles, une caractéristique essentielle pour l'adsorption de substances acides ou moléculaires [15].
- **Temps de contact** : L'augmentation du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat entraîne généralement une adsorption plus importante, car elle offre plus de temps aux molécules pour se fixer à la surface [18].
- **Agitation** : L'agitation du milieu peut augmenter le taux d'adsorption en favorisant le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cependant, une agitation excessive peut également entraîner une désorption.
- **Caractéristiques de la surface** : La rugosité, la texture et la présence de groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant peuvent également influencer l'adsorption en modifiant les interactions entre les molécules [15,19].

Ces facteurs interagissent souvent de manière complexe, et leur influence peut varier selon le système étudié.

### II.7. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est essentielle pour concevoir des systèmes de purification, des filtres, des catalyseurs et d'autres technologies. Par exemple, dans l'épuration des eaux

## **Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption**

usées, connaître la capacité d'adsorption d'un matériau permet de déterminer la quantité nécessaire pour éliminer efficacement les contaminants. La capacité d'adsorption est souvent décrite par des isothermes, qui sont des courbes représentant la relation entre la quantité de substance adsorbée et sa concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse ou liquide [17,18].

### **II.8. Équilibre d'adsorption**

L'équilibre d'adsorption est un état dans lequel la quantité de substance adsorbée qui se fixe à la surface de l'adsorbant est égale à la quantité qui se désorbe. À ce stade, les concentrations de l'adsorbat dans la phase gazeuse ou liquide et à la surface de l'adsorbant restent constantes dans le temps.

L'isotherme d'adsorption est largement utilisée pour étudier l'équilibre de l'adsorption de l'adsorbat. Elle décrit la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et sa concentration à l'équilibre ( $C_e$ ), représentant la répartition de l'adsorbat entre la phase solide et la phase liquide [15,19].

### **II.9. Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont des modèles qui illustrent la relation entre la quantité d'adsorbat qui se fixe sur un adsorbant et la concentration de cet adsorbat dans une phase liquide ou gazeuse, à l'équilibre et à une température donnée. Ces modèles sont importants pour comprendre et interpréter le comportement des systèmes d'adsorption. Ils sont habituellement formulés sous forme d'équations mathématiques basées sur des expériences menées dans un réacteur statique [20]. Ces équations permettent principalement de :

- Définir le type d'adsorption probable.
- Déterminer la quantité de recouvrement de la surface de l'adsorbant par l'adsorbat.
- Sélectionner l'adsorbant le plus compatible pour retenir l'adsorbat.

#### **II.9.1. Classification des isothermes**

Divers modèles d'adsorption ont été développés par de nombreux chercheurs. En 1938, Brunauer, Emmet et Teller ont organisé les isothermes selon leur forme, ce qui a conduit à la classification BET. Bien que ces isothermes aient été d'abord formulées pour la phase gazeuse, elles ont par la suite été adaptées à la phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Langmuir et celle de Freundlich [21]. La plupart des isothermes peuvent être regroupées en six catégories en fonction de leur allure, comme présenté sur la **Figure II.3**.

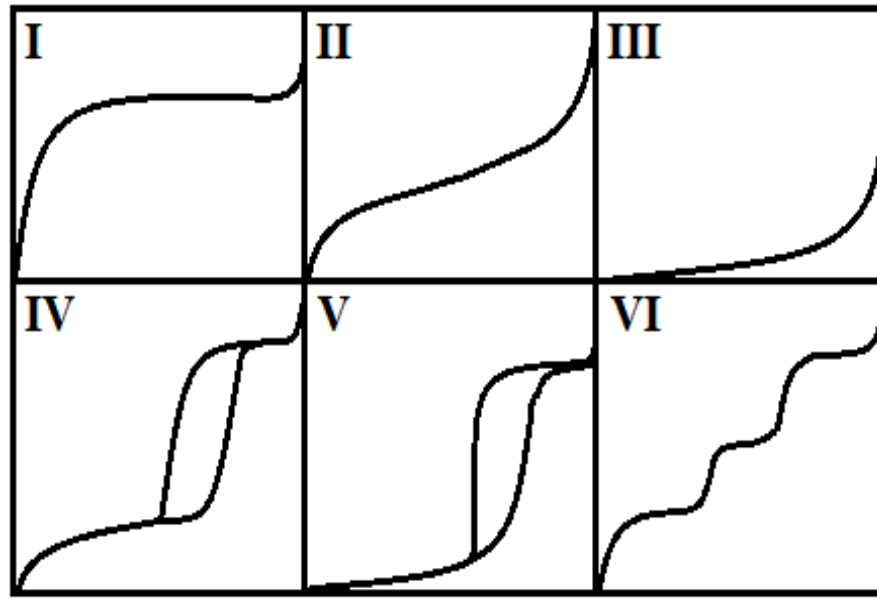
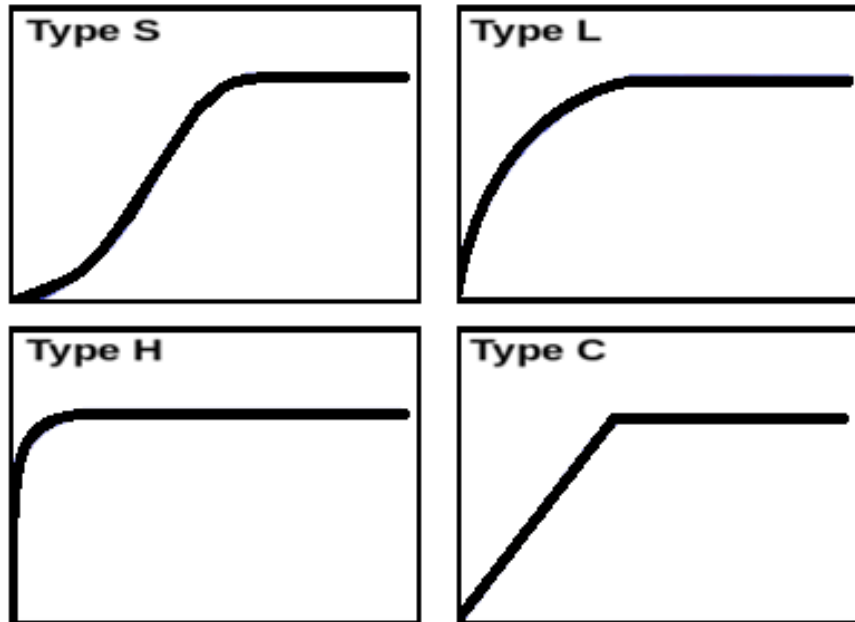


Figure II.3 : Classification des isothermes d'adsorption (Gaz-solide).

- **L'isotherme de type I** : L'état d'adsorption monocouche ou de saturation des micropores fait référence au moment où le volume disponible est complètement rempli.
- **L'isotherme de type II** : Elle se réfère à un processus d'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses, ou à une combinaison des isothermes de type I et II, dans laquelle les micropores sont occupés après que l'adsorption multicouche a eu lieu sur la surface extérieure.
- **L'isotherme de type III** : Elle illustre la création immédiate de couches polymoléculaires, traduisant une faible affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, tout en montrant des interactions assez fortes entre les molécules d'adsorbat.
- **L'isotherme de type IV** : Lorsque l'interaction entre les molécules adsorbées et une surface solide est plus forte que l'interaction entre les molécules adsorbées entre elles, cela entraîne la formation de deux couches consécutives sur la surface solide.
- **L'isotherme de type V** : Cela indique que les interactions intermoléculaires sont importantes (avec une corrélation élevée entre les adsorbats), tandis que l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide reste de faible intensité.
- **L'isotherme de type VI** : Il présente un potentiel de dépôt multicouche sur une surface non poreuse très homogène [22,23].

Dans leurs travaux concernant les isothermes d'adsorption des solutions, Giles et al. [24] ont proposé une classification en quatre catégories (S, L, H et C), chacune subdivisée (voir **Figure II.4**). Cette classification se base sur l'observation de la courbure et de la pente initiale

des courbes des isothermes d'adsorption. Limouzin et al. ont réalisé une synthèse, parfois approfondie, de cette classification, et parmi les formes d'isothermes mentionnées, ces auteurs distinguent la suivante.



*Figure II.4 : Les quatre principaux types d'isotherme [22].*

- **Courbe du type S** : Les isothermes de cette classe présentent une courbe ascendante à faibles concentrations. Elles affichent un point d'inflexion suggérant la présence d'au moins deux étapes d'adsorption. Cela se manifeste, par exemple, par l'adsorption initiale d'une première couche de soluté, suivie par l'adsorption préférentielle d'une ou plusieurs couches supplémentaires [25].
- **Courbe de type L** : Les isothermes de classe L, présentant une faible concentration en solution et une concavité dirigée vers le bas, indiquent que les sites libres se réduisent au fur et à mesure de l'adsorption. Ce comportement est caractéristique d'une faible adsorption du solvant, avec une répartition uniforme des molécules de l'adsorbant.
- **Courbe de type H** : Dans la première phase de l'isotherme, qui est presque verticale, la quantité adsorbée est significative même lorsque la concentration du soluté dans la solution est presque nulle. Ce phénomène se manifeste lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont remarquablement fortes. Ce type d'isotherme de classe H est également observé dans l'adsorption de micelles ou de polymères issus des molécules de soluté.
- **Courbe de type C** : Les isothermes de cette classe présentent une séparation stable entre la solution et le substrat, jusqu'à atteindre un palier. La linéarité de l'isotherme

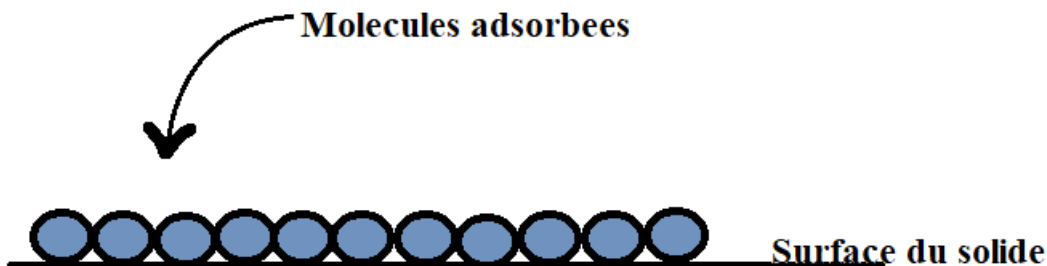
montre que le nombre de sites libres demeure constant au cours de l'adsorption, suggérant la formation de pores au fur et à mesure de ce processus. Ce phénomène indique que ces isothermes sont observées lorsque les molécules de soluté modifient la texture du substrat en ouvrant des sites qui n'étaient pas initialement accessibles par le solvant [22,26].

### *II.9.2. Modélisation des isothermes d'adsorption*

De nombreux chercheurs ont proposé des modèles hypothétiques ou expérimentaux pour établir la relation entre la quantité d'adsorbât fixé sur un adsorbant solide et la concentration de l'adsorbât en solution à l'équilibre. Ce sont des processus non cinétiques appelés isothermes. En règle générale, de nombreux types d'équations sont utilisés, notamment les modèles bidimensionnels (Langmuir, Freundlich) et tridimensionnels (Redlich-Peterson, Khan) [27].

#### *II.9.2.1. Isotherme de Langmuir*

La nouvelle approche d'isotherme d'Irving Langmuir, publiée en 1916, est toujours connue sous son nom. Ce modèle, fondé sur un mécanisme cinétique spécifique, permet de déterminer la quantité maximale adsorbée ainsi que la constante d'adsorption. Il a été formulé à l'origine pour expliquer l'adsorption des gaz sur une surface homogène [28].



*Figure II.5 : Adsorption homogène monocouche [23].*

Les suppositions sur lesquelles repose ce modèle sont les suivantes :

- La surface de l'adsorbant est homogène, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption sont équivalents et possèdent la même énergie.
- Les molécules adsorbées ne s'influencent pas mutuellement, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'interaction entre elles.
- L'adsorption se déroule de manière uniforme à travers toute la surface de l'adsorbant.

## Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption

- Au moment de l'adsorption maximale, une monocouche unique se constitue, les molécules ne se chevauchant pas avec celles qui sont déjà adsorbées.
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant est limité. Un seul site d'adsorption peut capter une seule molécule.
- Le processus d'adsorption est réversible [29].

L'équation suivante illustre les spécifications du processus de Langmuir

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{Eq II.1})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par chaque unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$q_m$  : Quantité maximale requise pour former une couche monomoléculaire de soluté sur la surface d'un gramme d'adsorbant (mg/g),

$C_e$  : Concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L),

$K_L$  : Coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg).

Cette équation peut être réécrite de manière linéaire comme suit :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{Eq II.2})$$

### II.9.2.2. Isotherme de Freundlich

Selon cette modélisation, les sites d'adsorption disponibles pour le substrat sont illimités. Par conséquent, à la différence de l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne comporte pas de capacité maximale bien définie. L'équation, de nature empirique, exprime les variations des énergies en fonction de la quantité adsorbée, reflétant l'hétérogénéité des sites d'adsorption à travers la distribution des énergies d'interaction [30]. Elle est exprimée sous la forme suivante :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq II.3})$$

Avec :

$K_F$  : Constante de Freundlich. Cette mesure offre une évaluation globale de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Une hausse de  $K_F$  reflète une augmentation correspondante de la capacité d'adsorption,

$n$  : Intensité d'adsorption,

## Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).

L'emploi des logarithmes décimaux permet de linéariser l'équation, comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq II.4})$$

### II.9.2.3. Modèle de Temkin

Ce modèle postule que l'énergie de liaison diminue linéairement avec l'accroissement de la saturation de la surface. Il est formulé comme suit dans l'équation suivante. [31] :

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(k_T \cdot C_e) \quad (\text{Eq II.5})$$

Avec :

$\theta$  : Taux de recouvrement,  $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,

$\Delta Q$  : Variation d'énergie d'adsorption (en J/mol),

$T$  : Température absolue (en K),

$K$  : Constante de Temkin (en L/mg),

Cette équation peut être réécrite sous une forme linéarisée comme suit :

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{B_T}\right) \ln C_e \quad (\text{Eq II.6})$$

## II.10. Modélisation cinétique de l'adsorption

L'atteinte de l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et celui fixé à la surface solide repose sur la vitesse régie par la diffusion des composés, à la fois dans le fluide et dans l'adsorbant, ainsi que par les interactions spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'étude de l'adsorption d'une molécule permet de comprendre l'impact du temps de contact sur son taux de rétention [32]. L'analyse cinétique des mécanismes d'adsorption offre des renseignements essentiels sur le processus d'adsorption et sur la manière dont les solutés se déplacent de la phase liquide vers l'intérieur des particules de l'adsorbant. Elle permet d'analyser des paramètres cinétiques, tels que la constante de vitesse et la capacité d'adsorption maximale à l'équilibre. Trois modèles cinétiques largement reconnus dans la littérature seront particulièrement analysés : notamment, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, celui de pseudo-second ordre, et le modèle de diffusion au sein des particules [33].

**II.10.1. Modèle de pseudo-premier ordre**

Le modèle de Lagergren, ou modèle de pseudo-premier ordre, a été introduit pour l'adsorption en phase liquide et trouve son application dans plusieurs systèmes liquide-solide. Il est basé sur l'hypothèse qu'à un moment donné, la vitesse de sorption est directement proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ), et celle adsorbée à un temps  $t$  ( $q_t$ ) [34]. Ce modèle est principalement valide au début du processus d'adsorption, indiquant que l'adsorption est réversible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{(Eq II.7)}$$

Avec :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

$q_t$  : Capacité d'adsorption au temps  $t$  (mg/g),

$t$  : Temps de contact (min),

$k_1$  : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

L'intégration de l'équation **II.7** pour les conditions aux limites ( $q_t = 0$  à  $t = 0$ , et  $q_t = q$  à  $t = t$ ) nous donne l'équation (**II.8**) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{(Eq II.8)}$$

**II.10.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre**

La formule de cinétique de pseudo-second ordre a été conçue pour modéliser le processus de fixation des composants sur les adsorbants. Ce modèle prend en considération à la fois l'adsorption rapide des substrats sur les pores hautement réactifs et l'adsorption plus lente sur les sites énergétiquement moins favorables. La vitesse de réaction dans ce cadre est fonction de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de celle atteinte à l'équilibre [35]. L'équation cinétique du pseudo-second ordre suit la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{(Eq II.9)}$$

Avec :

$k_2$  : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol/min).

En intégrant l'équation (**II.9**) entre les instants initiaux (à  $t = 0$ ,  $q_t = 0$ ) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq II.10})$$

### **II.10.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire**

Proposé par Weber et Morris, le modèle de diffusion intraparticulaire repose sur l'idée que la molécule diffuse dans le liquide et pénètre dans les pores suivant leur axe. Au cours de ce processus, elle se stabilise localement le long de la paroi du pore par adsorption. Ce modèle est formulé par l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{Eq II.11})$$

Lorsque la diffusion intraparticulaire intervient dans le mécanisme d'adsorption, une courbe  $q_t = f(t^{1/2})$  linéaire est attendue. Si cette courbe traverse l'origine, Cela suggère que la diffusion intraparticulaire constitue l'étape limitante dans l'ensemble du phénomène d'adsorption [36]. Si les données illustrent une multi-linéarité, cela suggère l'implication de trois étapes distinctes dans ce mécanisme :

Avec :

C : est l'ordonnée à l'origine ; représente la valeur de l'épaisseur de couche limite,  $k_{int}$  : la constante de la diffusion intra particule en  $(\text{mg/g.min}^{1/2})$ .

### **II.11. Étude thermodynamique de l'adsorption**

L'étude thermodynamique est très importante pour déterminer les paramètres énergétiques et analyser de manière plus précise l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption. De plus, cette approche permet de quantifier la force des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Globalement, l'adsorption s'accompagne systématiquement d'un processus thermique, qu'il soit endothermique ou exothermique. Les valeurs de ces paramètres peuvent être calculées en appliquant les principes de la thermodynamique et la formule de Van't Hoff [37].

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Eq II.12})$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq II.13})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq II.14})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (\text{Eq II.15})$$

Avec :

## **Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption**

$K_D$  : La constante d'équilibre,

$\Delta G^\circ$  : L'enthalpie libre (kJ/mol),

$\Delta H^\circ$  : Variation de l'enthalpie (kJ/mol),

$\Delta S^\circ$  : Variation de l'entropie (J/mol.K),

T : Température (K),

R : La constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mol)

### **II.12. Les adsorbants**

L'efficacité des processus d'adsorption liquide/solide dépend des performances de l'adsorbant. Tout matériau poreux doté d'une surface spécifique élevée (surface rapportée à la masse) est éligible pour servir d'adsorbant. Le principal défi consiste à choisir le matériau adéquat en fonction du type de solution à traiter. Afin qu'un matériau solide soit employé en tant qu'adsorbant, il doit posséder plusieurs caractéristiques fondamentales [38] :

- a) Être économique et facilement accessible ;
- b) Avoir des propriétés texturales spécifiques, notamment en termes de porosité, de granulométrie et de surface spécifique ;
- c) Être adaptable (versatile) selon les applications potentielles tout en restant stable sur le plan chimique, thermique et/ou mécanique ;
- d) Disposer de grandes capacités d'adsorption pour une variété étendue de polluants, avec des cinétiques d'adsorption rapides ;
- e) Exprimer une sélectivité significative ;
- f) Être efficace indépendamment des conditions physico-chimiques de la solution, telles que la concentration, le pH, la force ionique, la température, ainsi que la présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs ;
- g) Être régénérable.

Les adsorbants sont classés en deux groupes : conventionnels et non conventionnels. Les adsorbants conventionnels englobent des matériaux industriels et commerciaux, qui se divisent en trois grandes familles [3,7].

#### **II.12.1. Les charbons actifs commerciaux**

## ***Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption***

Ces matériaux sont couramment utilisés pour l'adsorption en raison de leur vaste surface spécifique et de leur porosité. Ils sont élaborés à partir de différents précurseurs, tels que le charbon, le bois ou la noix de coco, et subissent un processus d'activation qui augmente leur capacité d'adsorption. Ces charbons sont particulièrement efficaces pour éliminer une variété de polluants, y compris les composés organiques volatils, les métaux lourds et d'autres contaminants présents dans l'eau et l'air. Leur utilisation est courante dans des applications telles que le traitement de l'eau potable, la dépollution de l'air, et même dans des dispositifs médicaux.

Les charbons actifs commerciaux se distinguent par leur capacité à être régénérés, ce qui permet de prolonger leur durée de vie et de diminuer les coûts d'exploitation. Ils sont disponibles sous différentes formes, comme des granulés ou des poudres, et peuvent être choisis en fonction des besoins spécifiques de chaque application [39].

### ***II.12.2. Les matériaux inorganiques***

Tels que les oxydes métalliques (comme l'oxyde de fer, l'oxyde d'aluminium) et les argiles, ils possèdent souvent une grande surface spécifique et une porosité qui favorisent l'adsorption de divers polluants [40].

### ***II.12.3. Les résines organiques***

Les résines organiques sont des polymères synthétiques ou naturels qui possèdent des propriétés d'adsorption intéressantes, ce qui les rend utiles dans divers domaines, notamment le traitement des eaux usées, la purification de l'air et la séparation des substances.

### ***II.12.4. Les adsorbants non conventionnels***

Ce sont des matériaux qui ne sont pas traditionnellement utilisés dans les applications d'adsorption, mais qui offrent un potentiel intéressant pour l'élimination de polluants dans l'eau et l'air. Ces matériaux peuvent inclure des déchets agricoles, des sous-produits industriels, des biomatériaux et d'autres substances naturelles [41,42].

### ***II.12.5. Les bioadsorbants***

Les bioadsorbants consistent principalement en résidus industriels et agricoles qui possèdent des propriétés intrinsèques leur conférant la capacité d'adsorber diverses substances. Parmi ces matériaux figurent des éléments végétaux comme l'écorce de pin, l'écorce d'érable, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, ainsi que des fibres provenant du jute, de la noix de coco et du coton, des noyaux de tamarin, du sagou, des cosses de riz, ainsi que des

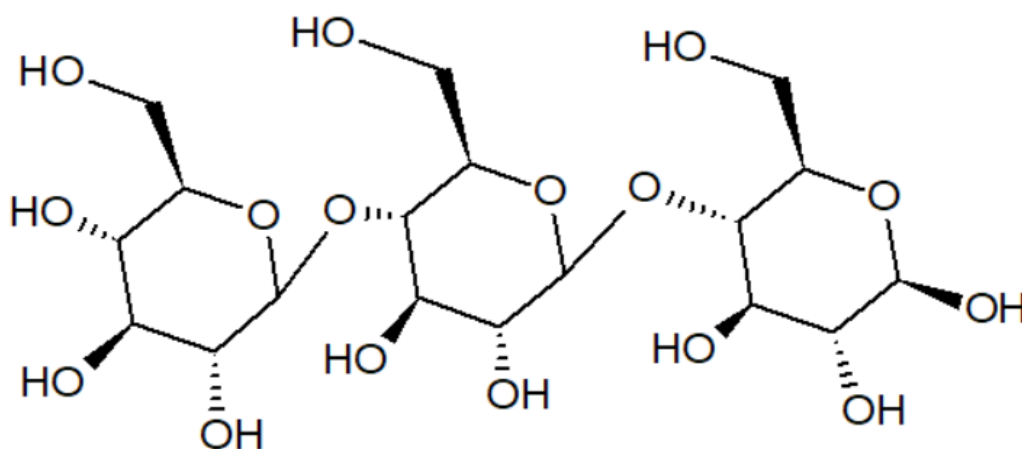
biomasses bactériennes (vivantes ou mortes), des algues, des levures et des champignons [43, 44].

Ces matériaux contiennent une grande quantité de molécules d'oses, ce qui leur confère la désignation de polyholosides ou polysaccharides. Ils possèdent une structure formée de chaînes carbonées, constituant des biopolymères tels que la cellulose, la lignine, les tanins, la chitine et le chitosane. En raison de leur abondante disponibilité et de leur coût abordable, les bioadsorbants, tout comme certains polymères dérivés de l'industrie pétrolière, sont fréquemment qualifiés de bioadsorbants économiques. Selon Bailey et al. un bioadsorbant est qualifié de "bon marché" lorsqu'il est facilement accessible [45].

Les bioadsorbants se distinguent en deux catégories principales : ceux d'origine aquatique et ceux issus du secteur agro-industriel. Les bioadsorbants agro-industriels incluent des matériaux végétaux riches en tanins, dont les groupements polyhydroxy-polyphénols leur confèrent une grande efficacité pour retenir les polluants. Leur pouvoir d'adsorption est en grande partie dû aux polymères qui les constituent, classés par ordre décroissant d'abondance : cellulose, hémicellulose, pectines et lignine.

- **La cellulose**

Connue comme un polysaccharide naturel composé de chaînes linéaires de molécules de glucose liées par des liaisons glycosidiques, c'est le principal constituant des parois cellulaires des plantes, ce qui lui confère rigidité et structure. La cellulose est insoluble dans l'eau et résiste à la plupart des enzymes digestives, ce qui en fait un élément essentiel de la fibre alimentaire pour de nombreux organismes, y compris les humains [46,47].



*Figure II.6 : Structure de la cellulose [47].*

- **L'hémicellulose**

L'hémicellulose est un polysaccharide complexe présent dans les parois cellulaires des plantes. Elle se compose de chaînes ramifiées de différentes unités de sucre, telles que la xylose, le mannose, le galactose, l'arabinose et le glucose. Contrairement à la cellulose, qui présente une structure linéaire et rigide, l'hémicellulose est plus flexible et moins cristalline. Elle joue un rôle crucial dans la structure des parois cellulaires en liant les fibres de cellulose entre elles et en contribuant à la résistance et à la stabilité des tissus végétaux. L'hémicellulose est également soluble dans l'eau à des degrés divers, ce qui peut influencer les propriétés physiques des matériaux végétaux [2,48].

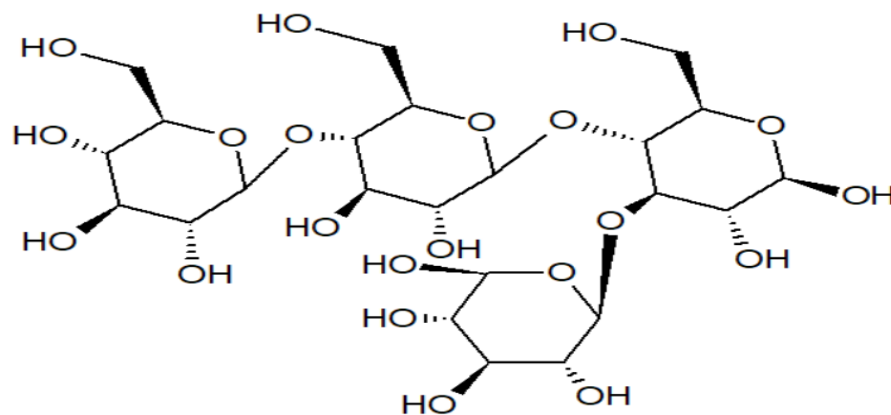
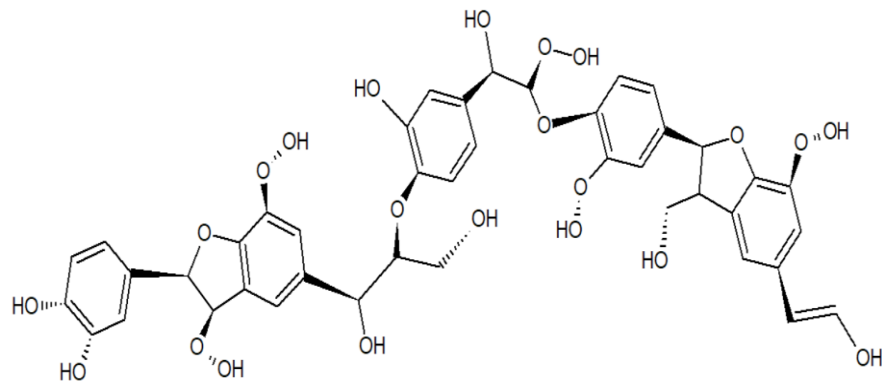


Figure II.7 : Structure de l'hémicellulose [48].

- **La lignine**

La lignine est un polymère complexe et tridimensionnel qui se trouve dans les parois cellulaires des plantes, en particulier dans les tissus ligneux comme le bois. Elle est composée de différentes unités phénoliques et joue un rôle essentiel dans la structure et la résistance des plantes. La lignine confère rigidité et résistance aux parois cellulaires, permettant aux plantes de supporter leur propre poids et de résister aux forces mécaniques. Elle aide à protéger les plantes contre les agents pathogènes, les insectes et la décomposition, en rendant les parois cellulaires moins accessibles aux enzymes et aux micro-organismes [2]. La lignine est hydrophobe, ce qui contribue à la résistance à l'eau des tissus végétaux et joue un rôle dans le transport de l'eau à travers les plantes. En raison de sa structure unique, la lignine est étudiée pour diverses applications, notamment dans la production de biocarburants, de matériaux composites, de produits chimiques et d'additifs alimentaires. En résumé, la lignine est un

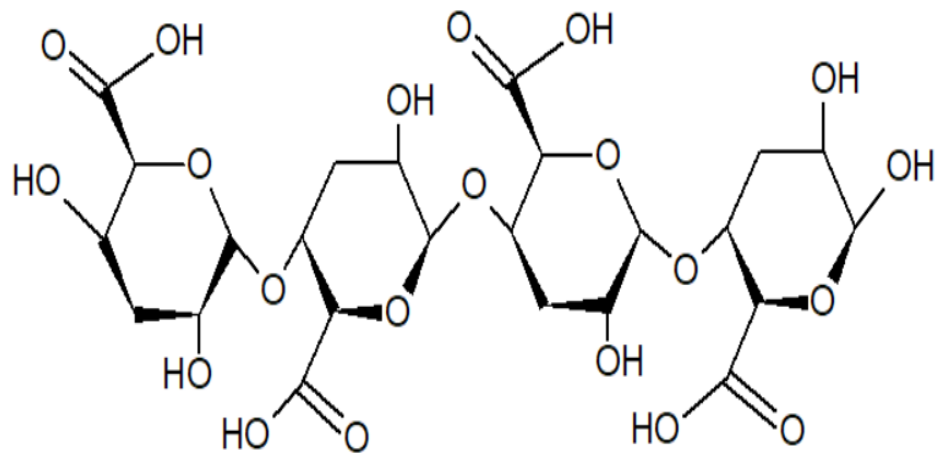
composant clé des parois cellulaires des plantes, jouant un rôle crucial dans leur structure, leur protection et leur fonctionnalité [49].



*Figure II.8 : Structure chimique de la lignine [49].*

- **Les pectines**

Les pectines sont des polysaccharides complexes présents principalement dans les parois cellulaires des plantes, en particulier dans les fruits et les légumes. Elles sont constituées de chaînes de galacturonane, qui sont des unités d'acide galacturonique, souvent ramifiées avec d'autres sucres tels que le rhamnose, le galactose et l'arabinose. Voici quelques points clés concernant les pectines [50].



*Figure II.9: Structure de la pectine [48].*

### **II.13. Fonctionnalisation de la surface du bioadsorbant**

Il est possible d'améliorer les propriétés d'adsorption de surface des adsorbants en modifiant à la fois la structure des pores et la chimie de leur surface. Cette modification est

## Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption

essentielle pour développer des caractéristiques particulières liées à la texture et à la chimie de surface. Parmi les méthodes de modification, l'utilisation d'agents oxydants comme les acides forts, les bases fortes ou l'eau oxygénée est couramment employée. De nombreuses méthodes de modification ont été rapportées dans la littérature pour déposer des espèces métalliques sur la surface des adsorbants. L'imprégnation avec des sels métalliques, qui crée un revêtement d'oxyde sur le carbone, est l'une des techniques les plus fréquemment employées [51].

**Tableau II.1 :** Quelques exemples sur des bioadsorbants fonctionnalisés.

Adsorbants	Matériau de Fonctionnalisation	Polluants	$q_{max}$ (mg/g)	Temps d'équilibre (min)	Refs
Écorces de bananes	MgO	BM	76	30	[52]
Lignine	Fe/Mn	BM	252,05	300	[53]
Acétate de cellulose désacétylé	Polydopamine	BM	88,2	30	[54]
Feuilles de citronnelle	Acide citrique	BM	122,12	75	[55]
Bagasse de canne à sucre	FeCl <sub>3</sub>	Pb	57,47	180	[56]
Écorces forestières	L'hexacyanoferrate de nickel (NiHCF)	As	63,75	120	[57]
		Cs	27,72	120	
Cône de pin	FeCl <sub>3</sub>	Cs	8,74	120	[58]

### II.13.1. Fonctionnalisation du système biomasse/oxyde métallique

Pour diminuer le coût et améliorer le processus de dépollution, une approche efficace consiste à fonctionnaliser la surface de l'adsorbant. L'imprégnation des adsorbants avec des métaux et leurs oxydes, sous forme de nanoparticules dispersées, transforme ces adsorbants en catalyseurs hautement efficaces pour diverses applications industrielles. Ce dépôt métallique sur les biomasses adsorbantes peut être effectué de deux manières. La première consiste en une imprégnation en phase liquide, où le précurseur est dissous dans un solvant adapté avant de mélanger la solution avec la biomasse et d'agiter le tout afin d'obtenir un dépôt homogène

(méthode humide). La seconde méthode repose sur le dépôt en phase vapeur du précurseur métallique sur le support carboné [59].

#### **II.14. Conclusion**

En conclusion, l'adsorption apparaît comme une méthode prometteuse pour la purification et le traitement des eaux, ainsi que pour la capture de polluants dans divers environnements. L'innovation dans le développement de nouveaux matériaux biosourcés offre des solutions durables et efficaces pour améliorer les performances d'adsorption. Souvent dérivés de ressources renouvelables, ces matériaux présentent des avantages notables, tels que leur biodégradabilité, leur faible impact environnemental et leur capacité à être fonctionnalisés pour cibler des polluants spécifiques. En intégrant des approches novatrices et des technologies avancées, il est possible de concevoir des systèmes d'adsorption plus performants et adaptés aux défis environnementaux actuels. Ainsi, la recherche continue dans ce domaine est essentielle pour favoriser une transition vers des solutions plus écologiques et durables, contribuant ainsi à la protection de notre environnement et à la santé publique.

## *Références bibliographiques*

1. Bouaziz, M. (2023). Etude de la rétention du cuivre en solutions aqueuses par une bentonite de Mostaganem modifiée (Thèse de doctorat), Université de Biskra.
2. Benchekor, H. (2021). Contribution à l'épuration des eaux par des matériaux à base de chitine (Thèse de doctorat) Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.
3. Bain, J. W. Mc. (1909). Mechanism of adsorption of hydrogen on carbon. *Phys. Chem*, 68, 471–497.
4. Derroueche, F. (2007). Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales (Thèse de doctorat) Université de Boumerdes.
5. Zhang, T., Walter, P., & Fan, L. T. (2010). Grain-based activated carbons for natural gas storage. *Bioresource Technology*, 101(6), 1983–1991.
6. Khireddine, O. (2016). Étude de matériaux argileux et leur impact sur l'adsorption de certains polluants (Thèse de doctorat), Université Badji Mokhtar Annaba.
7. Zeghache, H. (2019). Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux « charbon actif » (Thèse de doctorat) Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi.
8. Melouki, S. (2021). Synthèse, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs applications en élimination de polluants (Thèse de doctorat), Université Mohamed Boudiaf de M'sila.
9. Sekirifa, M. L. (2012). Etude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux (Thèse de doctorat), Université de Annaba.
10. Bounaas, M., Bouguettoucha, A., Chebli, D., Derbal, K., Benalia, A., & Pizzi, A. (2024). Effect of washing temperature on adsorption of cationic dyes by raw lignocellulosic biomass. *Applied Sciences*, 14(22), 10365.
11. Akhtar, M. S., Ali, S., & Zaman, W. (2024). Innovative adsorbents for pollutant removal: Exploring the latest research and applications. *Molecules*, 29(18), 4317.

## *Références bibliographiques*

12. Giannoulia, S., Triantaphyllidou, I.-E., Tekerlekopoulou, A. G., & Aggelopoulos, C. A. (2023). Mechanisms of individual and simultaneous adsorption of antibiotics and dyes onto halloysite nanoclay and regeneration of saturated adsorbent via cold plasma bubbling. *Nanomaterials*, 13(2), 341.
13. Liu, S., Cui, S., Guo, H., Wang, Y., & Zheng, Y. (2024). Study on the factors influencing the adsorption mechanism of CSH gel for chloride ions. *Materials*, 17(22), 5464.
14. Tay, J., Chen, X., Jeyaseelan, S., & Graham, N. (2001). Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere*, 44(1), 45-51.
15. Li, H., Han, Z., Kong, X., Wang, Y., & Song, L. (2023). Adsorption characteristics and influencing factors of chlorinated and aromatic hydrocarbons on aquifer medium. *Water*, 15(8), 1539.
16. Chaouch, N. (2014). Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées (Thèse de doctorat), Université de Batna.
17. Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Thèse de doctorat), Université de Tetouan.
18. Rápó, E., & Tonk, S. (2021). Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules*, 26(17), 5419.
19. Zhao, M., Huang, L., Arulmani, S. R. B., Yan, J., Wu, L., Wu, T., Zhang, H., & Xiao, T. (2022). Adsorption of different pollutants by using microplastic with different influencing factors and mechanisms in wastewater: A review. *Nanomaterials*, 12(13), 2256.
20. Chilev, C., Dicko, M., Langlois, P., & Lamari, F. (2022). Modelling of single-gas adsorption isotherms. *Metals*, 12(10), 1698.
21. Aljeddani, G. S., Alghanmi, R. M., & Hamouda, R. A. (2023). Study on the isotherms, kinetics, and thermodynamics of adsorption of crystal violet dye using Ag-NPs-loaded cellulose derived from peanut-husk agro-waste. *Polymers*, 15(22), 4394.

## *Références bibliographiques*

22. Rahman, M. M., Shafiullah, A. Z., Pal, A., Islam, M. A., Jahan, I., & Saha, B. B. (2021). Study on optimum IUPAC adsorption isotherm models employing sensitivity of parameters for rigorous adsorption system performance evaluation. *Energies*, 14(22), 7478.
23. Benkartoussa, M. (2021). Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant (Thèse de doctorat), Université de Constantine 3.
24. Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
25. Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.
26. Mikšík, F., Miyazaki, T., & Thu, K. (2020). Adsorption isotherm modelling of water on nano-tailored mesoporous silica based on distribution function. *Energies*, 13(16), 4247.
27. Deb, H., Hasan, K., Islam, M. Z., Kai, L., Yang, S., Zhang, Y., & Yao, J. (2023). The statistical error optimization of dye sorption equilibria for the precise prediction of adsorption isotherms on activated graphene. *Applied Sciences*, 13(14), 8106.
28. Wang, J., Wei, Y., & Ma, Z. (2020). Modified dual-site Langmuir adsorption equilibrium models from a GCMC molecular simulation. *Applied Sciences*, 10(4), 1311.
29. Rojewska, M., Smulek, W., Kaczorek, E., & Prochaska, K. (2021). Langmuir monolayer techniques for the investigation of model bacterial membranes and antibiotic biodegradation mechanisms. *Membranes*, 11(9), 707.
30. Khayyun, T. S., & Mseer, A. H. (2019). Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. *Applied Water Science*, 9(1), 170.
31. Shikuku, V. O., & Mishra, T. (2021). Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: A comparison of two-parameter isotherms. *Applied Water Science*, 11(1), 103.

## *Références bibliographiques*

32. Queiroz, V., de Almeida, D. S., de Oliveira Miglioranza, G. H., et al. (2022). Analysis of commonly used batch adsorption kinetic models derived from mass transfer-based modelling. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 79875–79889.
33. Wojnicki, M., & Fitzner, K. (2018). Kinetic modeling of the adsorption process of Pd (II) complex ions onto activated carbon. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 124(2), 453–468.
34. Gherbi, N. (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels (Thèse de doctorat), Université de Constantine.
35. Bouazza, F. (2019). Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose (Thèse de doctorat), Université de Tlemcen.
36. Ramírez-Rodríguez, T., & de Landa Castillo-Alvarado, F. (2011). Application of the intra-particle diffusion model for activated carbon fibers in an aqueous medium. *MRS Online Proceedings Library*, 1373, 424.
37. Karagozoglu, B., Tasdemir, M., Demirbas, E., & Kobya, M. (2007). The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 297-306.
38. Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in waste water treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38-70.
39. Otero, M., Rozada, F., Moran, A., Calvo, L. F., & Garcia, A. L. (2009). Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge-based sorbents: Competitive effects. *Desalination*, 239(1-3), 46-57.
40. Sarma, G. K., Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2019). Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(7), 6245–6278.
41. Hamdaoui, O. (2006). Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns. *Journal of Hazardous Materials*, B138(1), 293–303.

## *Références bibliographiques*

42. Fiset, J. F., Blais, J. F., Ben Cheikh, R., & Tyagi, R. D. (2000). Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des Sciences de l'Eau*, 13(3), 325-349.
43. Aksu, Z., & Tezer, S. (2005). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. In *Presse Universitaires de Franche-Comté (Chapitre 5)*, 187-234.
44. Benkartoussa, M. (2021). Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant (Thèse de doctorat), Université de Constantine 3.
45. Derbel, A. (2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d'orange et de banane (Thèse de doctorat en Génie des procédés), Université Mentouri, Constantine.
46. Sancey, B. (2011). Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental (Thèse de doctorat), Université de Franche-Comté.
47. Tofanica, B.-M., Callone, E., Ungureanu, E., Ungureanu, O. C., & Popa, V. I. (2025). Structure of cellulose isolated from rapeseed stalks. *Polymers*, 17(8), 1032.
48. Wibowo, E. S., & Park, B. D. (2022). Effect of hemicellulose molecular structure on wettability and surface adhesion to urea–formaldehyde resin adhesives. *Wood Science and Technology*, 56(6), 1047–1070.
49. Wang, N., Xu, B., Wang, X., Lang, J., & Zhang, H. (2022). Chemical and structural elucidation of lignin and cellulose isolated using DES from bagasse based on alkaline and hydrothermal pretreatment. *Polymers*, 14(14), 2756.
50. Ahmad, S., Sabir, A., & Khan, S. M. (2023). Synthesis and characterization of pectin/carboxymethyl cellulose-based hybrid hydrogels for heavy metal ions adsorption. *Chemical Papers*, 77(9), 4165–4177.
51. Riyad, Y. M., Elmorsi, T. M., Alam, M. G., & Abel, B. (2023). Surface functionalization of bioactive hybrid adsorbents for enhanced adsorption of organic dyes. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(9), 5750.

## *Références bibliographiques*

52. Jarodhia, N., Joshi, K., Kumar, N. S., et al. (2024). Remediation of methylene blue dye from an aqueous solution using biomass-based nanocomposites. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
53. Yu, H., Yang, J., Shi, P., Li, M., Bian, J. (2021). Synthesis of a lignin-Fe/Mn binary oxide blend nanocomposite and its adsorption capacity for methylene blue. *ACS Omega*, 6(26), 16837–16846.
54. Cheng, J., Zhan, C., Wu, J., et al. (2020). Highly efficient removal of methylene blue dye from an aqueous solution using cellulose acetate nanofibrous membranes modified by polydopamine. *ACS Omega*, 5(10), 5389–5400.
55. Zein, R., Satrio Purnomo, J., Ramadhani, P., Safni, Alif, M. F., & Putri, C. N. (2023). Enhancing sorption capacity of methylene blue dye using solid waste of lemongrass biosorbent by modification method. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(2) 104480.
56. Praipipat, P., Ngamsurach, P., & Sanghuayprai, A. (2023). Modification of sugarcane bagasse with iron (III) oxide-hydroxide to improve its adsorption property for removing lead (II) ions. *Scientific Reports*, 13(1) 1467.
57. Genevois, N. (2016). Biosorption de l'arsenic et du césium par des écorces forestières activées : Etude de l'optimisation des propriétés de biosorption par modification chimique (Thèse de doctorat), Université de Limoges.
58. Ofomaja, A. E., Pholosi, A., & Naidoo, E. B. (2015). Application of raw and modified pine biomass material for cesium removal from aqueous solution. *Ecological Engineering*, 82, 258–266.
59. Puricelli, S. (2001). Elaboration, caractérisation et études des propriétés catalytiques de matériaux carbonés poreux et fonctionnalisés par du molybdène (Thèse de doctorat), Université Henri Poincaré, Nancy 1.

# Chapitre III

---

*Protocoles expérimentaux de  
préparation et d'adsorption et  
méthodes analytiques de  
caractérisation des matériaux*

---

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

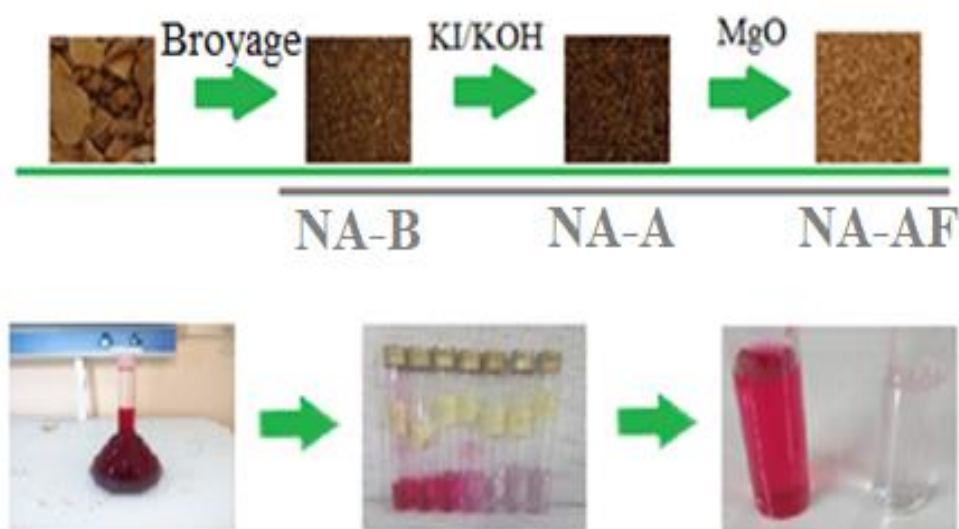
Les biosorbants sont des matériaux naturels capables d'adsorber divers polluants, tels que les composés organiques et les métaux lourds présents dans des solutions aqueuses. La modification de ces biosorbants par des oxydes vise généralement à améliorer leur capacité d'adsorption, leur stabilité et leur efficacité dans le traitement des eaux contaminées. Les oxydes, en raison de leur structure chimique et de leurs propriétés spécifiques, peuvent renforcer les interactions entre le biosorbant et les polluants, augmentant ainsi la surface d'adsorption et la réactivité du matériau.

Le choix de l'oxyde de magnésium (MgO) comme agent de modification s'avère particulièrement pertinent pour plusieurs raisons fondamentales. Premièrement, le MgO est un matériau intrinsèquement non toxique et respectueux de l'environnement, le positionnant ainsi comme un choix idéal pour des applications de dépollution soucieuses du développement durable. De plus, il présente une capacité d'adsorption intéressante, principalement attribuable à sa surface spécifique élevée et à sa structure poreuse, offrant de nombreux sites actifs pour la fixation des polluants. En modifiant les biosorbants avec du MgO, il est possible non seulement d'améliorer significativement leurs performances en matière d'adsorption, mais également d'accroître leur durabilité et leur résistance mécanique, des aspects essentiels pour des applications industrielles efficaces et à long terme [1].

Ce chapitre est consacré à la préparation et à la caractérisation physico-chimique de matériaux élaborés à partir de déchets issus de l'industrie d'extraction d'huiles essentielles, en particulier les noyaux d'abricot. Nous aborderons également l'identification du colorant choisi, la fuchsine basique, et l'étude du mécanisme de son adsorption sur le matériau activé chimiquement et fonctionnalisé par des oxydes. Ces résidus, abondamment disponibles en Algérie et généralement rejetés par de nombreuses usines agroalimentaires, représentent une ressource intéressante pour le développement de bioadsorbants. Contrairement aux méthodes conventionnelles qui impliquent une pyrolyse suivie d'une activation physique, notre étude explore une approche alternative: l'activation et la fonctionnalisation chimique des bioadsorbants à l'état brut. Cette stratégie vise à réduire et à optimiser le coût énergétique tout en obtenant des matériaux adsorbants dotés d'une forte affinité et d'un bon rendement, s'inscrivant ainsi dans une démarche éco responsable. Par

### *Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux*

ailleurs, des essais d'adsorption ont été menés en utilisant la fuchsine basique (un triphénylméthane) comme composé organique modèle. Enfin, la biomasse initiale de noyaux d'abricot ainsi que les adsorbants modifiés ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques analytiques, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDX), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la détermination du point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).



*Figure III.1: Présentation graphique des adsorbants élaborés et de l'adsorbat utilisé.*

#### **III.2. Élaboration d'adsorbants à partir de coques de noyaux d'abricot**

Les déchets de biomasse ont été obtenus auprès de l'Unité d'Extraction d'Huile de Base à partir de noyaux d'abricot naturels (NA-B). Dans un premier temps, la biomasse de noyaux d'abricot a été lavée pour éliminer les impuretés, puis séchée sous rayonnement solaire pendant 6 heures et ensuite à l'étuve à 105 °C pendant 6 heures. Les noyaux d'abricot naturels ont ensuite été broyés à l'aide d'un broyeur, puis tamisés afin d'obtenir une taille de particule inférieure à 1 mm de diamètre.

Ces adsorbants ont été activés chimiquement à l'aide d'une solution composite (KI/KOH) selon différents rapports (0/1, 0.3/0.7, 0.5/0.5, 0.7/0.3, 1/0) et pendant 90 minutes, dans le but de

### ***Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux***

réaliser une application préliminaire pour l'élimination de la fuchsine basique et d'évaluer le rapport le plus efficace [2,3].

#### **III.3. Fonctionnalisation de la biomasse activée avec des oxydes métalliques**

Dans le but d'améliorer la performance de la biomasse de noyaux d'abricot activée, les matériaux activés ont été fonctionnalisés avec de l'oxyde de magnésium (MgO) et du nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).

##### ***III.3.1. Fonctionnalisation de NA-A par l'oxyde de magnésium***

Dans une première étape, 2 g de MgO ont été dissous dans 150 ml d'eau distillée contenant 1 % d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Ensuite, 10 g de biomasse de noyaux d'abricot activée chimiquement par KI/KOH ont été ajoutés à cette solution et maintenus sous agitation modérée à 80 °C pendant 1 heure. Le pH de la solution a ensuite été ajusté à 10, et le mélange a été agité pendant 3 heures supplémentaires à 80 °C. Enfin, un lavage abondant à l'eau distillée a été effectué jusqu'à stabilisation du pH, et la biomasse de noyaux d'abricot activée et fonctionnalisée a été séchée à l'étuve à 105 °C pendant 12 heures.

##### ***III.3.2. Fonctionnalisation de NA-A par le nitrate de fer***

5 g de la biomasse de noyaux d'abricot activée chimiquement par (KI/KOH) sont imprégnés dans 100 ml d'une solution aqueuse de nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) à une concentration de 0,5 mol/L et laissés pendant environ 8 heures. La **NA-A** ainsi traitée est ensuite filtrée et rincée une fois à l'eau distillée afin d'éliminer le fer non lié, puis séchée à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures.

#### **III.4. Caractérisation de NA-B, NA-A et NA-AF**

##### ***III.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)***

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse qui permet d'étudier les vibrations des liaisons interatomiques. Généralement, l'analyse se concentre sur la région infrarouge moyen, correspondant à des longueurs d'onde allant de 2,5 à 16  $\mu\text{m}$  (ou des nombres d'onde de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ ). L'absorption du rayonnement infrarouge induit des vibrations au sein des liaisons chimiques, entraînant ainsi une modification des distances interatomiques et des angles de liaison [4].

### *Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux*

On peut classer les vibrations moléculaires en deux catégories principales :

**a) Les vibrations d'élongation (stretching) :** Elles se produisent lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent le long de leur axe commun et se situent généralement dans des domaines d'énergie élevée.


**b) Les vibrations de déformation (bending) :** Elles impliquent une modification de l'angle entre les liaisons. On distingue quatre types de vibrations de déformation : le balancement (rocking), le ciseau (scissoring), le wagging (hors du plan) et la torsion (twisting).

La spectroscopie infrarouge est une technique cruciale pour l'identification des groupes fonctionnels présents à la surface des adsorbants. Cette importance réside dans le fait que ces groupes jouent souvent un rôle déterminant dans les interactions qui s'établissent avec l'adsorbat [5,6].

Dans le cadre de notre étude, nous avons employé la spectroscopie infrarouge pour identifier les changements au niveau des groupements fonctionnels du matériau brut, activé et fonctionnalisé, avant et après adsorption. Cette technique nous a également permis d'étudier les interactions entre le matériau adsorbant et le colorant utilisé. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée à l'aide d'un spectromètre BRUKER Invenio R, dans une gamme de nombres d'onde allant de 350 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



*Figure III.2 : Spectromètre BRUKER Invenio R.*



**Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux**

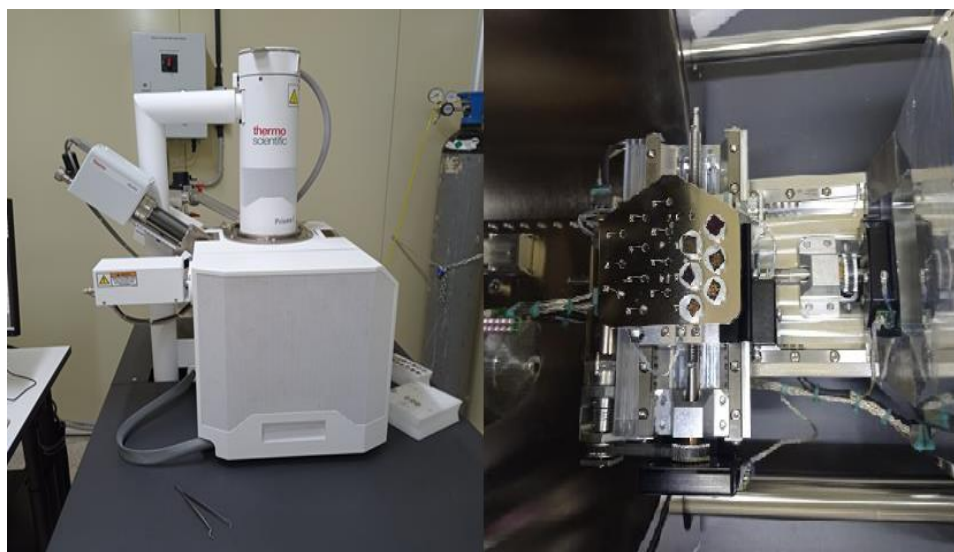
**III.4. 2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou Scanning Electron Microscopy (SEM), est une technique qui fournit des images de haute résolution de la surface d'un échantillon grâce aux interactions entre les électrons et la matière. Cette méthode permet d'analyser directement l'état de surface des matériaux et d'évaluer leur rugosité. Selon Feng et al. (2010), les images obtenues par MEB montrent clairement la morphologie et la texture des adsorbants [7].

Le MEB se compose principalement de deux parties : la colonne électronique et la chambre d'analyse. Il est souvent associé à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour analyser la composition élémentaire. Un canon à électrons, situé au sommet de la colonne, génère le faisceau d'électrons, qui est focalisé par des lentilles électromagnétiques. La déviation du faisceau est contrôlée par un système de balayage. Les électrons émis par l'échantillon sont détectés pour fournir des informations sur sa surface.

Le principe de fonctionnement du MEB repose sur un faisceau d'électrons qui balaie la surface de l'échantillon, entraînant l'émission de particules analysées par divers détecteurs, ce qui permet de créer une image en trois dimensions. En général, le MEB nécessite un vide secondaire de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar et offre un grossissement de 10 à 100 000 fois. Un des principaux avantages de cette technique par rapport à la microscopie optique est sa grande profondeur de champ, pouvant atteindre plusieurs millimètres [8].

La microscopie électronique à balayage avec analyse par rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDX), un instrument Thermo Scientific PV25MK (Grande-Bretagne) a été employée pour examiner les différences de morphologie et de composition chimique des matériaux préparés.



*Figure III.3: MEB-EDX thermo scientific.*

L'analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) (Thermo Scientific), réalisée au Laboratoire de CRAPC de l'université de Biskra, a permis d'observer la microstructure et la morphologie de la biomasse de noyaux d'abricot (brute, activée et fonctionnalisée avant et après adsorption) en mode électrons rétrodiffusés (ESB) et électrons secondaires (SE).

La composition chimique des éléments de surface a été précisée par analyse dispersive d'énergie des rayons X (EDX), en se basant sur les pics correspondants émis. La cartographie par rayons X a également été utilisée pour valider les résultats obtenus par EDX.

#### ***III.4.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)***

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous atmosphère contrôlée. Au cours de ces expériences, on observe les changements de masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique, généralement dus à des réactions thermiques qui produisent des substances volatiles telles que la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. En fonction de l'atmosphère, des oxydations peuvent également se produire. Les mesures sont effectuées à l'aide d'une thermobalance, où chaque pic sur le thermogramme correspond à une réaction spécifique.

Cette méthode est particulièrement utile pour étudier la cinétique des réactions d'oxydation à haute température, qui entraînent une variation de masse de l'échantillon. Elle

### *Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux*

combine la pesée continue des substances avec une augmentation progressive de la température. Par exemple, lors d'une oxydation, la masse de l'échantillon augmente en raison de l'absorption d'oxygène. L'ATG est principalement utilisée pour les réactions entre un réactif gazeux et un solide, car les solides sont généralement moins volatils que les liquides [9,10].


Dans ce travail, les échantillons ont été caractérisés par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplée (ATD-ATG), sous un flux d'air. Les variations thermiques et de masse ont été mesurées simultanément à l'aide d'un appareil **METTLER TOLEDO Quantachrome INSTRUMENTS** (États-Unis). Cette technique a permis d'enregistrer en continu les variations de masse des échantillons en fonction de l'augmentation de la température. Les échantillons étaient placés dans de petits creusets en platine ou en alumine, et les expériences se sont déroulées dans une plage de températures allant de 25 à 1000 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.



*Figure III.4 : Appareil ATG de type METTLER TOLEDO Quantachrome.*

#### **III.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique performante pour l'analyse des matériaux cristallins solides. Elle permet d'examiner leur structure cristalline et d'identifier les phases cristallines et amorphes présentes [11]. Cette méthode repose sur la diffusion des rayons X, qui résulte de l'interaction entre le faisceau incident et le matériau. La structure cristalline impose



**Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux**

des directions spécifiques pour le faisceau incident, un phénomène découvert par Max Von Laue, lauréat du prix Nobel en 1914. Le processus de diffraction est décrit par la loi de Bragg, qui détermine les directions des interférences constructives des rayons diffusés, produisant ainsi des pics de diffraction caractéristiques [12]. Cette loi peut être formulée par l'équation suivante :

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

Avec :

$d_{hkl}$  : Distance interréticulaire, exprimée en Ångströms (Å).

$n$  : Nombre entier positif correspondant à l'ordre de réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement X utilisé (en nanomètres, nm), qui dépend de la nature de l'anticathode du tube à rayons X.

$\theta$  : Angle de diffraction, exprimé en degrés (°).

L'identification des phases présentes dans les matériaux a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Malvern Panalytical B.V (Figure III.5). Les analyses ont été effectuées avec une radiation monochromatique Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406$  Å), une vitesse de balayage de  $0,01^\circ \text{ min}^{-1}$ , et un angle de diffraction ( $2\theta$ ) allant de  $5^\circ$  à  $100^\circ$ .



**Figure III.5: Appareil DRX de type Malvern Panalytical B.V.**

### **Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux**

#### **III.4.5. Détermination du pH au point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ )**

En général, un adsorbant possède des propriétés d'échange d'ions à sa surface, et il existe un lien direct entre sa capacité d'échange et sa charge de surface.

Le point isoélectrique, ou point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ), est le pH auquel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives à la surface de l'adsorbant. Pour déterminer le  $pH_{pzc}$  de manière simple, on peut préparer une série de flacons hermétiques contenant chacun 50 ml d'une solution de KCl à 0,1 M, dont le pH est ajusté individuellement entre 2 et 12 par ajout de solutions de NaOH ou de HCl à 0,1 M. Ensuite, on ajoute 100 mg de l'échantillon à analyser dans chaque flacon. Les suspensions doivent être agitées au moins six fois toutes les 24 heures pendant trois jours à température ambiante, après quoi le pH final de chaque suspension est mesuré. La valeur du  $pH_{pzc}$  peut être déterminée graphiquement en représentant le pH final en fonction du pH initial. Le point d'intersection de la courbe obtenue avec la droite d'équation  $pH_{final} = pH_{initial}$  indique la valeur du  $pH_{pzc}$  [13].

#### **III.5. Spectrophotométrie d'absorption UV/visible**


Lorsque des radiations ultraviolettes (10-400 nm) ou visibles (400-800 nm) interagissent avec des atomes et des molécules, les électrons de valence peuvent transiter de leur état fondamental, le plus stable énergétiquement, vers un état excité, caractérisé par un niveau d'énergie supérieur. Ce changement d'état est induit par l'absorption d'énergie électromagnétique [14].

L'analyse spectrophotométrique UV-visible consiste à étudier les variations de l'absorption de la lumière par un échantillon en fonction de la concentration de l'analyte. Cette méthode quantitative repose sur la loi de Beer-Lambert et permet notamment de :

- Identifier des groupements chromophores spécifiques, en particulier ceux possédant des doubles liaisons ou des systèmes conjugués.
- Déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ ) caractéristique de la molécule, ainsi que l'intensité de cette absorption [15].

##### **III.5.1. Principe de la loi de Beer-Lambert**

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse une solution homogène d'une substance à la concentration C, contenue dans une cuve à faces parallèles de longueur l (trajet



**Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux**

optique), la fraction de lumière absorbée dépend de la concentration et de l'épaisseur du milieu [16]. Cette relation permet de définir deux grandeurs fondamentales en spectrophotométrie :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-K_C) \quad (\text{Eq III.2})$$

- **Transmittance (T)** : La transmittance est le rapport de l'intensité du faisceau émergent (I) sur l'intensité du faisceau incident ( $I_0$ ). Elle est souvent exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{Eq III.3})$$

- **Absorbance (A)** : L'absorbance est le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance :

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

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 ;

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm)

L'absorbance d'une substance varie en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente, atteignant une valeur maximale à la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ), qui correspond à la sensibilité optimale pour l'analyse.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS (Shimadzu UV-1700), comme illustré à la **Figure III.6**. Les longueurs d'onde maximales ont été identifiées par un balayage automatique du spectre d'absorption entre 400 et 800 nm. Pour le dosage des échantillons, des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm ont été utilisées.

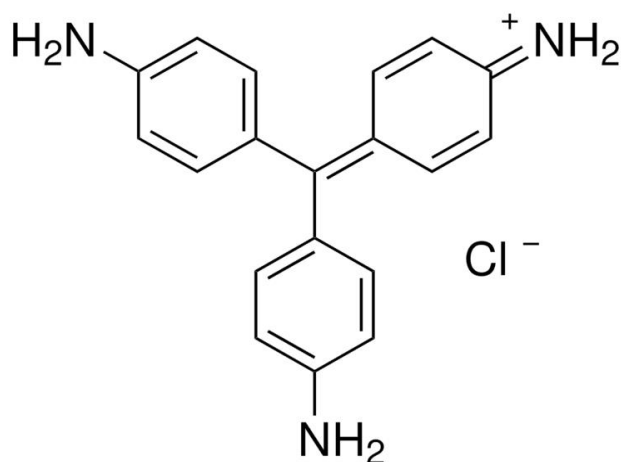


*Figure III.6 : Spectrophotomètres UV-VIS (Shimadzu UV-1700)*

### **III.6. Préparation et méthode d'analyse pour l'étude de la fuchsine basique**

#### *III.6.1. Caractéristiques du polluant étudié*

Dans le cadre de ce travail, notre étude se concentre sur l'adsorption d'un polluant organique, la fuchsine basique (également connue sous les noms de chlorure de rosaniline, Violet basique 14 et Magenta ; formule moléculaire :  $C_{20}H_{19}N_3HCl$ ) (**Figure III.7**).



*Figure III.7: Structure chimique de la Fuchsine basique*

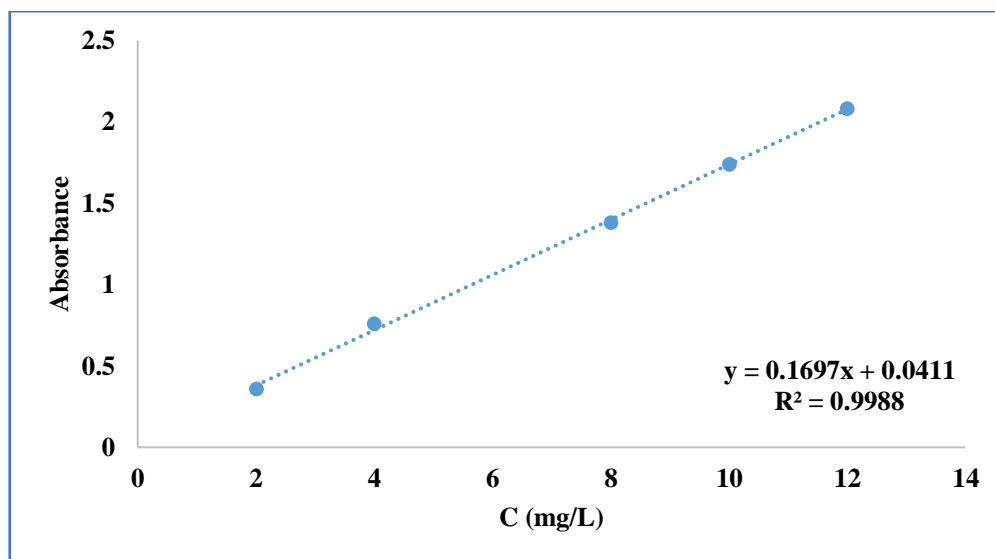
### *Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux*

Ce colorant est largement employé dans divers domaines tels que les laboratoires d'histologie, les industries textiles et pharmaceutiques, la radiothérapie, la médecine, la biologie, la réalisation de tatouages et la coloration en microscopie photonique (notamment pour la coloration de tissus biologiques). La fuchsine basique a été sélectionnée comme un exemple représentatif des polluants organiques de type triphénylméthane, lesquels sont reconnus pour leur toxicité particulièrement élevée et classés CMR (Cancérogène, Mutagène, Toxique pour la Reproduction) [17].

#### **III.6.2. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ )**

Avant d'étudier les équilibres d'adsorption du colorant, nous avons d'abord déterminé la valeur de  $\lambda_{\max}$ , correspondant à l'absorbance maximale. Les mesures ont été réalisées sur une solution diluée à 5 mg/L, préparée à partir d'une solution mère à 500 mg/L. La valeur de  $\lambda_{\max}$  extraite du spectre obtenu dans le domaine visible pour la fuchsine basique est de 546 nm.

Nous avons élaboré une courbe d'étalonnage pour la fuchsine basique afin d'identifier les plages de concentration où la loi de Beer-Lambert est applicable. L'étalonnage a été réalisé à partir de solutions de différentes concentrations, préparées par dilution d'une solution mère à 500 mg/L. Les données obtenues ont permis de tracer la courbe d'étalonnage (**voir Figure III.8**). Cette courbe permet ensuite d'évaluer la concentration inconnue d'une solution colorée en mesurant simplement son absorbance et en reportant la valeur obtenue sur le graphique d'étalonnage  $A=f(C)$ .



*Figure III.8 : Courbe d'étalonnage de la fuchsine basique*

### **III.7. Expériences d'adsorption de FB sur NA-A et NA-AF**

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en utilisant des solutions de fuchsine basique (formule moléculaire :  $C_{20}H_{20}N_3Cl$ , masse molaire : 337,86 g/mol). Les solutions de colorant ont été préparées avec de l'eau distillée à partir d'une solution mère de FB (1,0 g/L) stockée dans un flacon ambré. Les expériences d'adsorption ont utilisé des solutions diluées dérivées de cette solution mère. Des études d'adsorption à l'équilibre ont été menées à des températures de 30 °C, 40 °C et 50 °C, en utilisant le pH optimal déterminé à partir d'études d'adsorption préliminaires : pH 2, pH 4, pH 5, pH 6,6 (pH de la solution) et pH 8. La concentration initiale du colorant variait de 5 à 100 mg/L. Plus précisément, les données d'adsorption à l'équilibre ont été collectées à un pH de 6,6. Tous les essais d'adsorption en batch ont été réalisés à l'aide d'un agitateur multiposte thermostatique. La concentration de la solution colorée a été déterminée en mesurant l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Shimadzu UV-1700) à une longueur d'onde de 546 nm pour évaluer la concentration résiduelle de FB. La quantité de colorant retenue à l'équilibre,  $q_e$  (mg/g), a été calculée par l'expression suivante :

$$q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{W} \quad (\text{Eq III.5})$$

Le pourcentage de colorant retenu à l'équilibre a été calculé par l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (\text{Eq III.6})$$

La quantité de colorant absorbée par le matériau au temps t a été calculée par l'équation suivante :

$$q_t(\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{W} \quad (\text{Eq III.7})$$

Où :

$C_i$  (mg/L) est la concentration initiale du colorant dans la solution,  $C_t$  (mg/L) est la concentration du colorant dans la solution à tout instant t,  $C_e$  (mg/L) est la concentration du colorant à l'équilibre,  $V$  (L) est le volume de la solution,  $W$  (g) est la masse de NA-A et NA-AF.

### III.8. Cinétique et isotherme d'adsorption.

La cinétique d'adsorption de la fuchsine basique (FB) par NA-A et NA-AF a été évaluée en utilisant trois modèles cinétiques courants : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

- **Équation de pseudo-premier ordre :  $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$  (Eq.III.8)**

- **Équation de pseudo-second ordre :  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$  (Eq III.9)**

- **Équation de diffusion intraparticulaire :  $q_t = k_{int} t^{1/2} + C$  (Eq III.10)**

Où :

$q_t$  est la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant au temps  $t$  (mg/g),  $q_e$  est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g),  $k_1$  est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min),  $k_{int}$  est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ) et  $C$  est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Les isothermes d'adsorption ont été analysées à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.


- **Équation de l'isotherme de Langmuir :  $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \times \frac{1}{C_e}$  (Eq III.11)**

- **Équation de l'isotherme de Freundlich :  $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$  (Eq III.12)**

- **Équation de l'isotherme de Temkin :  $q_e = \frac{RT}{B_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{B_T}\right) \ln C_e$  (Eq III.13)**

Où :

$C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),  $q_e$  est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g),  $q_{max}$  est la capacité d'adsorption maximale (mg/g),  $K_L$  est la constante d'affinité de Langmuir (L/mg),  $K_F$  est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption ( $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ ),  $n$  est la constante de Freundlich liée à l'intensité de l'adsorption,  $R$  est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K),  $T$  est la température absolue (K),  $B_T$  est la constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol) et  $A_T$  est la constante de liaison d'équilibre de Temkin (L/mg).



**Chapitre III : Protocoles expérimentaux de préparation et d'adsorption et méthodes analytiques de caractérisation des matériaux**

### **III.9. Réutilisation des adsorbants NA-A et NA-AF**

La réutilisation des adsorbants représente une méthode à la fois efficace et économique pour prolonger leur durée de vie et maintenir leurs performances au sein du processus d'adsorption. Ce processus de régénération, simple à mettre en œuvre, offre également une solution durable pour le recyclage des adsorbants, permettant ainsi de réduire significativement les déchets et les coûts associés à l'acquisition de nouveaux matériaux. En favorisant une approche pratique et accessible, il contribue à rendre les applications de traitement des eaux plus viables sur les plans économique et environnemental.

La récupération des adsorbants NA-A et NA-AF après leur première utilisation est effectuée à l'aide d'un papier filtre. Ensuite, les matériaux sont séchés dans une étuve pendant 4 heures, puis pesés avant d'être réutilisés pour un nouveau cycle d'adsorption. Cette opération simple de séchage est répétée cinq fois, permettant d'atteindre un total de six cycles d'utilisation sans nécessiter de traitements chimiques complexes ou coûteux, optimisant ainsi la réutilisation des adsorbants de manière économique.

### **III.10. Conclusion**

Ce chapitre a été consacré aux protocoles expérimentaux de préparation et de synthèse des matériaux adsorbants NA-A et NA-AF, soulignant l'importance d'une approche méthodique et rigoureuse pour obtenir des adsorbants efficaces. Les différentes techniques de caractérisation employées, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie dispersive en énergie (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la détermination du pH au point zéro, fournissent des informations précieuses sur la structure, la composition et les propriétés des adsorbants obtenus. Ces analyses permettent non seulement de valider la réussite de la synthèse, mais aussi d'optimiser les conditions de préparation afin d'améliorer leurs performances d'adsorption. Parallèlement, les conditions opératoires des expériences d'adsorption, incluant la concentration initiale des polluants, le temps de contact, la température, le pH de la solution et le rapport adsorbant/solution, jouent un rôle déterminant dans l'efficacité globale du processus. Une attention particulière accordée à ces paramètres est donc cruciale pour maximiser l'efficacité des matériaux adsorbants développés.

## *Références bibliographiques*

1. Perera, H. C. S., Gurunathanan, V., Singh, A., Mantilaka, M. M. M. G. P. G., Das, G., & Arya, S. (2024). Magnesium oxide (MgO) nanoadsorbents in wastewater treatment: A comprehensive review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 12(5), 1709-1773.
2. Sitthikhankaew, R., Chadwick, D., Assabumrungrat, S., & Laosiripojana, N. (2014). Effect of KI and KOH Impregnations over Activated Carbon on H<sub>2</sub>S Adsorption Performance at Low and High Temperatures. *Separation Science and Technology*, 49(3), 354–366.
3. Hu, T. S., & Zaini, M. A. A. (2019). Preparation of textile sludge-derived activated carbons via KI and KOH activation for fast and efficient removal of methylene blue. *Desalination and Water Treatment*, 138(1), 335–345.
4. Hospodarova, V., Singovszka, E., & Stevulova, N. (2018). Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. *American journal of analytical chemistry*, 9(6), 303-310.
5. Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis research*, 101, 157-170.
6. Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Membrane characterization* (pp. 3-29). elsevier.
7. Guo, J., & Lua, A. C. (2002). Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by CO<sub>2</sub> activation for removal of gaseous pollutants. *Materials letters*, 55(5), 334-339.
8. Pradhan, S. K., Panwar, J., & Gupta, S. (2017). Enhanced heavy metal removal using silver-yttrium oxide nanocomposites as novel adsorbent system. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(6), 5801-5814.
9. Saadatkhah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., ... & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43.
10. Lothenbach, B., Durdzinski, P., & De Weerd, K. (2016). Thermogravimetric analysis. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, 1, 177-211.
11. Bunaciu, A. A., UdrișTioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4), 289-299.

## *Références bibliographiques*

12. Bates, S., Zografi, G., Engers, D., Morris, K., Crowley, K., & Newman, A. (2006). Analysis of amorphous and nanocrystalline solids from their X-ray diffraction patterns. *Pharmaceutical research*, 23, 2333-2349.
13. Adam, O. (2016). Removal of resorcinol from aqueous solution by activated carbon: isotherms, thermodynamics and kinetics. *Am. Chem. Sci. J*, 16, 1-13.
14. Aceto, M., Agostino, A., Fenoglio, G., Idone, A., Gulmini, M., Picollo, M., ... & Delaney, J. K. (2014). Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Analytical methods*, 6(5), 1488-1500.
15. Rached, Z., Nouairi, M. E. A., Ghalleem, B. R., Amrani, W., & Bellil, A. (2023). Study by Absorption and Emission Spectrophotometry of a Series of Red Dyes Capable of Destroying Far UV Rays. *Am. J. Polym. Sci. Technol*, 9(3), 26-39.
16. Ayranci, E., & Duman, O. (2009). In-situ UV-visible spectroscopic study on the adsorption of some dyes onto activated carbon cloth. *Separation Science and Technology*, 44(15), 3735-3752.
17. Haou, S. (2023). Étude et modélisation de la sorption des colorants contenus dans les effluents industriels (Thèse de doctorat), Université de Annaba.

# Chapitre IV

---

*Caractérisation et expériences  
d'adsorption de la fuchsine basique  
sur les adsorbants préparés*

---

## *Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

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

Ce chapitre sera consacré à l'examen approfondi des résultats obtenus à travers la caractérisation physico-chimique des adsorbants élaborés à partir de noyaux d'abricot, ainsi qu'à l'analyse des données issues de nos expériences d'adsorption. L'objectif est de proposer une interprétation de ces résultats afin de mieux comprendre les mécanismes fondamentaux qui régissent ce phénomène complexe. L'adsorption étant sensible à de nombreux facteurs, nous avons accordé une attention particulière à l'influence de plusieurs paramètres essentiels, notamment la concentration initiale du soluté, la masse de l'adsorbant, le pH initial de la solution et la température. Chacun de ces éléments joue un rôle déterminant dans l'efficacité du processus d'adsorption et peut significativement modifier sa dynamique.

De plus, nous nous pencherons sur les cycles de réutilisation des adsorbants, un aspect crucial pour évaluer leur durabilité et leur viabilité économique dans des applications pratiques. L'étude approfondie des isothermes d'adsorption nous permettra de modéliser les interactions entre les adsorbants et les solutés, fournissant ainsi des informations précieuses sur la capacité d'adsorption et la saturation des matériaux. Enfin, nous explorerons les aspects thermodynamiques de l'adsorption, ce qui nous aidera à comprendre les variations d'énergie associées à ce processus.

### **IV.2. Caractérisation de la biomasse brute, activée et fonctionnalisée**

La biomasse brute préparée a été soumise à plusieurs techniques de caractérisation qui offrent une compréhension approfondie des matériaux, essentielle pour leur développement et leur application. Parmi celles-ci, la spectroscopie infrarouge (IRTF) est largement utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécule en mesurant l'absorption de rayons infrarouges. La microscopie électronique à balayage (MEB), combinée à la spectroscopie dispersive en énergie (EDX), permet d'observer la morphologie des échantillons tout en déterminant leur composition élémentaire avec précision. La thermogravimétrie (ATG), quant à elle, mesure la perte de masse d'un matériau en fonction de la température, ce qui est utile pour étudier sa stabilité thermique ou sa composition en composants volatils. La diffraction des rayons X (DRX) est une technique incontournable pour analyser la structure cristalline des matériaux, en identifiant leurs phases et leur organisation atomique. Enfin, la mesure du pH et du point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , ou point isoélectrique) permettent d'évaluer la charge de surface et l'interaction des

## *Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

matériaux avec leur environnement, ce qui est particulièrement important dans le domaine des matériaux adsorbants.

### *IV.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge*

La distribution des groupes fonctionnels présents à la surface des adsorbants NA-B, NA-A et NA-AF avant l'adsorption, ainsi que de NA-A et NA-AF après l'adsorption du colorant FB, a été analysée par spectroscopie FTIR. La **Figure IV.1** met en évidence la présence de plusieurs groupes fonctionnels à la surface de la biomasse de noyau d'abricot activée chimiquement avec KI/KOH et fonctionnalisée avec de l'oxyde de magnésium. Une bande large et intense, observée dans la région  $3020-3605\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique de la vibration d'élongation O-H des groupes alcool, acide, phénol et de l'eau adsorbée, associés aux hémicelluloses, à la cellulose et à la lignine [1]. Le pic situé à  $2890\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation antisymétrique des liaisons C-H des groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ) [2], tandis que les vibrations d'élongation observées entre  $1620$  et  $1690\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de liaisons amide ( $-\text{C}=\text{O}-$ ) [3]. De plus, les bandes d'absorption à  $1319\text{ cm}^{-1}$  et  $1481\text{ cm}^{-1}$  suggèrent la présence de groupes alkyles ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}$ ), caractéristiques de la composition en cellulose, hémicellulose et lignine [4]. Les pics à  $932\text{ cm}^{-1}$  et  $1160\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation C-O-C et C-O-H dans la cellulose, tandis que les pics situés à  $660\text{ cm}^{-1}$  et  $520\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration d'élongation C-N et à d'autres groupes liés à la cellulose [5,6].

L'analyse comparative par spectroscopie IRTF des adsorbants NA-B, NA-A et NA-AF confirme l'absence de modification des groupes fonctionnels suite à l'activation chimique de NA-B avec KI/KOH et à la fonctionnalisation de NA-A avec de l'oxyde de magnésium. Néanmoins, des différences notables d'intensité sont observées pour l'ensemble des pics et bandes caractéristiques. À titre d'exemple, l'intensité de la bande O-H est de 86,08 % pour NA-B, 91,66 % pour NA-A et 53,06 % pour NA-AF. Le spectre de NA-A avant adsorption révèle des groupes fonctionnels identiques, avec une augmentation d'intensité après l'adsorption. Inversement, le spectre de NA-AF avant adsorption présente une intensité supérieure à celle observée après adsorption, probablement en raison d'une surface bien recouverte et de la formation de liaisons fortes entre NA-AF et le colorant FB. L'analyse IRTF suggère ainsi que l'adsorption de FB sur l'adsorbant NA-AF implique la formation de liaisons plus fortes comparativement à l'adsorption de FB sur l'adsorbant NA-A.

Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés

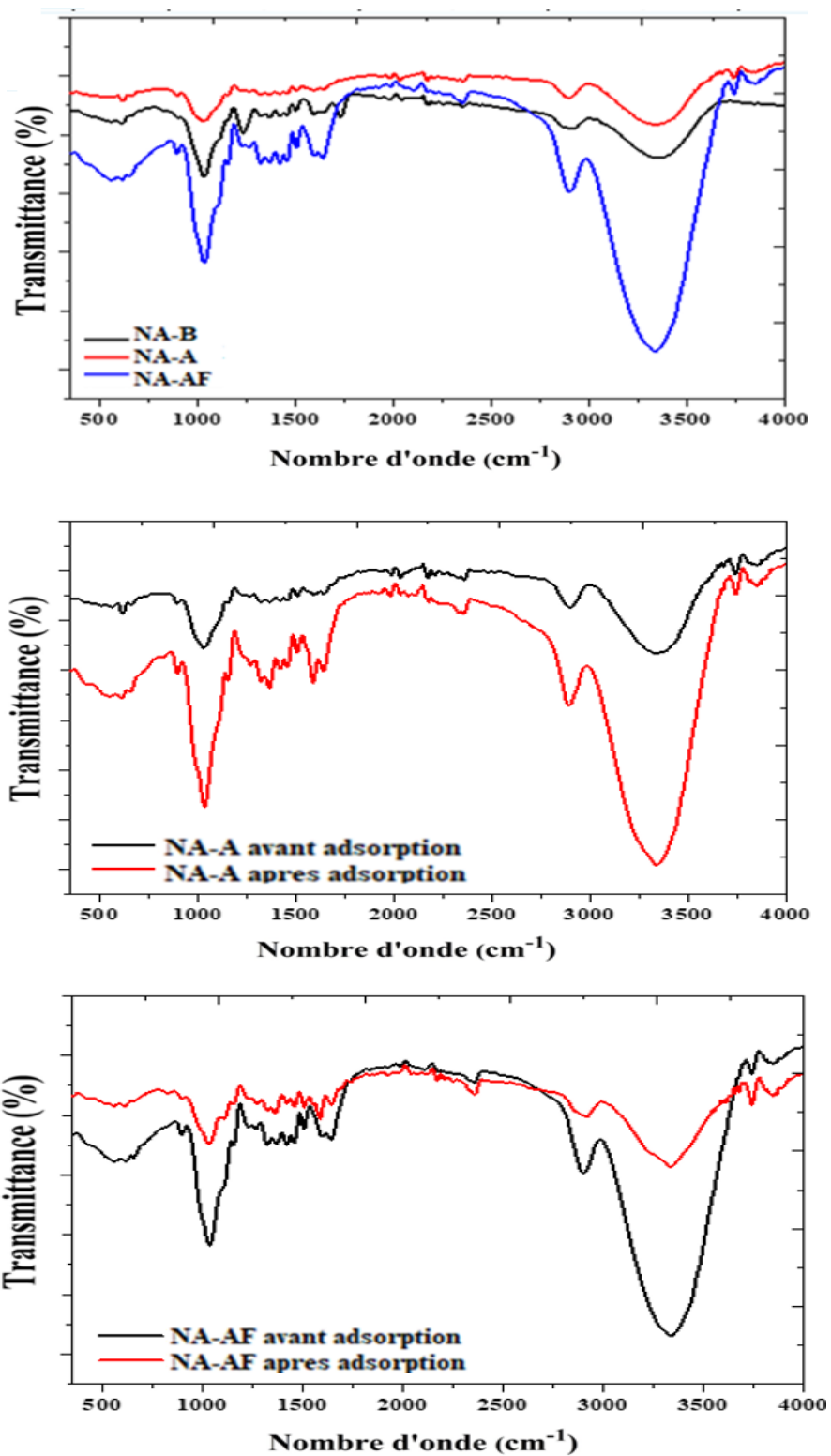


Figure IV.1: Spectres IRTF de NA-B, NA-A (avant/après adsorption de FB) et NA-AF (avant/après adsorption de FB).

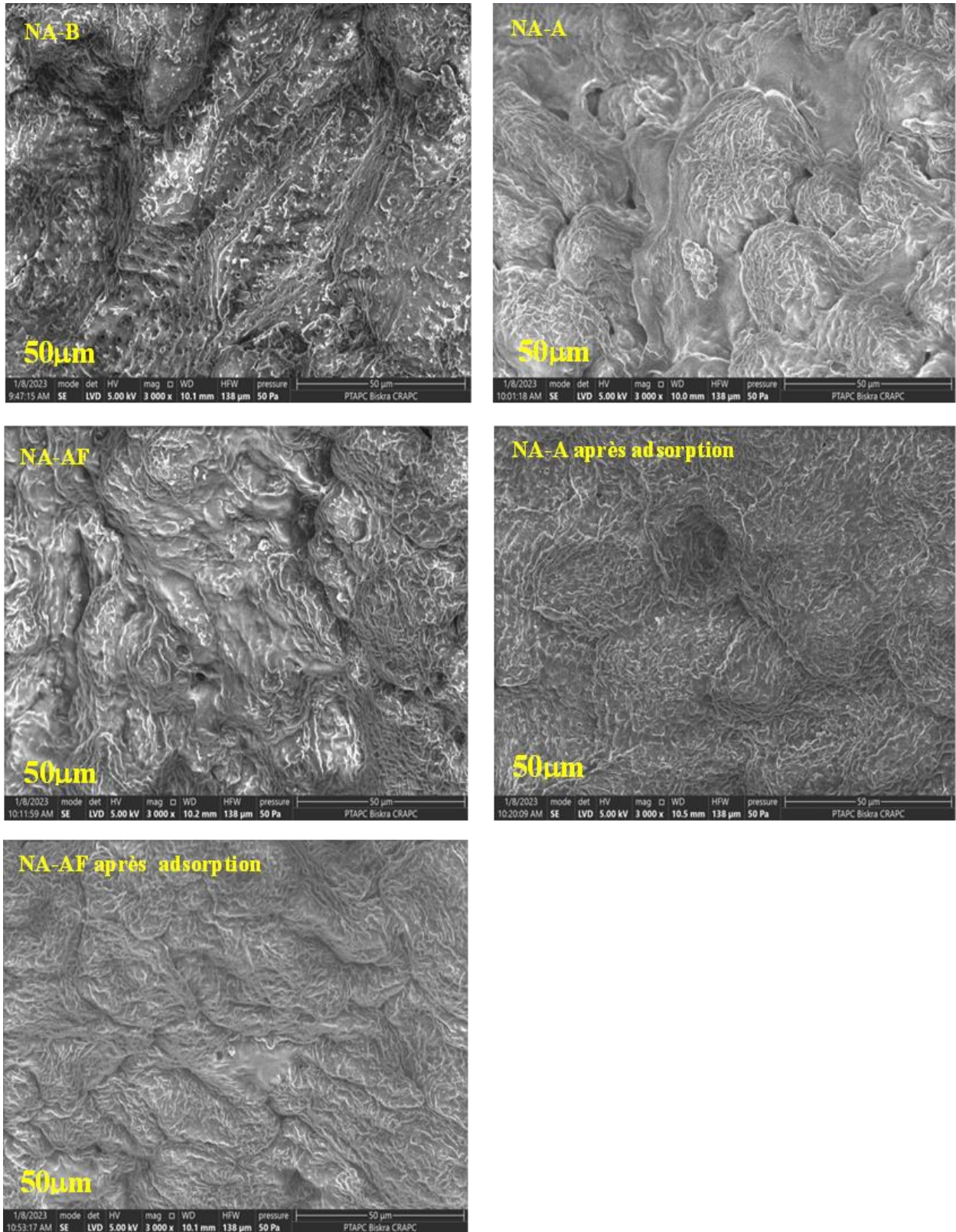
*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

*IV.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie*

La microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à la spectroscopie dispersive en énergie (EDX), constitue une méthode particulièrement polyvalente pour examiner la microstructure et analyser la composition chimique des matériaux. La **Figure IV.2** illustre les micrographies MEB des échantillons de NA-B (noyaux d'abricot bruts), de NA-A (noyaux d'abricot activés) et de NA-AF (biomasse support fonctionnalisée) avant et après l'adsorption.

L'observation des images MEB de NA-B révèle la présence de nombreux pores. Quant aux surfaces de NA-A et de NA-AF, comme le montrent les micrographies correspondantes de la **Figure IV.2**, elles présentent des textures comparativement rugueuses, caractérisées par un réseau de cavités interconnectées, ce qui leur confère une surface spécifique importante. Les images MEB confirment également l'efficacité de l'activation chimique de NA-A par KI/KOH et de la fonctionnalisation de NA-AF par MgO. Enfin, la **Figure IV.2** met clairement en évidence l'obstruction des pores de la poudre de NA-A et de NA-AF par le colorant FB (nom du colorant à préciser si possible) après le processus d'adsorption.

*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*



*Figure IV.2: Images MEB des adsorbants NA-B, NA-A et NA-AF avant et après adsorption.*

## *Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

Le **Tableau IV.1** présente les résultats de l'analyse EDX concernant la composition chimique des adsorbants NA-B, NA-A et NA-AF. Leur composition est majoritairement constituée de carbone et d'oxygène, ce qui est caractéristique de la nature organique des noyaux d'abricot. La présence de magnésium (à hauteur de 2,66 %) dans le matériau NA-AF témoigne du succès de la synthèse de la biomasse fonctionnalisée avec l'oxyde métallique MgO. Ce résultat souligne l'efficacité et la douceur de la méthode de préparation employée pour l'obtention de ces matériaux fonctionnalisés.

**Tableau IV.1** : Résultats de l'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

Adsorbents	Atomique (%)						
	C	O	Al	Mn	Mo	I	Mg
NA-B	53.28	45.10	0.49	0.90	0.07	0.17	-
NA-A	76.79	14.58	-	-	-	8.63	-
NA-AF	51.23	43.69	-	-	-	2.41	2.66

### *IV.2.3. Analyse thermogravimétrique*

Les courbes TGA et DTG, illustrant l'analyse thermogravimétrique des matériaux NA-B, NA-A et NA-AF, sont clairement présentées à la **Figure IV.3**. La perte de masse se déroule en trois étapes significatives, similaires pour NA-B et NA-A, avec de légères variations observées pour NA-AF. La première étape, correspondant à l'élimination des molécules d'eau adsorbées à la surface de la biomasse [7,8], entraîne des pertes de masse de 5,95 %, 5,94 % et 7,71 % pour NA-B, NA-A et NA-AF, respectivement, et se produit à des températures de 82,21 °C, 82,52 °C et 87,04 °C. La deuxième étape, indicative de la dégradation initiale de la lignine, présente des pertes de masse de 31,75 % et 27,19 % pour NA-B et NA-AF, respectivement, à des températures de 295,09 °C et 293,24 °C. La troisième étape, associée à la décomposition de la cellulose et des hémicelluloses [9,10], se produit à des températures de 357,35 °C et 359,10 °C pour NA-B et NA-AF, respectivement, avec des pertes de masse de 30,28 % et 30,15 %. En revanche, NA-AF présente une seconde étape distincte à 333,51 °C avec une perte de masse de 53,25 %, suggérant

*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

une dégradation dans la plage des composants lignine, cellulose et hémicellulose [11,12]. Au-dessus de 450 °C, la carbonisation de la biomasse a lieu, sans perte de poids significative observée après 776 °C. Ceci confirme la formation de pourcentages de carbone fixe d'environ 20 %, 19 % et 21 % pour NA-B, NA-A et NA-AF, respectivement.

Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés

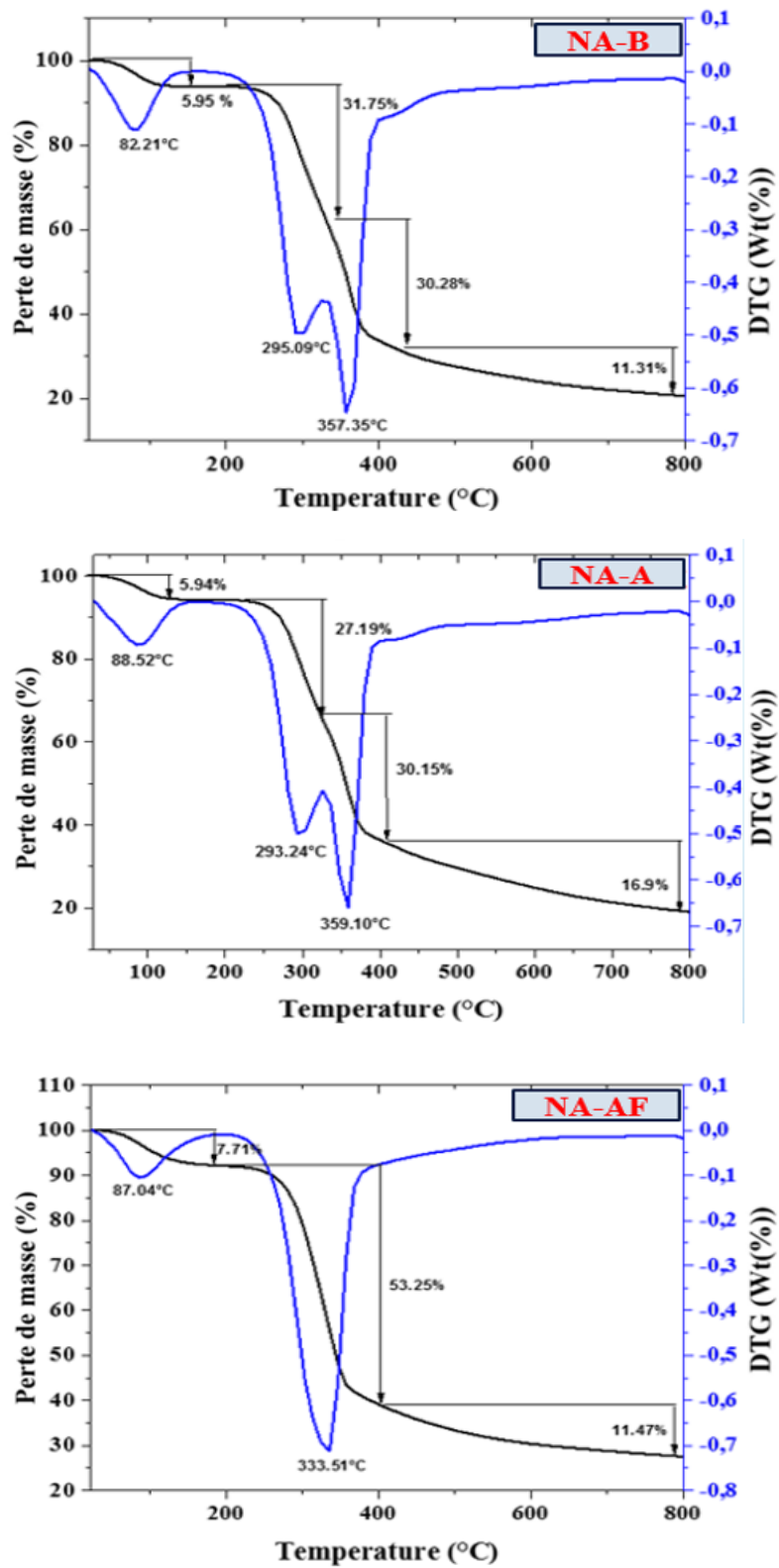


Figure IV.3 : Résultats de l'analyse ATG/DTG des adsorbants NA-B, NA-A et NA-AF.

*IV.2.4. Analyse par diffraction des rayons X*

La **Figure IV.4** montre les motifs de diffraction des rayons X (DRX) des adsorbants utilisés et de MgO. L'analyse a révélé deux pics typiques à 22° et 34°, conformes aux études précédentes, avec un léger décalage en 2 $\theta$  attribué aux contributions du matériau NA-B : de 21,98° à 22° et de 36,28° à 34°. Le pic à 22° est associé au carbone amorphe, tandis que le pic plus petit à 34° est attribué à la structure cristalline de la cellulose, indicative de la présence de plans de réseau (004) et de liaisons hydrogène à l'intérieur et entre les molécules, résultant en un arrangement cristallin ordonné [13]. Tous les matériaux, NA-B, NA-A et NA-AF, présentent des pics typiques similaires avec des valeurs de cristallinité croissantes de 9,9 %, 10,17 % et 12,13 %, respectivement. Ces valeurs suggèrent que l'activation chimique avec KI/KOH et la fonctionnalisation avec de l'oxyde de magnésium ont influencé la morphologie de NA-B. En ce qui concerne le motif DRX de MgO, deux pics forts sont observés à 43,06° et 62,44°, avec des pics plus petits précédant ceux-ci à 37,11° et 58,89°, indiquant une structure semi-cristalline caractéristique de l'oxyde de magnésium, avec une cristallinité d'environ 55,55 %.

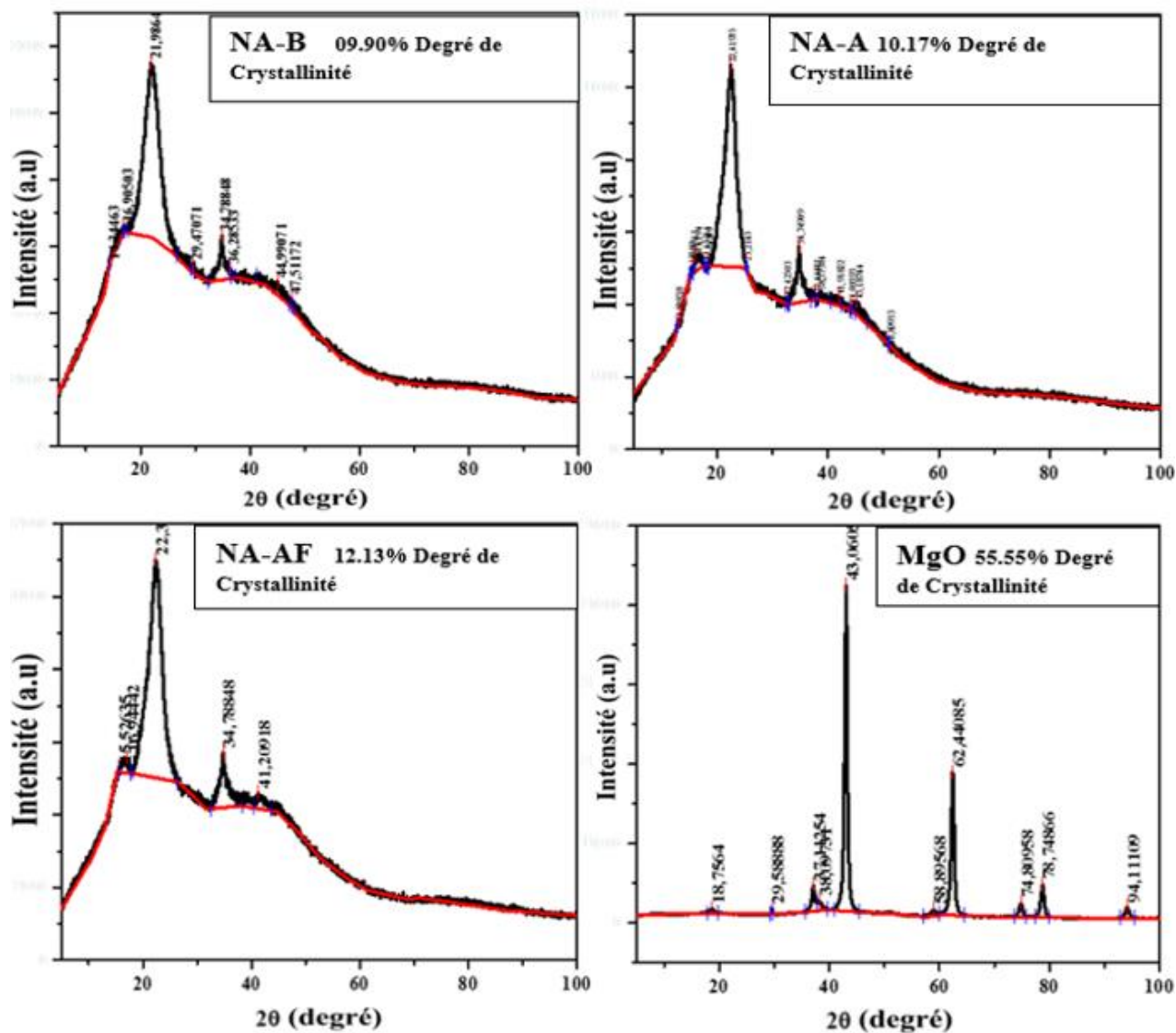


Figure IV.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons NA-B, NA-A, NA-AF et MgO.

#### IV.2.5. Le point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ )

Le point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) est généralement défini comme le pH auquel la charge électrique nette à la surface totale des particules devient nulle [14]. Le  $pH_{pzc}$  a été déterminé par une méthode électrochimique simple, dont les résultats expérimentaux sont présentés à la **Figure IV.5**. Le  $pH_{pzc}$  est identifié à l'intersection de la courbe  $pH_{initial}$  vs.  $pH_{final}$  avec la droite  $pH_{final} = pH_{initial}$ , donnant des valeurs de 5 pour NA-B et de 6 pour NA-A et NA-AF.

## Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés

Les données expérimentales confirment que NA-B, NA-A et NA-AF présentent un caractère acide. Plus précisément, NA-B révèle une acidité plus prononcée comparativement à NA-A et NA-AF, qui affichent des propriétés acides modérées. Le  $pH_{pzc}$  détermine le point où la surface de l'adsorbant passe d'une charge nette positive à un  $pH < pH_{pzc}$  à une charge nette négative à un  $pH > pH_{pzc}$  [15]. Un  $pH_{pzc}$  de 5 pour NA-B et de 6 pour NA-A et NA-AF indique que les surfaces de ces adsorbants sont chargées positivement à des valeurs de pH inférieures à leur  $pH_{pzc}$  respectif et négativement à des valeurs de pH supérieures.

À mesure que le pH de la solution approche du  $pH_{pzc}$  de l'adsorbant, la densité des ions positifs à sa surface augmente, entraînant un effet répulsif dû à l'excès d'ions chargés positivement dans la solution [16]. Ce phénomène se reflète dans le comportement d'adsorption des molécules de BF : dans des conditions fortement acides ( $pH=2$ ), la liaison des molécules de BF est minimale en raison de la neutralisation des charges, réduisant ainsi l'attraction électrostatique et, par conséquent, la capacité d'adsorption. L'adsorption maximale de BF sur NA-A et NA-AF est observée au-dessus de leur  $pH_{pzc}$ , où la prédominance des charges négatives renforce l'attraction électrostatique envers les cations FB, facilitant ainsi leur adsorption.

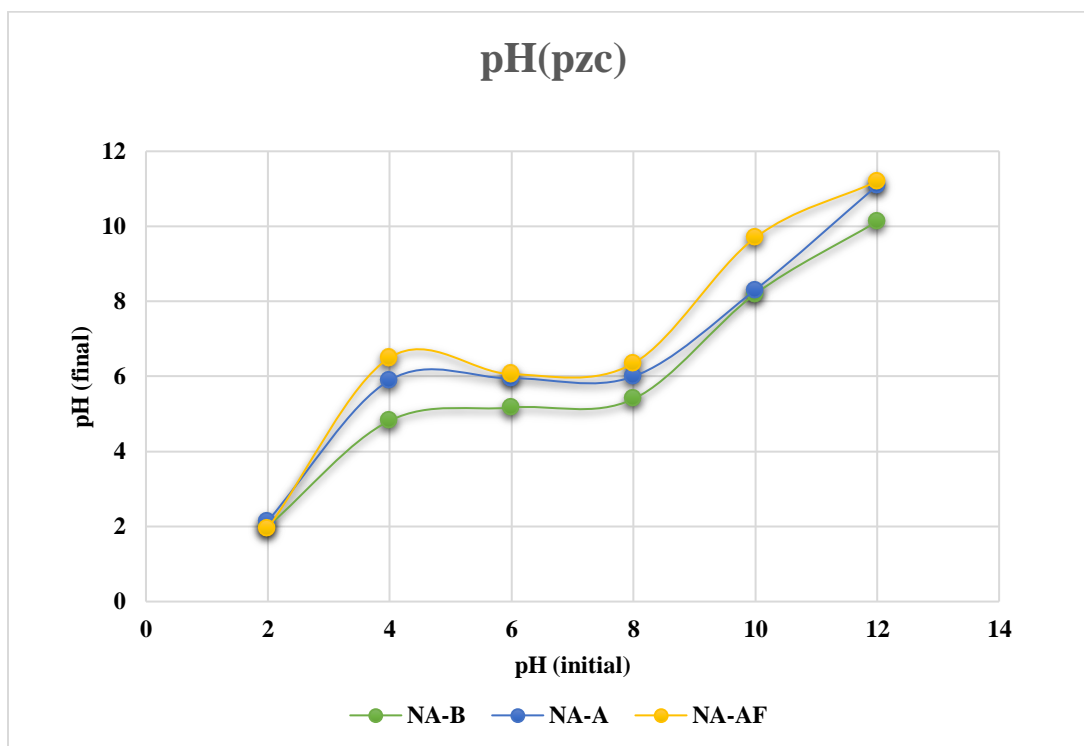
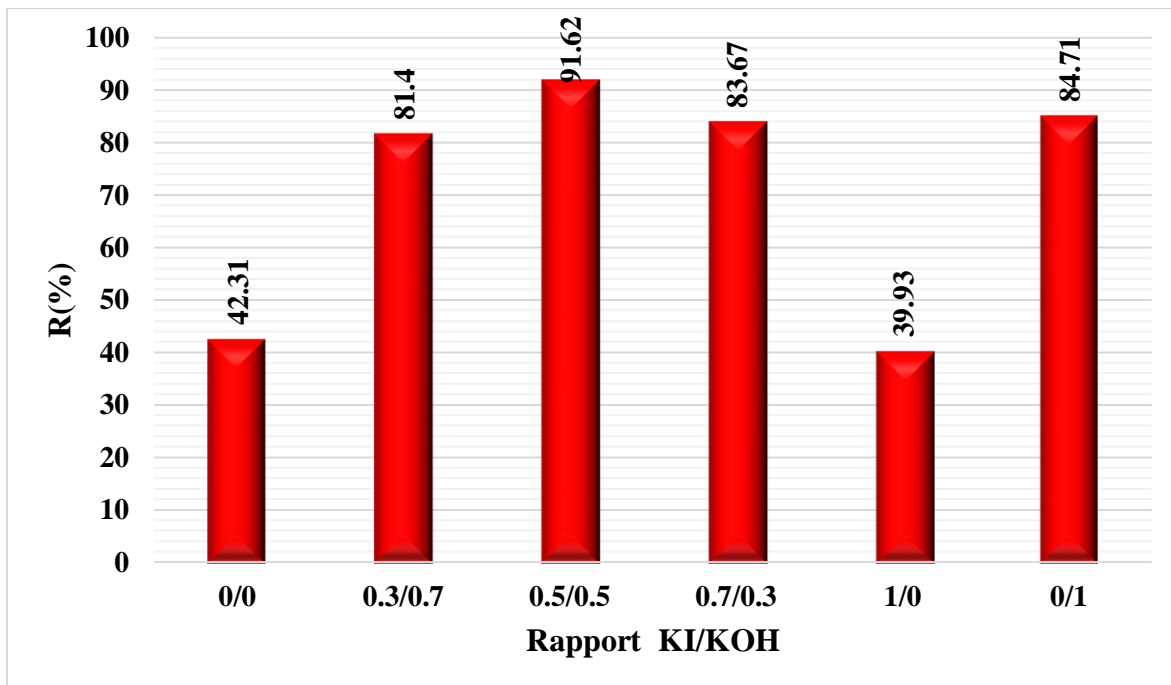


Figure IV.5: Détermination du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) pour NA-B, NA-A et NA-AF.

### **IV.3. Tests préliminaires d'évaluation de l'efficacité de l'activation et de la fonctionnalisation**

#### **IV.3.1. Effet du rapport d'activation (KI/KOH)**

Nous avons évalué l'efficacité des noyaux d'abricot pour l'élimination de la fuchsine basique (FB). Cette évaluation a été menée sur les noyaux à l'état naturel (NA-B) et après modification (NA-A) par une activation chimique composite utilisant différents rapports de KI/KOH (0/1, 0.3/0.7, 0.5/0.5, 0.7/0.3, 1/0). Après 90 minutes et dans des conditions opératoires identiques, la biomasse de noyaux d'abricot préparée avec un rapport KI/KOH de 0.5/0.5 a démontré la performance optimale (**Figure IV.6**). En conséquence, tous les tests ultérieurs ont été réalisés en utilisant ce rapport de 0.5/0.5. La biomasse de noyaux d'abricot ainsi activée chimiquement avec KI/KOH (0.5/0.5) a ensuite été fonctionnalisée avec de l'oxyde de magnésium (MgO) et du nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), des composés sélectionnés pour améliorer l'efficacité d'adsorption de la FB.



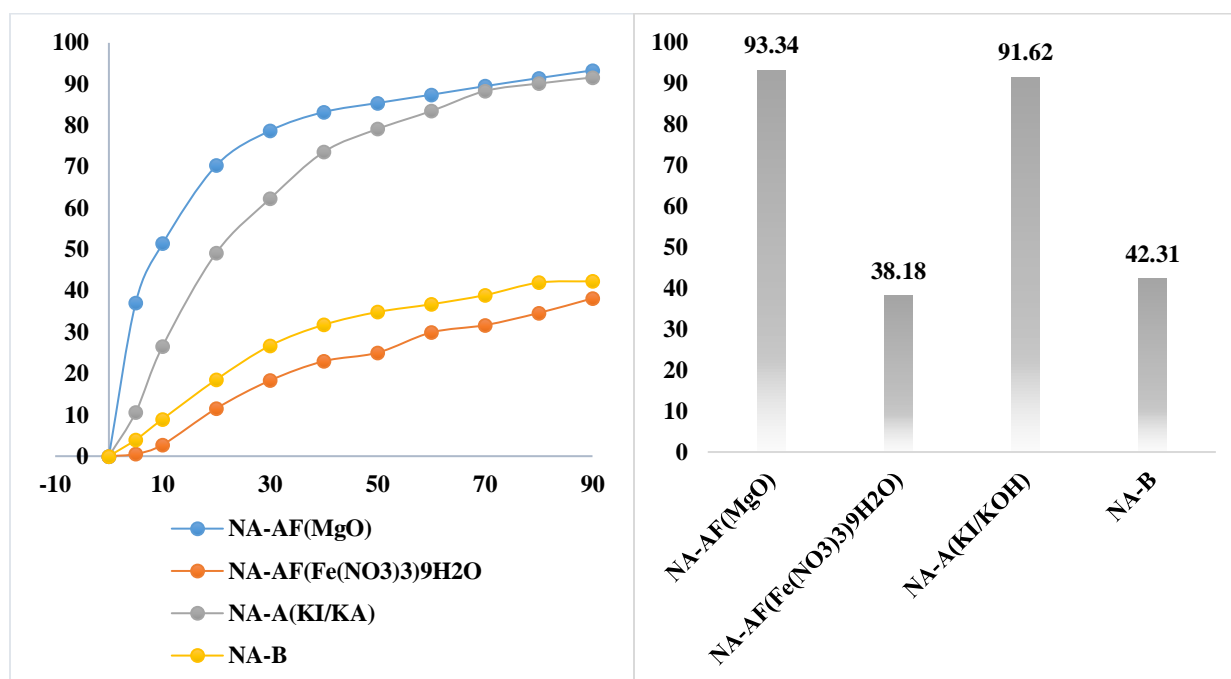
*Figure IV.6 : Effet du rapport d'activation composite (KI/KOH) sur l'adsorption de la fuchsine basique (conditions d'adsorption : 1 g/L de NA-A, concentration initiale de FB 20 mg/L, pH 6,6 et  $t = 90$  min).*

## Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés

### IV.3.2. Comparaison de l'efficacité de la fonctionnalisation par l'oxyde de magnésium (MgO) et le nitrate de fer $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Les résultats présentés à la **Figure IV.7** ont démontré que la fonctionnalisation de la biomasse de noyaux d'abricot activée par (KI/KOH) avec de l'oxyde de magnésium (MgO) améliore la performance d'adsorption de la fuchsine basique (FB). En revanche, la fonctionnalisation de la biomasse de noyaux d'abricot activée (KI/KOH) avec du nitrate de fer  $(Fe(NO_3)_3) \cdot 9H_2O$  n'a pas surpassé le rendement de la biomasse de noyaux d'abricot à son état brut, indiquant même un effet inhibiteur sur l'adsorption de la fuchsine basique. Cet effet pourrait être attribué à l'effet ionique de la valence +3 du fer ou à l'encombrement stérique du fer ferrique. Par conséquent, nous avons sélectionné la biomasse de noyaux d'abricot activée chimiquement avec (KI/KOH) et fonctionnalisée avec l'oxyde de magnésium (MgO) pour une caractérisation détaillée (**Chapitre III**) et pour l'optimisation de l'effet de plusieurs paramètres d'adsorption.

L'adsorption de la FB a été testée en utilisant à la fois la NA-A et la NA-AF afin d'observer les différences d'efficacité d'élimination.

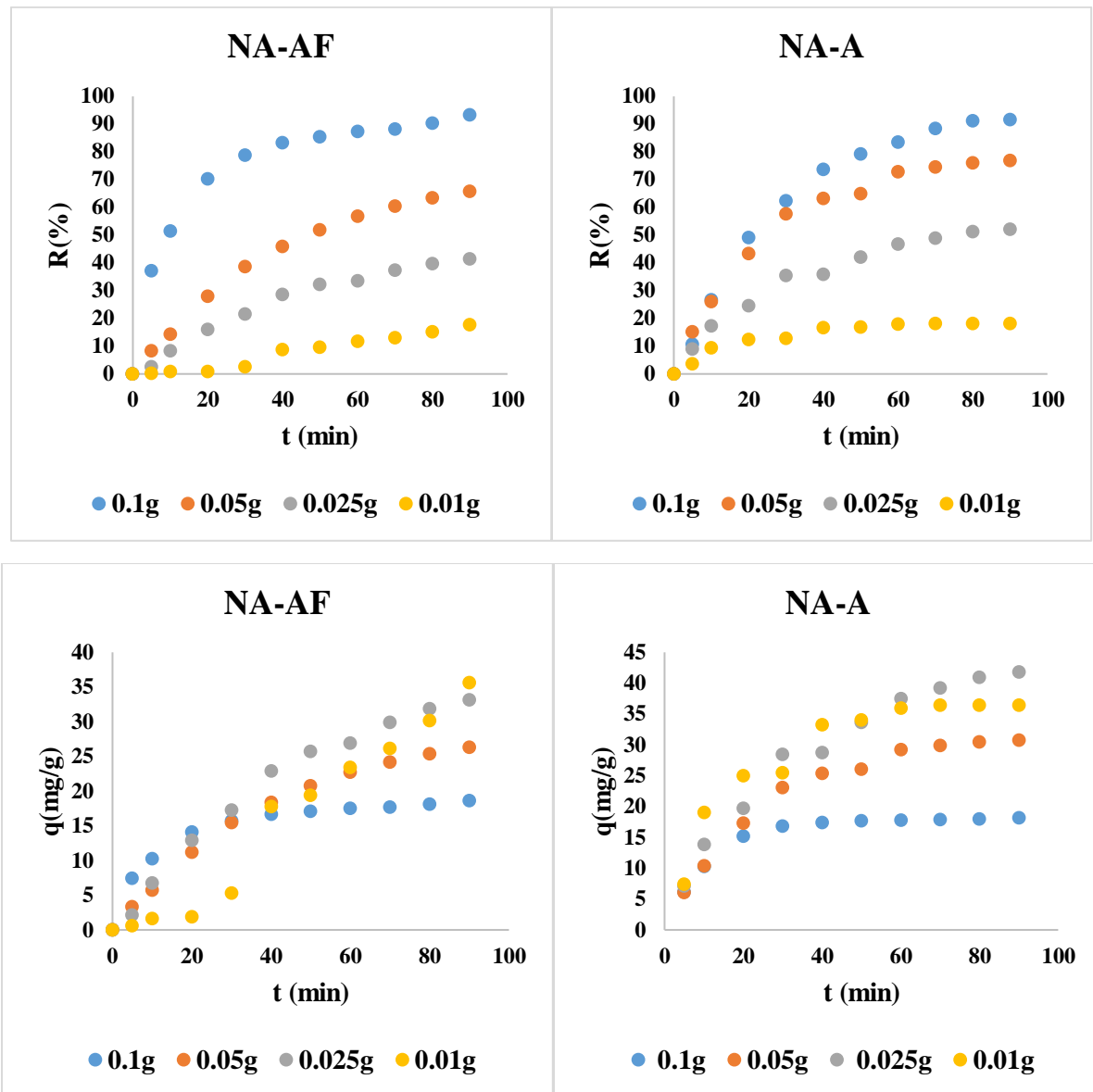


**Figure IV.7 :** Effet de la fonctionnalisation (MgO et  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) sur l'adsorption de la FB par la biomasse de noyaux d'abricot activée (NA-A) comparée à la biomasse brute (NA-B).

#### **IV.4. Influence des paramètres sur l'adsorption**

##### *IV.4.1. Effet de la masse de l'adsorbant*

La masse de l'adsorbant constitue un paramètre fondamental dans l'évaluation des conditions optimales pour atteindre la plus haute efficacité d'élimination de la fuchsine basique (FB). Généralement, la quantité de FB adsorbée augmente proportionnellement à la masse de l'adsorbant. Cette relation s'explique par le fait qu'une masse d'adsorbant plus importante offre une surface spécifique plus étendue, donc davantage de sites disponibles pour l'adsorption. Le rendement d'adsorption maximal a été observé avec une masse d'adsorbant de 0,1 g, atteignant 91,62 % pour la NA-A et 93,34 % pour la NA-AF. L'évolution de  $q_t$  (mg/g) indique que l'adsorption de la fuchsine basique sur la NA-A et la NA-AF suit un mode multicouche. On note cependant une différence significative dans la cinétique d'adsorption entre les deux matériaux pour une masse de 0,1 g : le NA-AF atteint un rendement de 80 % en 30 minutes, tandis que le NA-A nécessite 60 minutes pour obtenir le même résultat (**Figure IV.8**).



**Figure IV.8 :** Effet de la masse de l'adsorbant (NA-A et NA-AF) sur l'élimination de la FB (conditions d'adsorption : 0,1-1 g/L de NA-A ou NA-AF, concentration initiale de FB 20 mg/L, pH 6,6).

#### IV.4.2. Effet de la concentration initiale du colorant

La concentration initiale du colorant a une influence significative sur la performance et la capacité d'adsorption des adsorbants utilisés. La **Figure IV.9** illustre l'effet de différentes concentrations initiales de fuchsine basique (FB) (5, 10, 20, 50 et 100 mg/L) sur l'adsorption en mode batch pour les deux matériaux, NA-A et NA-AF. Les conditions expérimentales (pH de la

## Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés

solution, masse d'adsorbant de 0,1 g, vitesse d'agitation et température) sont restées constantes. L'adsorption du colorant FB par le matériau NA-AF a constamment démontré une performance et une capacité supérieures à celles du NA-A pour toutes les concentrations testées. Une meilleure rétention de la fuchsine basique a été observée aux plus faibles concentrations étudiées (5 mg/L et 10 mg/L). L'efficacité d'élimination de la FB a dépassé 90 % en 40 minutes pour le NA-AF et en 60 minutes pour le NA-A, respectivement, à une concentration initiale de 10 mg/L. Après 90 minutes, les rendements ont atteint 97,80 % pour le NA-AF et 95,39 % pour le NA-A à cette même concentration initiale.

Les efficacités maximales d'élimination du colorant FB à partir de solutions ayant une concentration initiale de 5 mg/L étaient de 98,68 % pour le NA-AF et de 97,28 % pour le NA-A en seulement 50 minutes.

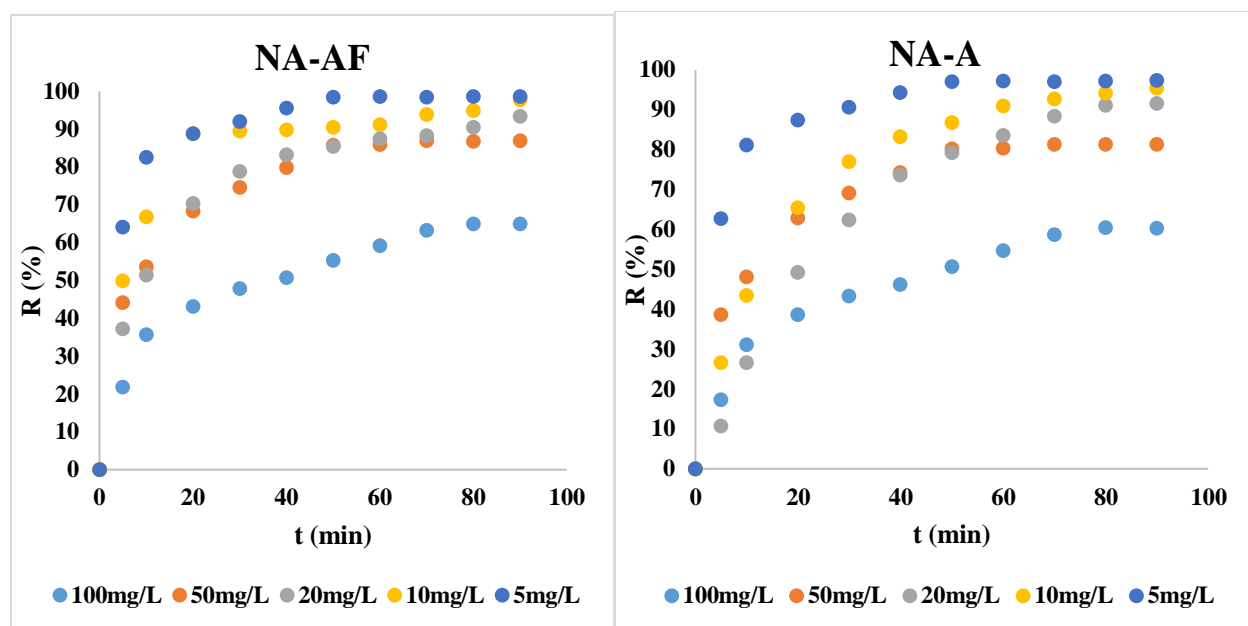


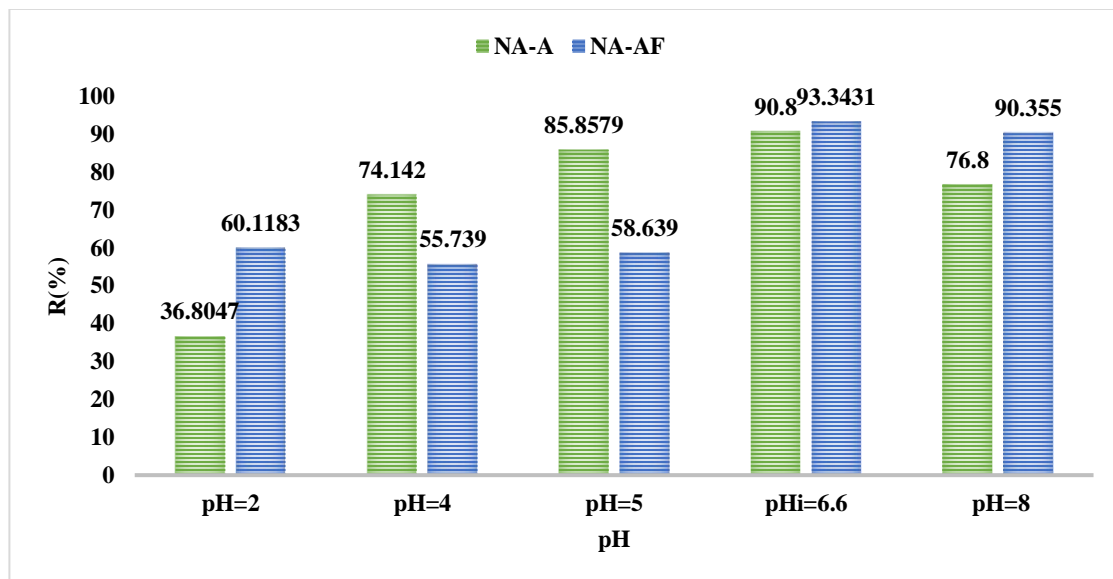
Figure IV.9 : Effet de la concentration initiale de la fuchsine basique sur l'adsorption par NA-A et NA-AF (conditions d'adsorption : 1 g/L de NA-A ou NA-AF, concentration initiale de FB de 5 à 100 mg/L, pH 6,6).

### IV.4.3. Effet du pH initial

Le pH initial de la solution influence significativement la charge de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation des colorants ou des éléments présents dans la solution. Les ions hydroxyle et hydrogène peuvent modifier la charge des espèces en solution, les déplaçant vers leur point de

#### Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés

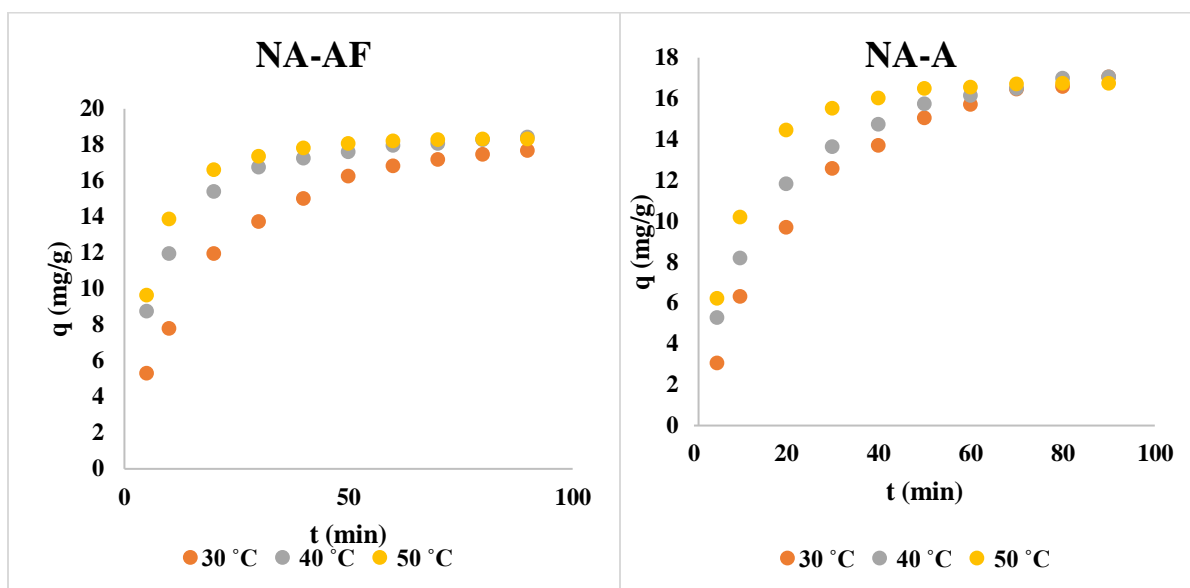
charge nulle, ce qui impacte la performance de l'adsorption [15,16]. Différents pH, allant de 2 à 8, ont été testés pour observer leurs effets. La masse de l'adsorbant (0,1 g), la température (22 °C) et la concentration initiale de fuchsine basique (FB) (20 mg/L) ont été maintenues constantes. Comme le montre la **Figure IV.10**, l'évolution de l'adsorption à différents pH a révélé que le pourcentage d'élimination et la quantité de fuchsine basique (FB) adsorbée sur le NA-A augmentaient proportionnellement avec l'augmentation du pH, en particulier jusqu'à pH 6.6. À pH 8, il y a eu une diminution à la fois du pourcentage d'élimination et de la quantité adsorbée, probablement en raison de la nature basique de la solution qui neutralise la charge de surface de l'adsorbant et occupe les sites fonctionnels chargés positivement qui attirent la fuchsine basique. En revanche, le comportement d'adsorption avec l'adsorbant NA-AF était notablement différent. Le pourcentage d'élimination et la quantité adsorbée étaient relativement similaires à pH 2, pH 4 et pH 5. Cela est probablement dû à la présence de magnésium à la surface de l'adsorbant fonctionnalisé, qui influence les forces ioniques affectant les mécanismes d'adsorption dans des solutions acides. Le pourcentage d'élimination et la quantité adsorbée ont de nouveau augmenté à pH 6,6 et pH 8. Cet effet du pH démontre les changements survenus à la surface de l'adsorbant après la fonctionnalisation avec de l'oxyde de magnésium.



**Figure IV. 10 :** Effet du pH initial de la solution sur l'élimination de la fuchsine basique par NA-A et NA-AF (conditions d'adsorption : 1 g/L de NA-A ou NA-AF, concentration initiale de FB 20 mg/L, pH = 2-8, t = 90 min).

#### **IV.4.4. Effet de la température**

L'effet de la température de la solution est un paramètre critique dans l'adsorption en batch. La **Figure IV.11** illustre l'adsorption de fuchsine basique (FB) sur les adsorbants NA-A et NA-AF à différentes températures (30, 40 et 50 °C). Les autres paramètres expérimentaux, tels que le pH de la solution, la masse d'adsorbant (0,1 g), la vitesse d'agitation et la concentration initiale, ont été maintenus constants. La quantité de FB adsorbée augmente de manière constante avec l'augmentation de la température. Des températures plus élevées améliorent la cinétique du processus d'adsorption, entraînant une plus grande adsorption. Cela indique que le processus d'adsorption global est de nature endothermique [17,18].



*Figure IV.11: Effet de la température sur l'adsorption de la fuchsine basique par NA-A et NA-AF (conditions d'adsorption : 1 g/L de NA-A ou NA-AF, concentration initiale de FB 20 mg/L, pH 6,6).*

#### **IV.5. Thermodynamique de l'adsorption**

La faisabilité et les caractéristiques du processus d'adsorption du colorant fuchsine basique (FB) sur les adsorbants NA-A et NA-AF ont été évaluées en utilisant des paramètres thermodynamiques : la variation d'énergie libre de Gibbs standard ( $\Delta G^\circ$  en kJ/mol), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$  en kJ/mol) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$  en kJ/mol·K). La variation d'énergie libre standard du processus d'adsorption a été calculée en utilisant l'équation de Van't Hoff [19].

*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

$$K_D = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{Eq IV.1})$$

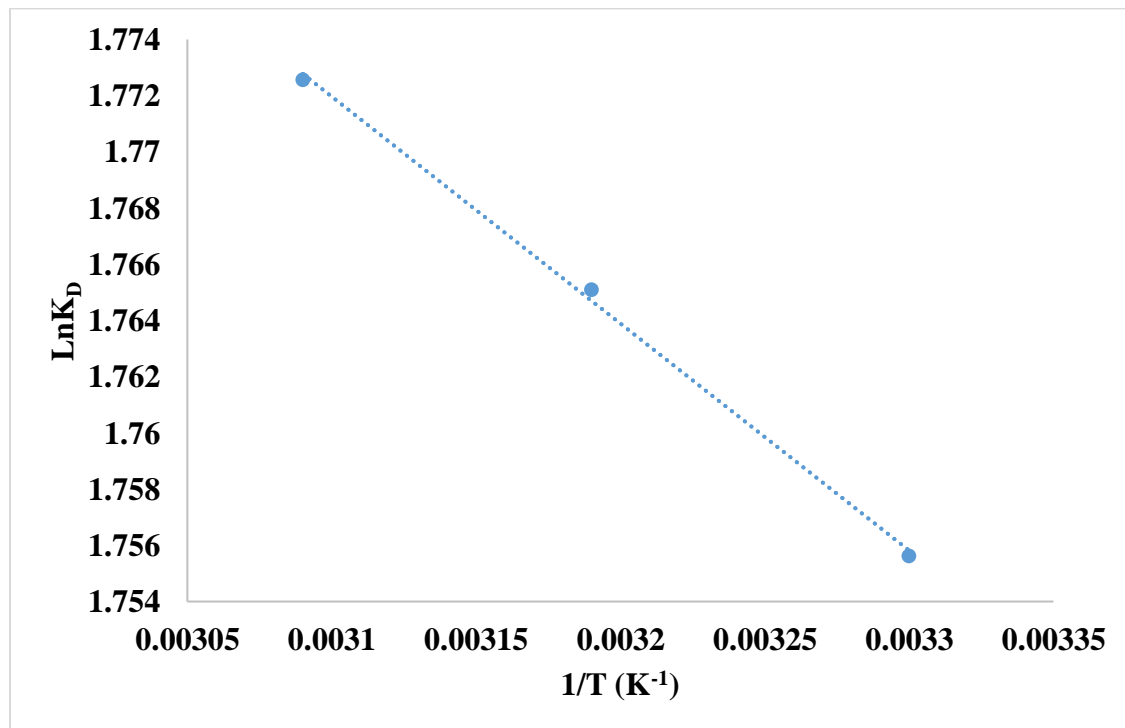
$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq IV.2})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq IV.3})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (\text{Eq IV.4})$$

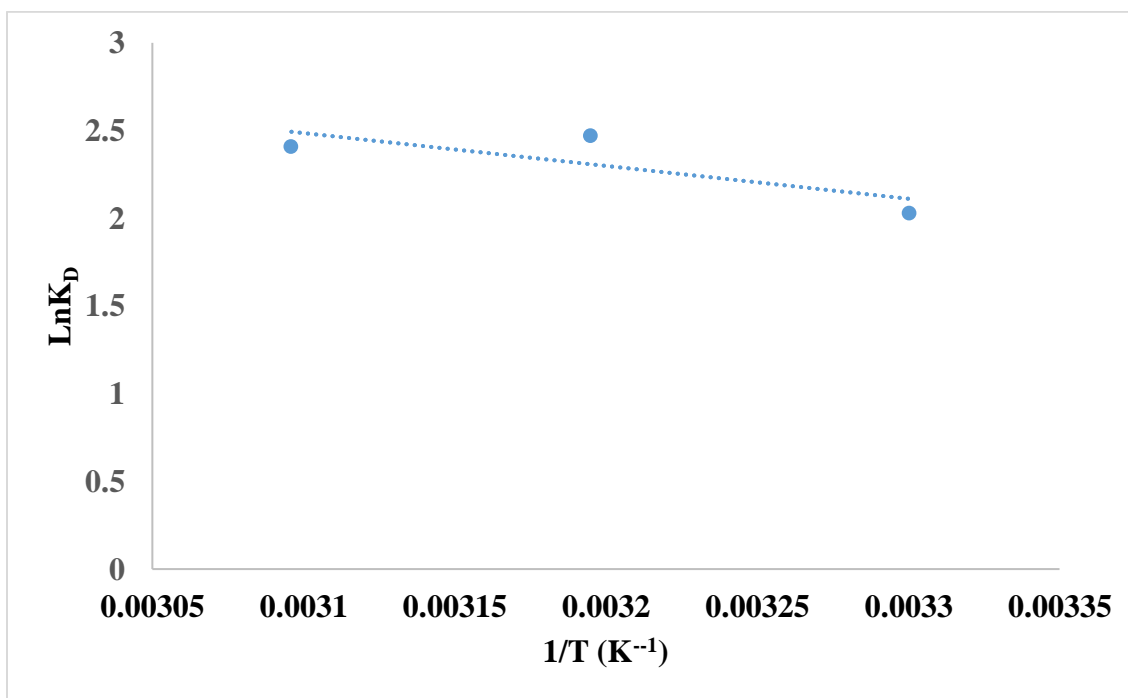
$K_D$  est le facteur de distribution, R (8,314 J/mol.K) est la constante universelle des gaz, T est la température en Kelvin.

$\Delta S^\circ$  (kJ/mol.K) et  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) sont respectivement calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphique de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  (**Figure IV.12 et Figure IV.13**).



*Figure IV.12 : Tracé de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  pour l'élimination du colorant FB sur NA-A.*

*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*



**Figure IV.13** : Tracé de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF.

Nous avons estimé les variations d'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et d'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) à partir de nos données expérimentales. La distinction entre la chimisorption et l'adsorption physique repose principalement sur l'ampleur de la variation d'enthalpie. En général, les liaisons plus faibles, soit inférieures à  $84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , caractérisent une adsorption physique. En revanche, les liaisons de chimisorption impliquent des énergies de liaison plus importantes, variant typiquement de  $84$  à  $420 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [20].

Nos résultats indiquent que  $\Delta G^\circ$  était négatif, signalant une adsorption spontanée et thermodynamiquement favorable. De plus, les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  confirment la nature endothermique du processus d'adsorption, ce qui signifie que de l'énergie est nécessaire pour qu'il se produise.

Il est intéressant de noter que la valeur de  $\Delta H^\circ$  pour NA-AF est plus élevée que celle pour NA-A. Malgré le caractère endothermique, cette différence suggère que NA-AF pourrait offrir un potentiel, une réactivité et des performances supérieurs [21,22].

*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

**Tableau IV.2 :** Paramètres thermodynamiques de NA-A et NA-AF.

Adsorbent	T(°K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)
NA-A	303	-4.422	0.689	0.0168
	313	-4.593		
	323	-4.760		
NA-AF	303	-5.116	25.576	0.101
	313	-6.434		
	323	- 7.135		

#### IV.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les études cinétiques sont utilisées pour décrire les mécanismes d'adsorption du colorant fuchsine basique (FB) sur les adsorbants NA-A et NA-AF en examinant la dynamique du transfert de masse et le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre en termes d'ordre des constantes de vitesse [4]. Les données expérimentales ont été simulées à l'aide des modèles de pseudo-premier ordre (PPO), de pseudo-second ordre (PSO) et de diffusion intraparticulaire (IPD). Le **Tableau IV.3** présente les paramètres d'ajustement ( $R^2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{int}$  et  $q_{e,cal}$ ) pour l'adsorption du FB par NA-A et NA-AF. La dynamique d'adsorption du colorant FB sur NA-A et NA-AF présente un meilleur accord avec le modèle de second ordre qu'avec les modèles de premier ordre et de diffusion intraparticulaire. Les valeurs de  $R^2$  pour le modèle de second ordre ont systématiquement dépassé 0,930 dans toutes les expériences pour NA-A et NA-AF. Cependant, les valeurs de  $R^2$  obtenues à partir du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire variaient de 0,521 à 0,871 pour NA-A et de 0,518 à 0,847 pour NA-AF. L'approche du modèle cinétique de pseudo-second ordre suggère que l'adsorption du colorant FB sur les adsorbants NA-A et NA-AF était régie par la chimisorption, impliquant des forces de valence à travers le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbât [5]. Pour une évaluation complète du processus d'adsorption du colorant FB, le modèle de diffusion intraparticulaire a été étudié à différentes concentrations initiales. Les **Figures IV.14-27** illustrent le modèle de diffusion intraparticulaire, montrant  $q_t$  tracé en fon observées dans diverses expériences de concentration. Ces étapes régissent l'adsorption de FB sur NA-A et NA-AF : la première étape implique le transfert de masse externe entre le matériau adsorbant et le colorant FB, suivie de la diffusion des molécules adsorbées dans les particules d'adsorbant. La dernière étape se produit lorsque l'adsorption atteint l'équilibre.

Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés

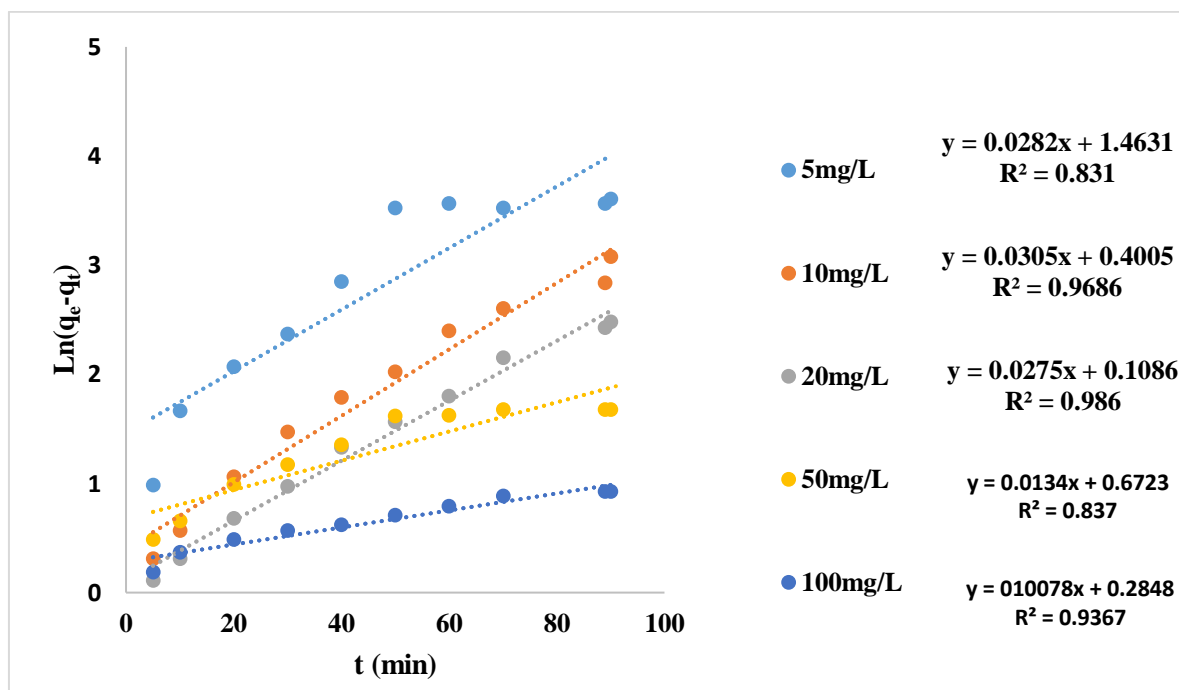


Figure IV.14 : Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du colorant FB sur NA-A (0.1 g, pH 6.6, 21 °C).

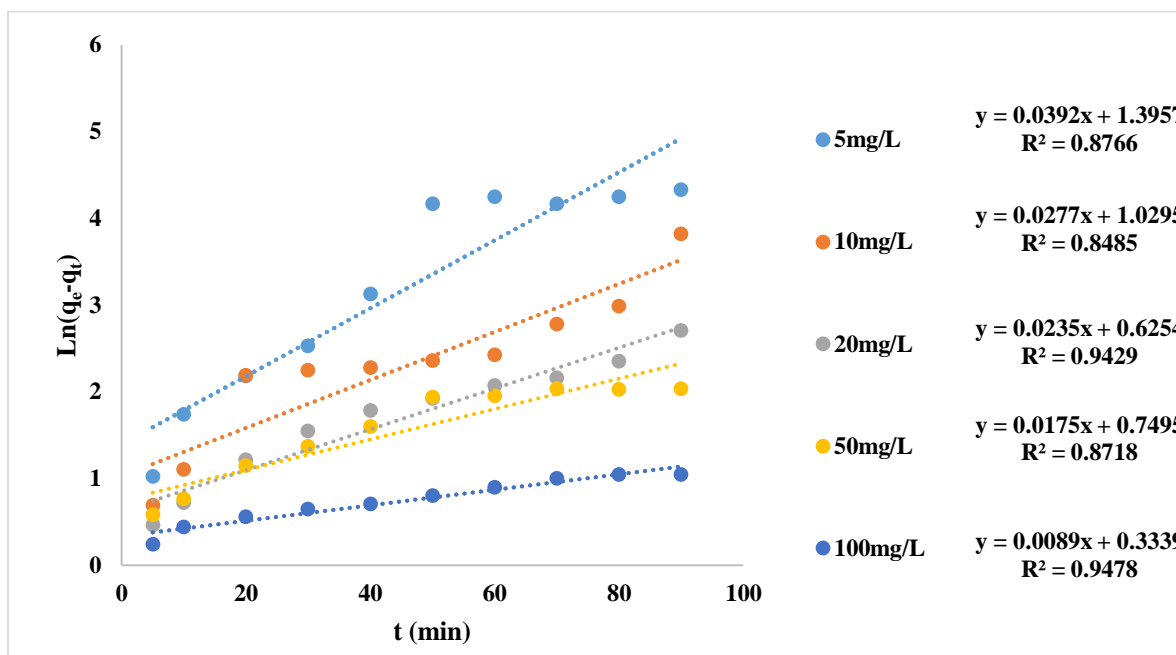


Figure IV.15 : Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF (0.1 g, pH 6.6, 21 °C).

Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés

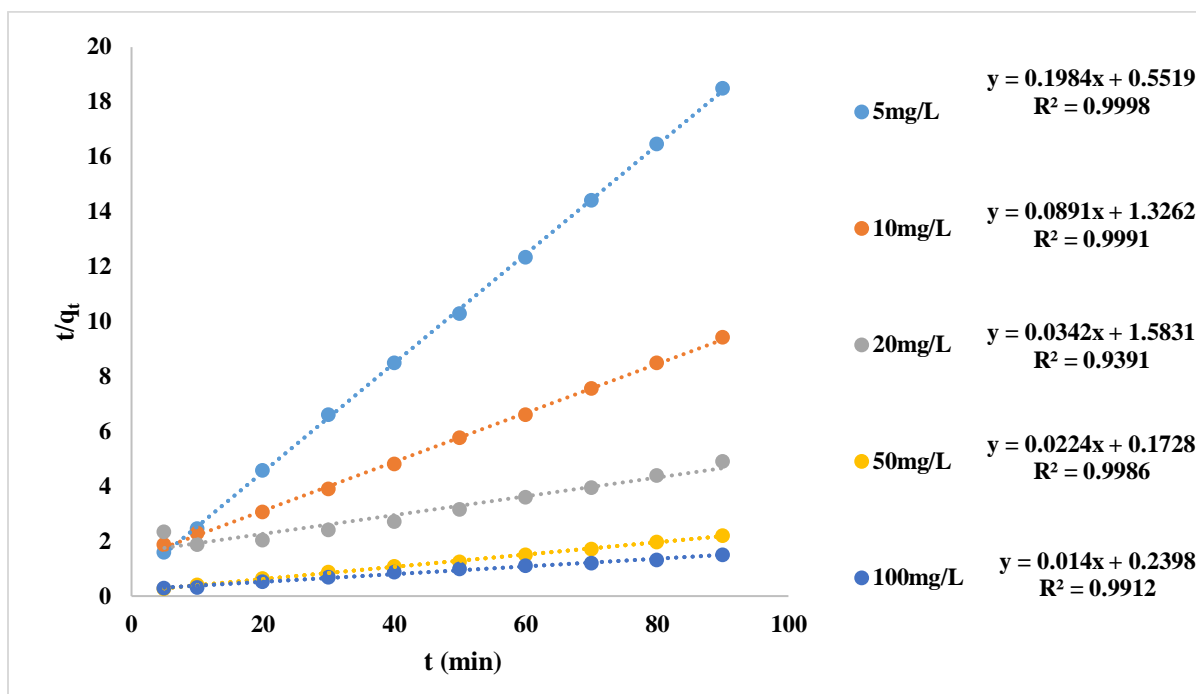


Figure IV.16 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'élimination du colorant FB sur NA-A (0.1 g, pH 6.6, 21 °C).

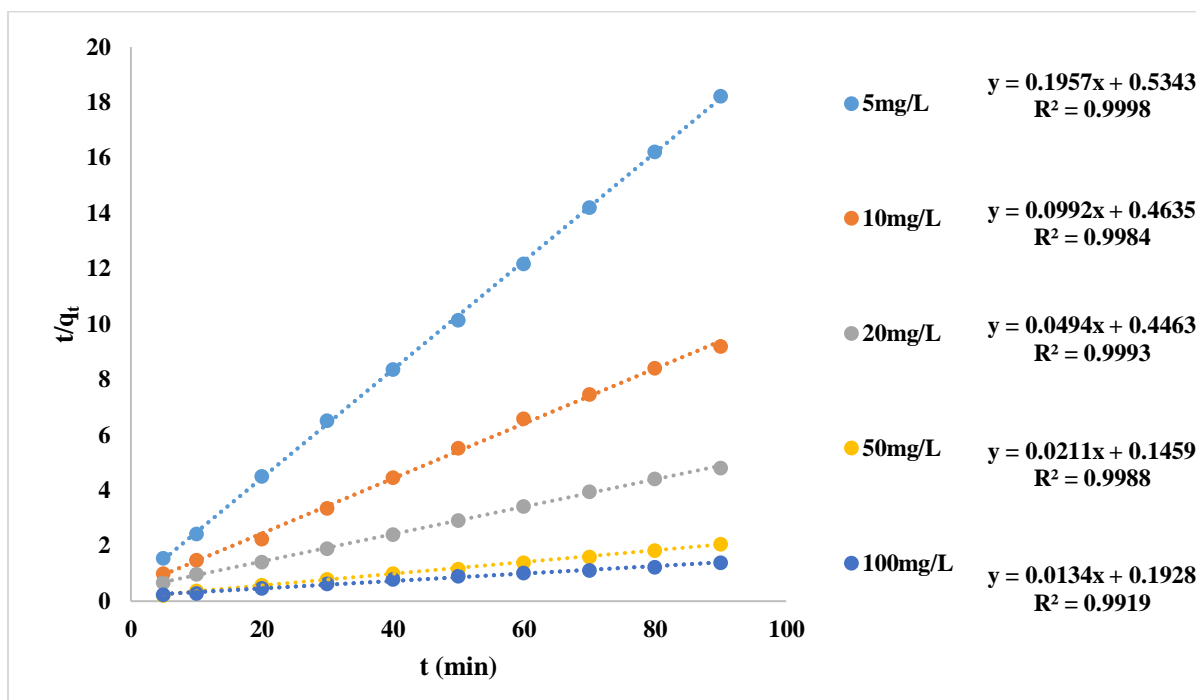


Figure IV.17 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF (0.1 g, pH 6.6, 21 °C).

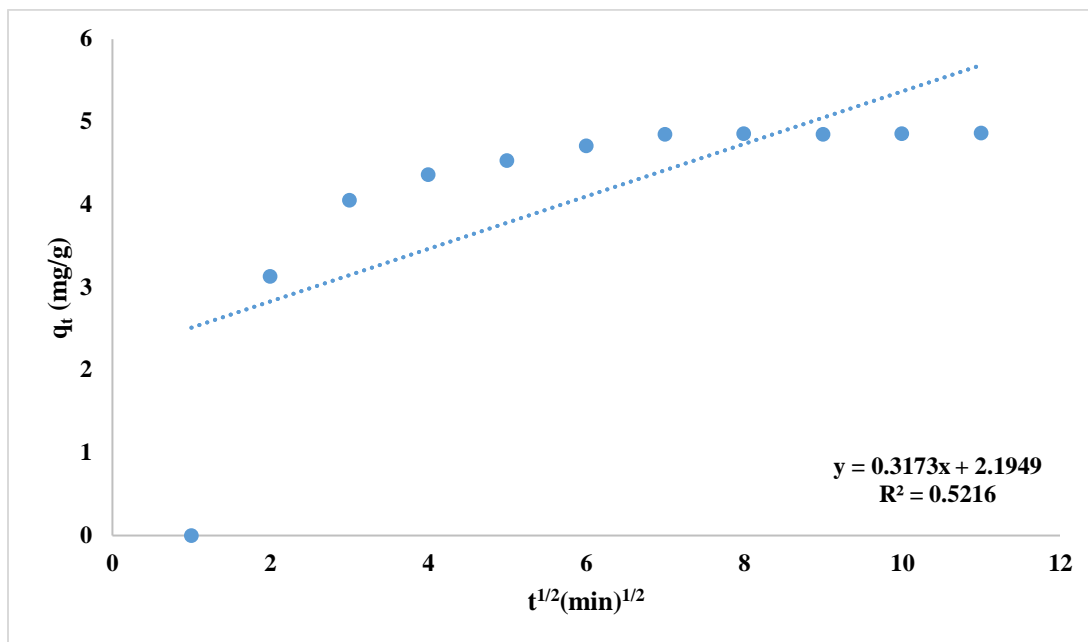


Figure IV.18 : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-A ( $C_{FB} = 5$  mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).

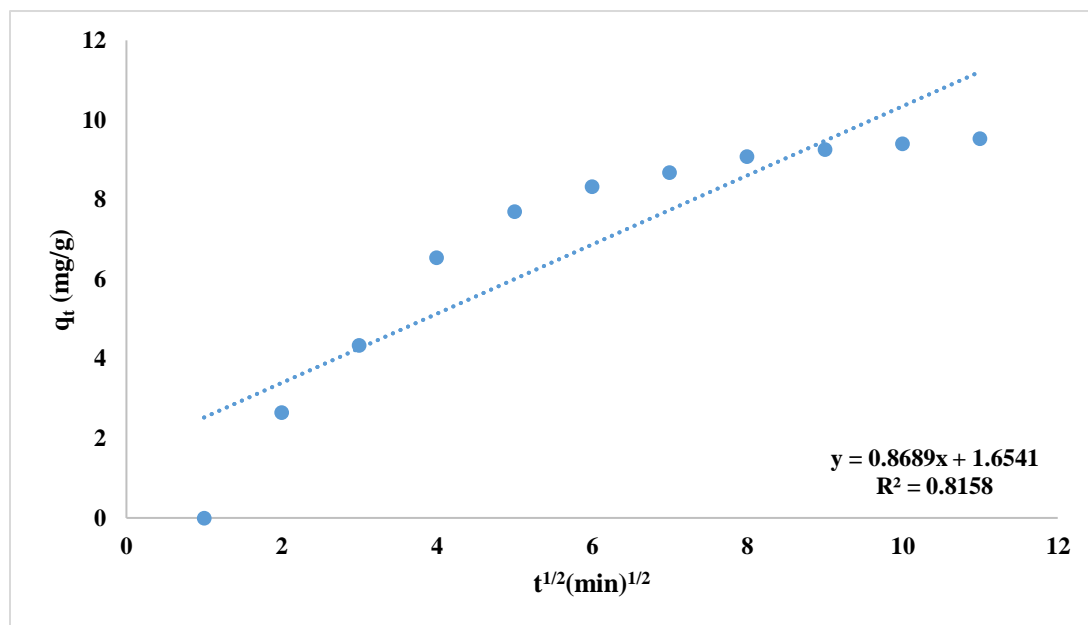


Figure IV.19 : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-A ( $C_{FB} = 10\text{mg/L}$ , 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).

Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés

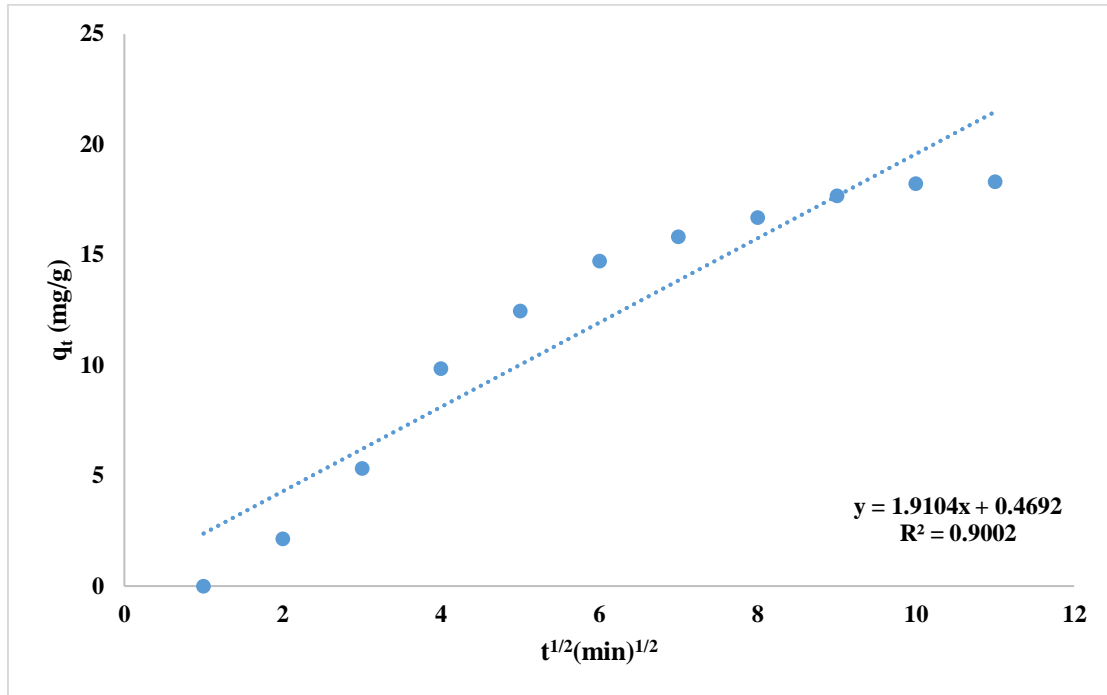


Figure IV.20 : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-A ( $C_{FB} = 20$  mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).

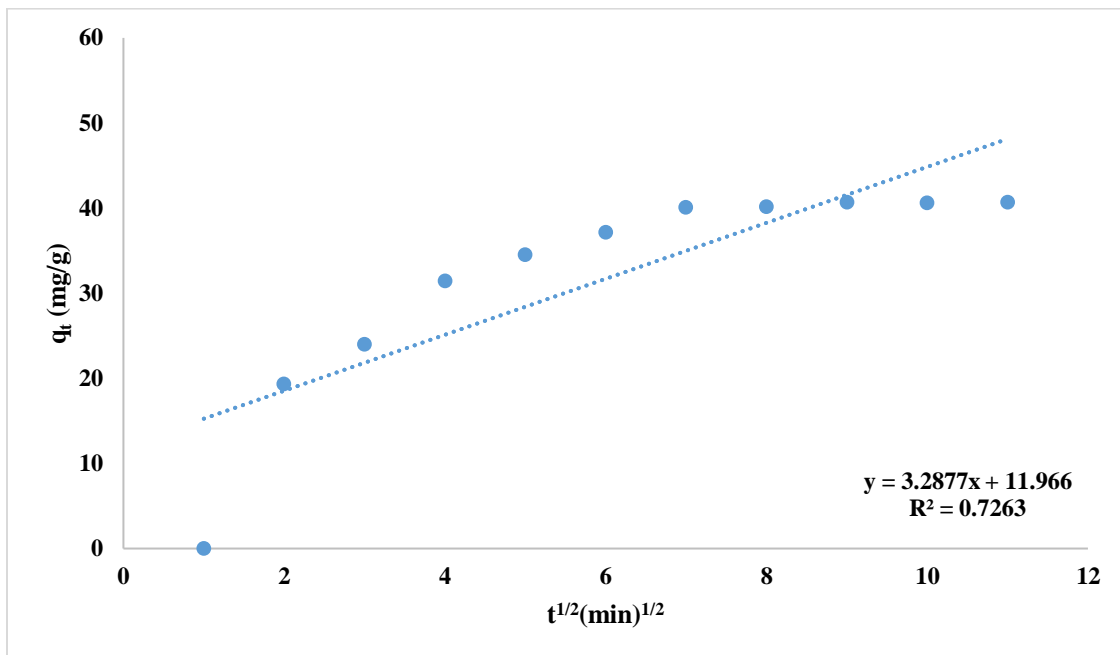
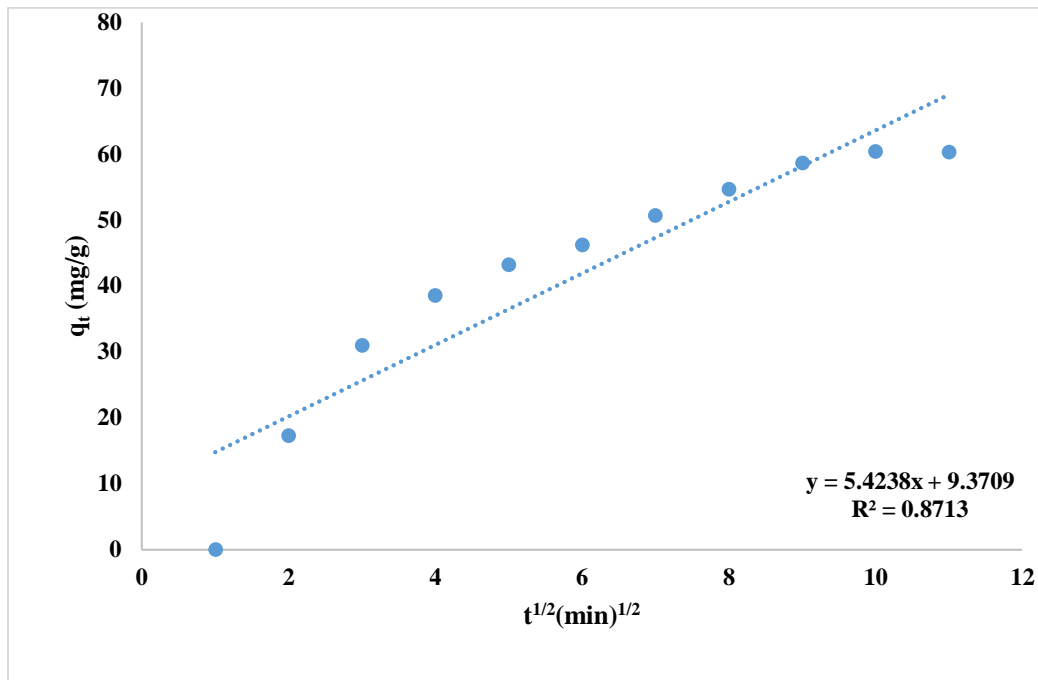
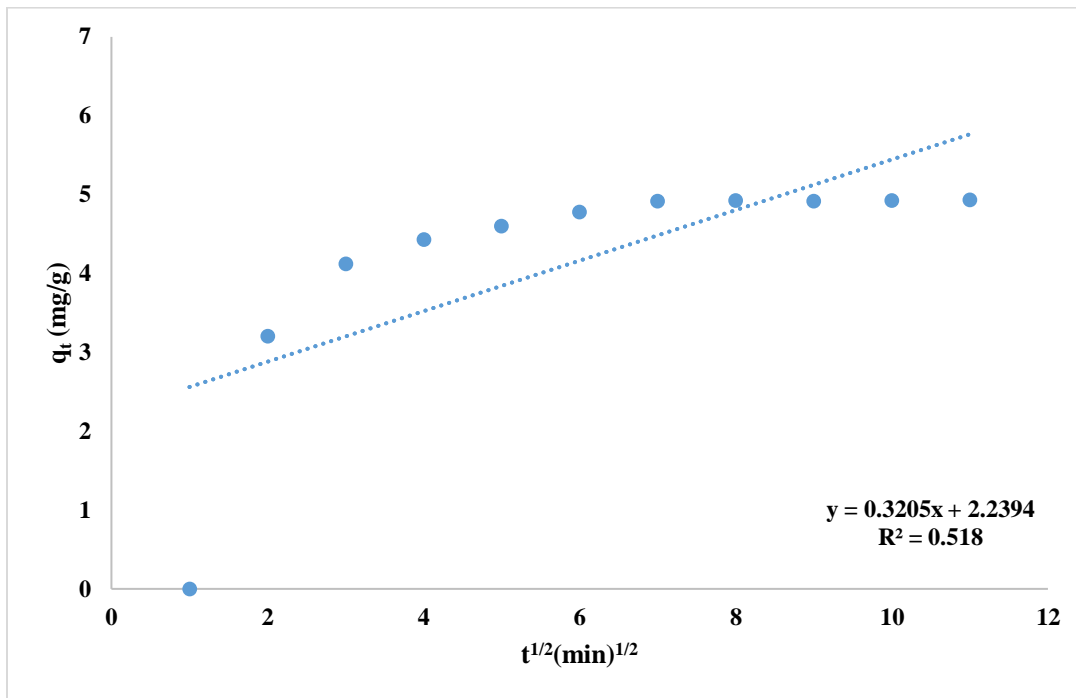


Figure IV.21 : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-A ( $C_{FB} = 50$  mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).

*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

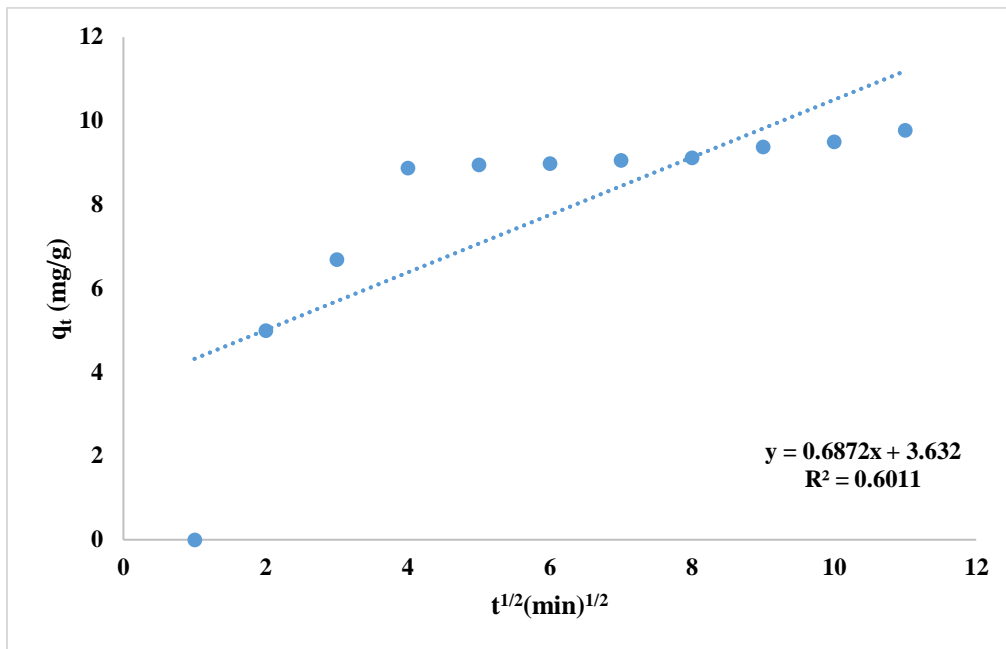


*Figure IV. 22 : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-A ( $C_{FB} = 100$  mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).*

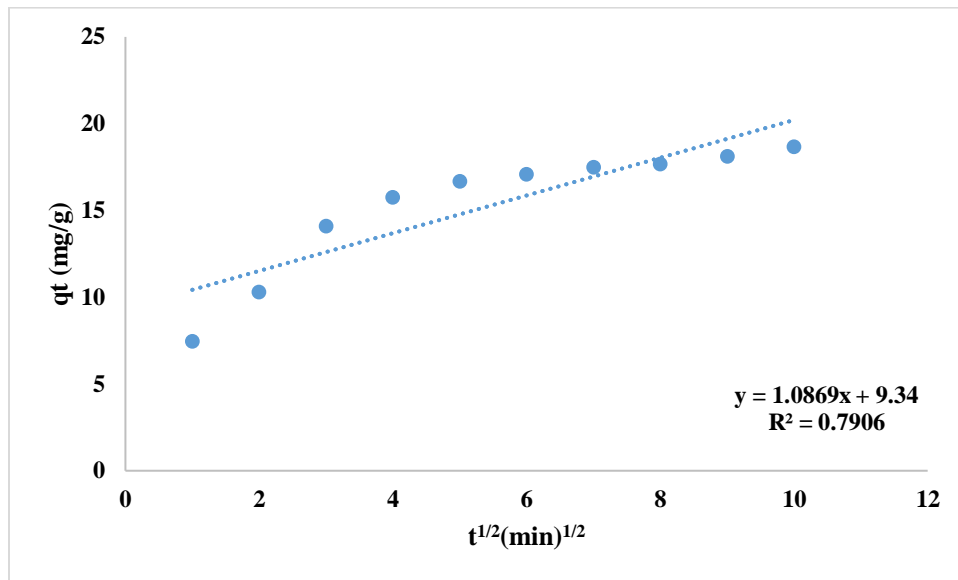


*Figure IV.23 : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF ( $C_{FB} = 5$  mg/L, 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).*

**Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés**



**Figure IV.24 :** Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF ( $C_{FB} = 10 \text{ mg/L}$ , 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).



**Figure IV.25 :** Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF ( $C_{FB} = 20 \text{ mg/L}$ , 0.1 g, pH 6.6, 21 °C).

Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés

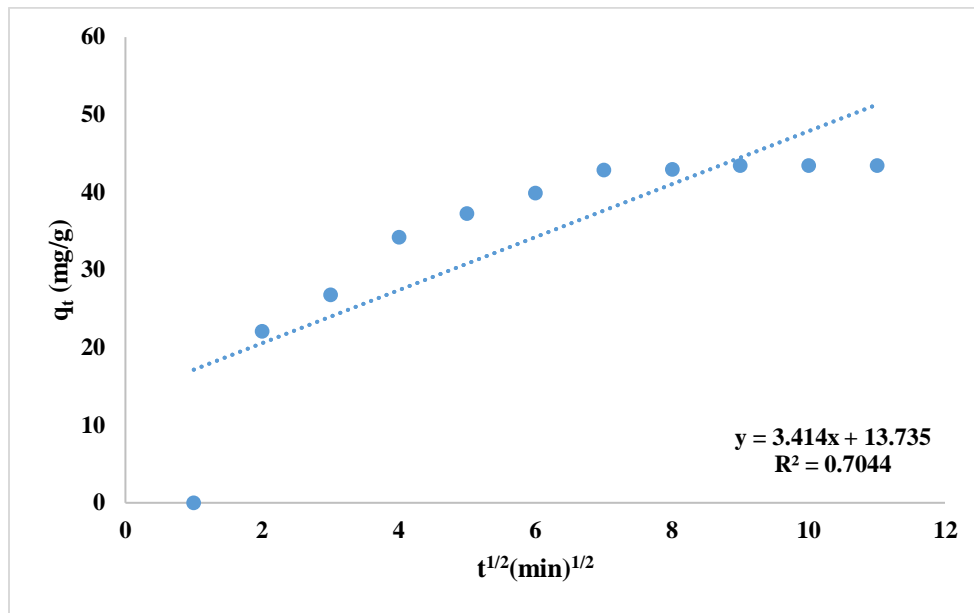


Figure IV.26 : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF ( $C_{FB} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $0.1 \text{ g}$ ,  $\text{pH } 6.6$ ,  $21 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

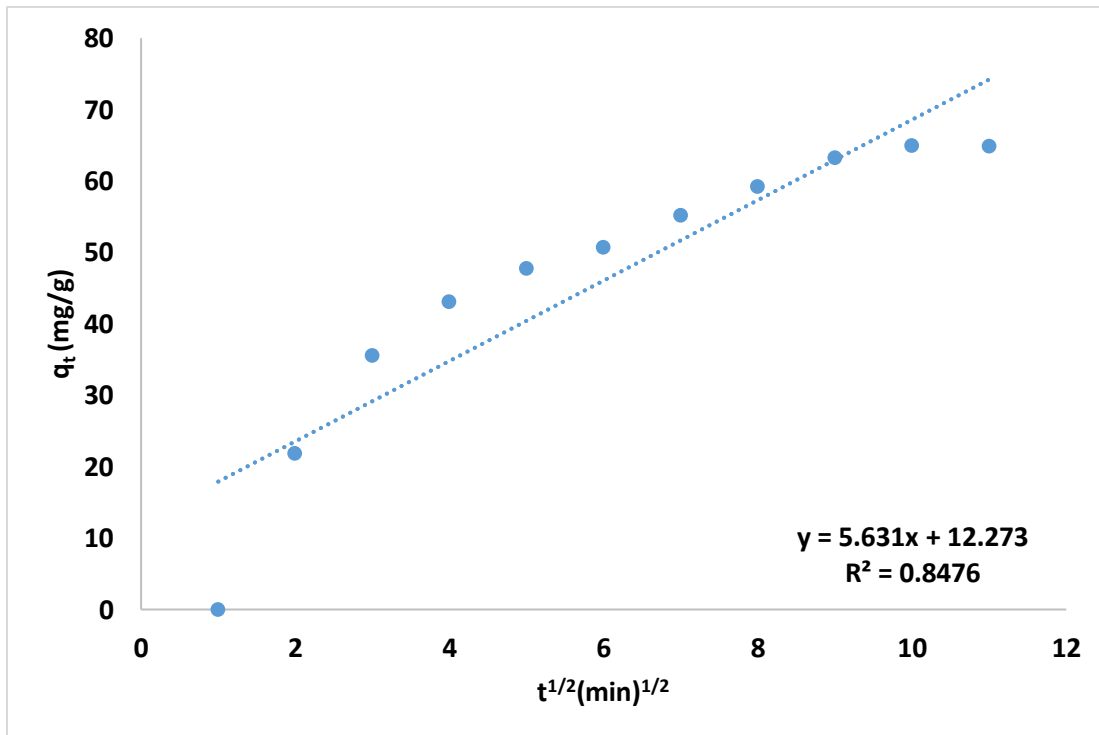


Figure IV.27 : Tracé de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du colorant FB sur NA-AF ( $C_{FB} = 100 \text{ mg/L}$ ,  $0.1 \text{ g}$ ,  $\text{pH } 6.6$ ,  $21 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

**Tableau IV.3 : Paramètres des modèles cinétiques pour l'adsorption de FB sur NA-A et NA-AF.**

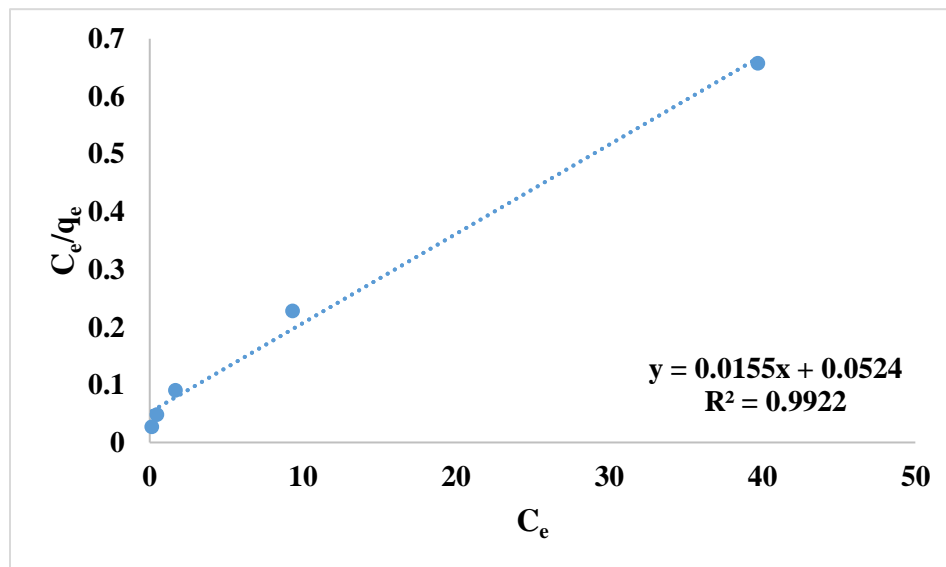
Modèle	PPO				PSO			IPD		
Paramètres C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> ×10 <sup>-4</sup> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>	k <sub>int</sub> (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	
<b>NA-A</b>	5	4.86	3.98	0.03	0.830	5.05	710	0.999	0.32	0.521
	10	9.54	0.97	0.03	0.980	11.24	50	0.999	0.87	0.815
	20	18.36	0.29	0.03	0.986	29.41	7.3	0.939	1.91	0.900
	50	40.68	1.77	0.01	0.857	45.45	28	0.998	3.29	0.726
	100	60.31	0.75	0.01	0.944	71.43	8.2	0.991	5.42	0.871
<b>NA-AF</b>	5	4.93	3.72	0.04	0.876	5.13	712	0.999	0.32	0.518
	10	9.78	2.80	0.03	0.848	10.10	211.6	0.998	0.69	0.601
	20	18.67	1.16	0.23	0.954	20.41	53	0.999	1.09	0.790
	50	43.46	2.04	0.02	0.871	47.62	30	0.998	3.41	0.704
	100	64.87	0.91	0.01	0.947	76.92	8.8	0.991	5.63	0.847

#### IV.7. Isothermes d'adsorption

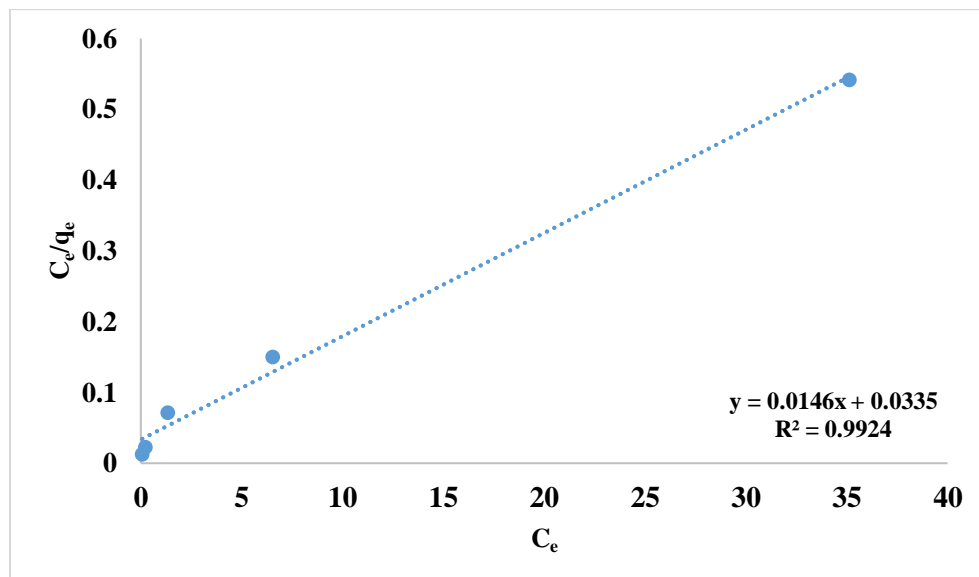
Les isothermes d'adsorption modélisent la relation entre la concentration de l'adsorbat et son degré d'adsorption sur la surface de l'adsorbant à une température constante [6]. Les modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin sont utilisés pour décrire les données d'adsorption à l'équilibre du colorant fuchsine basique (FB), comme présenté dans le **Tableau IV.5**. Les valeurs de R<sup>2</sup> obtenues à partir des modèles d'adsorption indiquent que les trois isothermes fournissent un bon ajustement pour l'adsorption du colorant FB sur les matériaux adsorbants NA-A et NA-AF. Le modèle de Langmuir s'est avéré plus compatible avec l'adsorption du colorant FB par rapport aux modèles de Freundlich et Temkin. Les capacités maximales d'adsorption des adsorbants **NA-AF** et **NA-A** pour le colorant FB étaient respectivement de 71,43 mg/g et 66,67 mg/g. La valeur de K<sub>L</sub> de l'adsorbant NA-A était plus élevée que celle de NA-AF, ce qui suggère

*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

que NA-A pourrait nécessiter une énergie d'adsorption plus élevée, indiquant des forces dynamiques plus fortes influençant le mécanisme d'adsorption (**Figures IV.28-33**).



*Figure IV.28 : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-A par l'isotherme de Langmuir (0,1 g, pH 6,6, 21 °C).*



*Figure IV.29 : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-AF par l'isotherme de Langmuir (0,1g, pH 6,6, 21°C).*

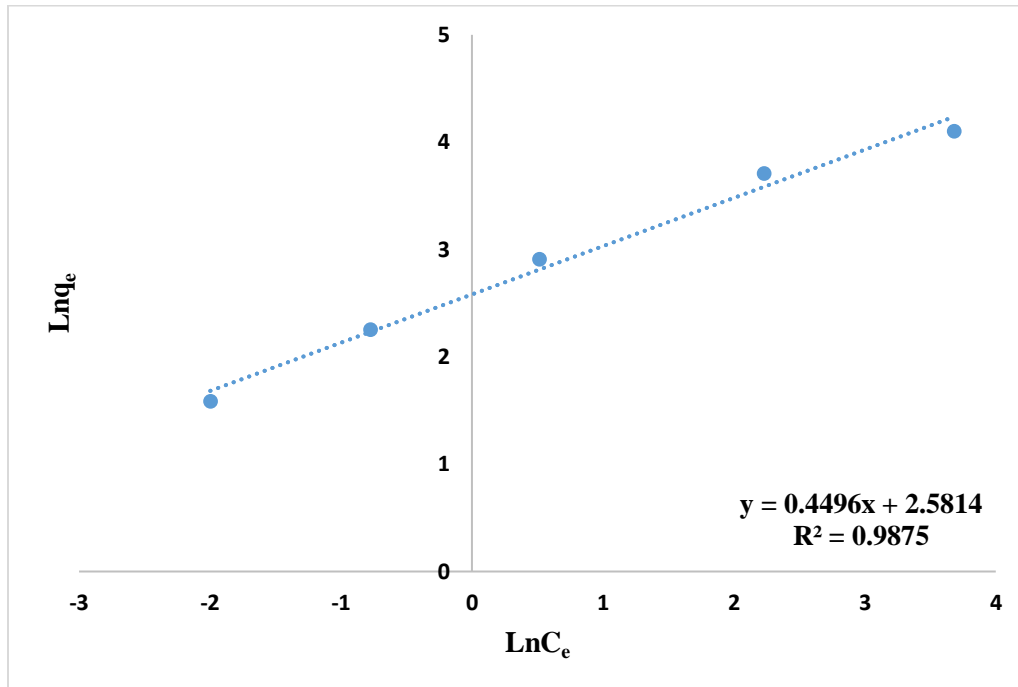


Figure IV.30 : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-A par l'isotherme de Freundlich (0,1g, pH 6,6, 21°C).

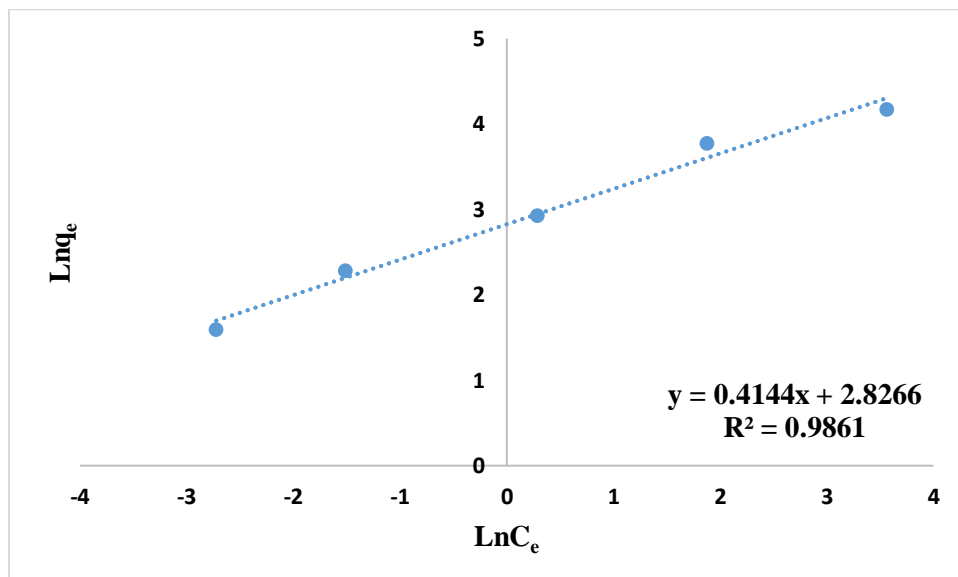
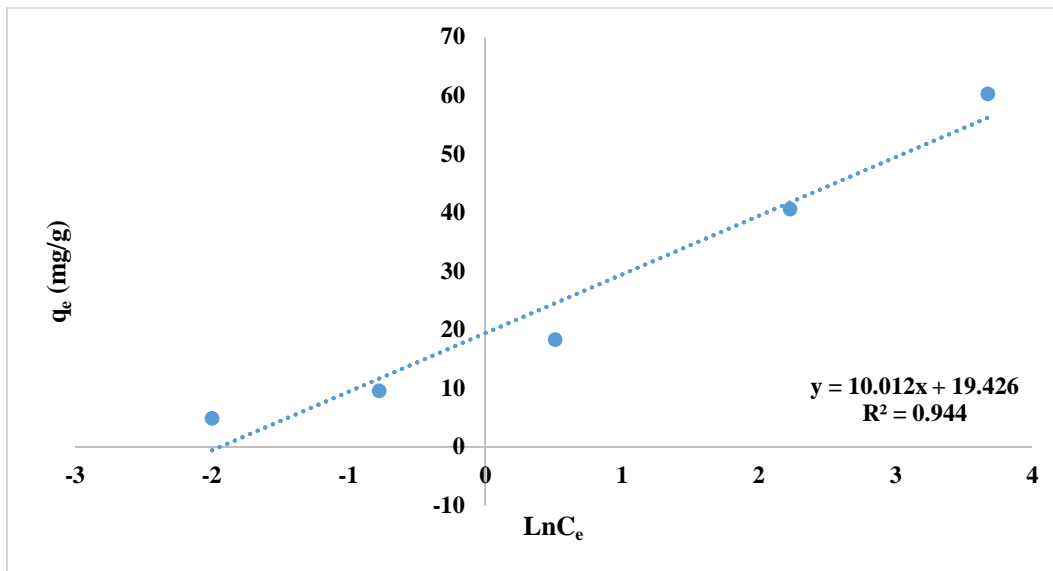
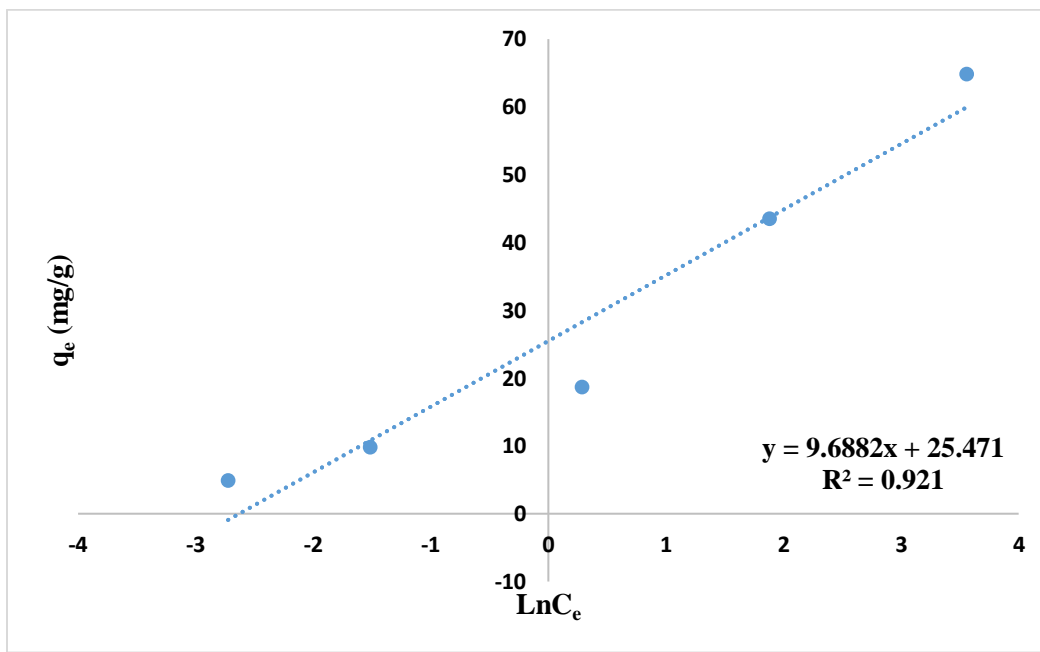


Figure IV.31 : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-AF par l'isotherme de Freundlich (0,1g, pH 6,6, 21 °C).

*Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*



*Figure IV.32 : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-A par l'isotherme de Temkin (0,1g, pH 6,6, 21 °C).*



*Figure IV.33 : Modélisation de l'adsorption du colorant FB sur NA-AF par l'isotherme de Temkin (0,1g, pH 6,6, 21 °C).*

**Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés**

**Tableau IV.4 :** Paramètres des modèles isothermes pour l'élimination du FB sur NA-A et NA-AF.

<b>Adsorbants</b>	<b>NA-A</b>	<b>NA-AF</b>
<b><i>Isotherme Langmuir</i></b>		
$q_{\max}$ (mg/g)	66.67	71.43
$K_L$ (L/g)	3.46	2.36
$R^2$	0.992	0.992
<b><i>Isotherme Freundlich</i></b>		
$K_f$	7.02	7.68
$n$	0.45	0.41
$R^2$	0.987	0.986
<b><i>Isotherme Temkin</i></b>		
$B_T$	10.01	9.69
$K_T$	6.96	13.87
$R^2$	0.944	0.921

#### IV.8. Comparaison avec d'autres adsorbants

La quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ , mg/g) de FB par NA-A et NA-AF a été comparée à celle d'autres adsorbants rapportés dans la littérature, et les résultats sont présentés dans le Tableau IV.5. Les capacités maximales d'adsorption en monocouche de ces différents adsorbants y sont également indiquées. Cette étude comparative révèle que l'efficacité de l'adsorbant que nous avons étudié peut-être considérée comme une alternative intéressante aux adsorbants couramment utilisés. Notre matériau se distingue par son abondance, ce qui en fait une option attrayante pour diverses applications industrielles et environnementales. Sa préparation est également économique, car elle utilise des produits largement disponibles tels que MgO, KI et KOH. De plus, ce matériau a démontré une efficacité remarquable dans l'adsorption d'un polluant triphénylméthane récalcitrant et hautement toxique : la fuchsine basique. Il atteint des résultats significatifs dans un temps d'équilibre modéré et tout à fait acceptable de 90 minutes. Fonctionnant efficacement dans des conditions douces de pH et de température, il constitue une solution durable et respectueuse de l'environnement pour le traitement de ces contaminants.

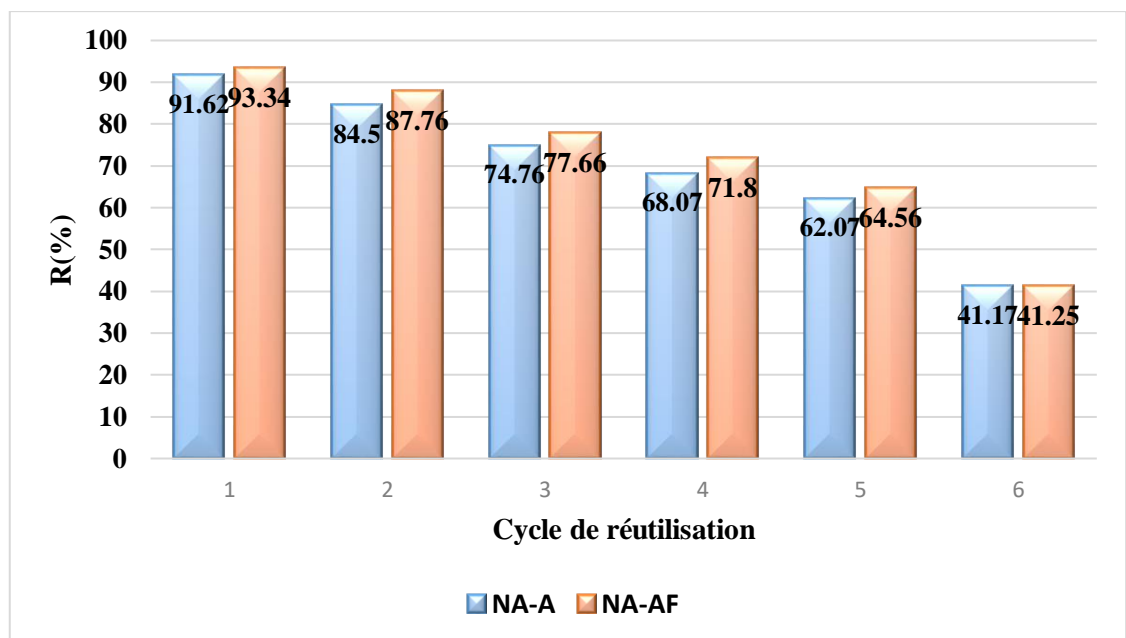
**Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés**

**Tableau IV.5 : Comparaison de la capacité d'adsorption du colorant FB (mg/g) par différents adsorbants.**

<b>Adsorbents</b>	<b>Colorants</b>	<b>q<sub>max</sub>(mg/g)</b>	<b>Refs</b>
Os de poulet	FB	112.79	[22]
Magnétique NaY zéolite	FB	2.026	[23]
Composite kaolin-chitosane	FB	7.11	[24]
Xanthane et ferrite de cobalt-lignine (XG/CFLO)	FB	36.23	[25]
Nano-dioxyde de titane/ nanotubes de carbone multiparois (TiO <sub>2</sub> /MWCNTs)	FB	32.05	[26]
Gomme polyvinylpyrrolidone/silice (Gomme-PVP/SiO <sub>2</sub> )	FB	16.33	[27]
Gomme-polyvinylpyrrolidone/silice (Gomme-PVP/SiO <sub>2</sub> magnétique)	FB	91.49	[27]
Résine échangeuse de cations	FB	113.7	[28]
Magnétique nanocomposite MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / diatomite	FB	274.73	[21]
Cellulose modifiée par l'anhydride maléique	FB	31.92	[29]
NA-A	FB	66.66	Ce travail
NA-AF	FB	71.42	Ce travail

#### **IV.9. Cycles de réutilisation des adsorbants**

Les matériaux NA-A et NA-AF ont été réutilisés pendant plusieurs cycles pour évaluer la réutilisabilité de ces adsorbants. Après chaque cycle, les adsorbants ont été séchés pendant 4 heures à 105 °C, puis réutilisés pour les cycles d'adsorption suivants jusqu'à ce que l'efficacité d'élimination de la fuchsine basique (FB) diminue à moins de 50 %. L'adsorbant NA-AF a constamment montré une efficacité supérieure à celle de l'adsorbant NA-A jusqu'au sixième cycle, où les deux ont atteint un pourcentage d'élimination du colorant FB similaire : 41,17 % pour NA-A et 41,25 % pour NA-AF. Cette similarité peut être attribuée à la surface étant recouverte par plusieurs couches de colorant, ce qui réduit l'effet ionique du magnésium imprégné. La différence de performance en adsorption confirme que l'amélioration du matériau avec de l'oxyde de magnésium rend l'adsorbant plus efficace lors des cinq premiers cycles de réutilisation sans nécessiter de conditions de régénération rigoureuses (**Figure IV.34**)



**Figure IV.34 :** Cycles de réutilisation de NA-A et NA-AF pour l'élimination de la fuchsine basique ( $C_{FB} = 20$  mg/L, 0.1g, pH = 6,6, T = 21 °C).

#### **IV.10. Conclusion**

Ce chapitre a mis en lumière la caractérisation approfondie d'une biomasse lignocellulosique issue de noyaux d'abricot, présentant une morphologie amorphe. Les résultats

## *Chapitre IV : Caractérisation et expériences d'adsorption de la fuchsine basique sur les adsorbants préparés*

obtenus démontrent clairement les changements significatifs et l'amélioration des propriétés de surface des adsorbants après activation chimique par un agent composite (KI/KOH) et fonctionnalisation par un oxyde métallique. L'analyse a révélé que la fonctionnalisation par l'oxyde de magnésium a non seulement modifié la structure superficielle, mais a également renforcé la capacité d'adsorption de la biomasse de noyaux d'abricot.

Ces transformations sont essentielles pour optimiser l'efficacité des biomasses dans le traitement des polluants, en augmentant leur réactivité et leur sélectivité. Les données recueillies confirment que l'intégration d'oxyde métallique permet d'améliorer les performances de la biomasse de noyaux d'abricot, ouvrant ainsi la voie à des applications plus efficaces dans le domaine de la dépollution.

Ce chapitre a également permis d'approfondir notre compréhension des mécanismes d'adsorption à travers l'analyse des résultats expérimentaux. Nous avons observé que divers facteurs, tels que la concentration initiale du soluté, la masse d'adsorbant, le pH de la solution et la température, jouent un rôle crucial dans l'efficacité du processus. Ces observations soulignent que nos deux adsorbants préparés ont montré un bon rendement dans des conditions douces, avec des résultats satisfaisants à un pH proche de 7, une température ambiante à légèrement modérée, des concentrations considérables et un temps de séjour acceptable.

Par ailleurs, l'examen des cycles de réutilisation des adsorbants a mis en évidence leur potentiel en tant que solutions durables et économiquement viables pour le traitement des contaminants. L'analyse des isothermes d'adsorption a permis de mieux cerner les interactions entre les adsorbants et les solutés, tandis que l'étude des aspects thermodynamiques a apporté des éclaircissements sur les variations d'énergie associées à ce processus.

## *Références bibliographiques*

1. Tian, Z., Chen, J., Ji, X., Wang, Q., Yang, G., & Fatehi, P. (2017). Dilute sulfuric acid hydrolysis of Pennisetum (sp.) hemicellulose. *BioResources*, 12(2), 2609-2617.
2. Boumediene, M., Haddad, B., Paolone, A., Draï, M., Villemin, D., et al. (2019). Synthesis, thermal stability, vibrational spectra and conformational studies of novel dicationic meta-xylyl linked bis-1-methylimidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1186, 68-79.
3. Gor, G., & Coasne, B. (2019). Editorial overview: Separations engineering: Advances in adsorption. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 24, A4-A6.
4. Zhang, Z., Zhou, C., Yang, J., Yan, B., Liu, J., Wang, S., Li, Q., & Zhou, M. (2022). Preparation and characterization of apricot kernel shell biochar and its adsorption mechanism for atrazine. *Sustainability*, 14(7), 4082.
5. Vârban, R. (2021). Comparative FT-IR prospecting for cellulose in stems of some fiber plants: Flax, velvet leaf, hemp and jute. *Applied Sciences* 11(18) 8570.
6. Ouettar, L., Guechi, E.-K., Hamdaoui, O., Fertikh, N., Saoudi, F., et al. (2023). Biosorption of triphenyl methane dyes (malachite green and crystal violet) from aqueous media by Alfa (*Stipa tenacissima* L.) leaf powder. *Molecules*, 28(8):3313.
7. Zhong, D., Zeng, K., Li, J., Qiu, Y., Flamant, G., et al. (2022). Characteristics and evolution of heavy components in bio-oil from the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 157, 111989.
8. Fanezoune, C. K., Dhahak, A., Peixinho, J., & El Bari, H. (2024). Thermogravimetric analysis and kinetic modeling for empty fruit bunch date palm pyrolysis. *Bioresource Technology Reports*, 27, 101916.
9. Boukaous, N. (2021). Étude expérimentale d'un procédé de valorisation thermochimique de la biomasse (Thèse de doctorat). Normandie Université ; Université de Constantine 3 Salah Boudnider, Département génie des procédés.
10. Escalante, J. (2022). Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, 112914.

## *Références bibliographiques*

11. Zhong, D., Zeng, K., Li, J., Qiu, Y., Flamant, G., Nzihou, A., et al. (2023). Valorization of Sudanese biomass for the production of biocomposite and bioenergy. *Chemical and Process Engineering*. Université de Pau et des Pays de l'Adour ; University of Gezira (Wad Medani, Sudan).
12. De Macedo, L. A. (2017). *Torréfaction de biomasse lignocellulosique : effet catalytique du potassium sur les espèces condensables*. Matériaux. (Thèse de doctorat, Université de Lorraine).
13. Janković, B., Manić, N., Dodevski, V., Radović, I., Pijović, M., et al. (2019). *Journal of Cleaner Production*, 236, 117614.
14. Benazouz, K., Bouchelkia, N., Imessaoudene, A., Bollinger, J.-C., Amrane, A., et al. (2023). *Water*, 15, 3728.
15. Al-Degs, Y. S., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (2009). *Journal of Hazardous Materials*, 165, 944–949.
16. Boumchita, S., Lahrichi, A., Benjelloun, Y., Lairini, S., Nenov, V., & Zerrouq, F. (2017). Application of Peanut shell as a low-cost adsorbent for the removal of anionic dye from aqueous solutions. *J. Mater. Environ. Sci*, 8(7), 2353-2364.
17. Diop, A., Faye, M., Diedhiou, D., Diop, P. L. D., & Diop, C. M. (2022). Valorization of neem, *Azadirachta indica* A. Juss, seeds hulls as bioadsorbant: Application to the removal of a dye (methylene blue). *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologies*, 20(6), 100-120.
18. Kajeiou, M. (2021). *Épuration des eaux de ruissellement par du bio-adsorbant* (Thèse de doctorat). Normandie Université.
19. Sangor, F. I. M. S., & Al-Ghouti, M. A. (2023). Waste-to-value: Synthesis of nano-aluminum oxide (nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) from waste aluminum foils for efficient adsorption of methylene blue dye, Case Study. *Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100394.
20. Adam, O. (2016). Removal of resorcinol from aqueous solution by activated carbon: isotherms, thermodynamics and kinetics. *Am. Chem. Sci. J*, 16, 1-13.

## *Références bibliographiques*

21. Bayramoglu, G., Altintas, B., & Arica, M. Y. (2009). Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chemical Engineering Journal*, 152, 339–346.
22. Côrtes, L. N., Druzian, S. P., Streit, A. F. M., Sant'anna Cadaval Junior, T. R., Collazzo, G. C., & al. (2019). Preparation of carbonaceous materials from pyrolysis of chicken bones and its application for fuchsine adsorption, *Environmental science and pollution research*, 26, 28574–28583.
23. Shirani, M., Semnani, A., Haddadi, H., & Habibollahi, S. (2014). Optimization of Simultaneous Removal of Methylene Blue, Crystal Violet, and Fuchsine from Aqueous Solutions by Magnetic NaY Zeolite Composite, *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 2054.
24. Dissanayake, R., A., Premarathne, I. M., Iqbal, S. S., Priyantha, N., & Iqbal, M. C. M. (2022). Synthesis, characterization, and textile dye adsorption studies of a kaolin-based polymer layer silicate composite, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 9519–9534.
25. Apostol, I., Anghel, N., Doroftei, F., Bele, A., & Spiridon, I. (2023). Xanthan or esterified xanthan/cobalt ferrite-lignin hybrid materials for methyl blue and basic fuchsine dyes removal: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Materials Today Chemistry*, 27, 101299.
26. Dawood, A. F., & Khalil, M. A. K. (2022). Removal of basic fuchsine dye using (TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) nanomaterial, *Materials Today Proceedings*, 49, 2888–2897.
27. Sayed, A., Mahmoud, G. A., Said, H., & Diab, A. A. (2022). Characterization and optimization of magnetic Gum-PVP/SiO<sub>2</sub> nanocomposite hydrogel for removal of contaminated dyes, *Materials Chemistry and Physics*, 280, 125731.
28. Sun, Z., Yao, G., Liu, M., & Zheng, S. (2017). In situ synthesis of magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/diatomite nanocomposite adsorbent and its efficient removal of cationic dyes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 501–509.

## *Références bibliographiques*

29. Zhou, Y., Jin, Q., Hu, X., Zhang, Q., & Ma, T. (2012). Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride, *Journal of Materials Science*, 47, 5019–5029.

---

*Conclusion  
générale*

---

## *Conclusion générale*

À la lumière des résultats expérimentaux obtenus, nous pensons avoir modestement contribué à la réflexion sur la préservation de l'environnement. Notre étude visait principalement à valoriser les matériaux lignocellulosiques issus d'une biomasse végétale abondante : les noyaux d'abricot. La première étape du travail consistait en une synthèse bibliographique, non exhaustive, relative à la contamination des eaux par divers polluants organiques et inorganiques, ainsi qu'aux différents procédés d'élimination couramment utilisés dans le traitement des effluents aqueux basés sur la technique d'adsorption. La deuxième partie de l'étude avait pour but la mise en œuvre d'une synthèse et caractérisation de la biomasse utilisée, traitée avec une solution composite (KI/KOH) et dopée avec un oxyde métallique (MgO), afin d'appliquer des essais expérimentaux pour l'élimination d'un polluant organique toxique, la fuchsine basique, par le procédé d'adsorption en batch.

La caractérisation spectroscopique par IRTF de nos matériaux NA-B, NA-A et NA-AF indique une large et intense bande observée entre 3020 et 3605  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à l'étirement O-H des groupes alcool associés aux hémicelluloses, à la cellulose et à la lignine. Elle révèle également la présence de groupements fonctionnels de type alcène, méthyle, alcool, hydroxyle et carboxyle, caractéristiques des constituants essentiels des matériaux végétaux (cellulose, hémicellulose et lignine).

La caractérisation morphologique par le MEB de la biomasse brute de départ NA-B montre que la surface contient des cellules peu homogènes. Le MEB de NA-A et NA-AF indique que la structure est devenue poreuse et contient des pores disposés de manière très organisée, surtout après la fonctionnalisation avec le MgO. Les résultats de l'analyse de la composition élémentaire des matériaux adsorbants NA-B, NA-A et NA-AF à l'aide d'un équipement EDX ont confirmé la réussite de la fixation de l'oxyde de magnésium lors de la synthèse réalisée, démontrant une technique de préparation efficace et douce pour les matériaux dopés.

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) de tous les matériaux étudiés (NA-B, NA-A et NA-AF) ainsi que du MgO révèle des pics typiques quasi similaires. On observe une augmentation progressive des valeurs de cristallinité, atteignant respectivement 9,9 %, 10,17 % et 12,13 %. Ces résultats confirment que l'activation avec KI/KOH et la fonctionnalisation avec de l'oxyde de magnésium ont significativement influencé la morphologie du matériau NA-B.

## *Conclusion générale*

Les adsorbants NA-A et NA-AF ont démontré une efficacité remarquable pour l'élimination du colorant fuchsine basique des eaux usées. Cette performance est attribuable à l'utilisation de produits présentant une grande tolérance et à une méthode de préparation rigoureuse. Plus précisément, l'emploi de seulement 0,1 g de NA-AF ou de NA-A pendant 90 minutes a permis d'atteindre des taux d'élimination de la fuchsine basique de 93 % et 91 % respectivement, pour des solutions aqueuses initialement concentrées à 20 mg/L dans 100 ml.

Les capacités d'adsorption maximales pour la fuchsine basique ont été déterminées à 66,66 mg/g pour NA-A et à 71,42 mg/g pour NA-AF. Le processus d'adsorption est influencé par plusieurs facteurs clés, notamment le temps de contact, la dose d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le pH initial de la solution et la température. Par ailleurs, les adsorbants ont conservé leur efficacité sur 5 cycles de réutilisation, maintenant un rendement supérieur à 50 % sans nécessiter de régénération complexe, un simple séchage à l'étuve pendant 4 heures étant suffisant.

La cinétique d'adsorption est mieux décrite par le modèle de pseudo-deuxième ordre, qui offre un ajustement supérieur comparé au modèle de pseudo-premier ordre et à la diffusion intraparticulaire. Quant aux données d'adsorption à l'équilibre pour la fuchsine basique, elles sont le mieux ajustées par le modèle de Langmuir, suivi des modèles de Freundlich et de Temkin.

La biomasse fonctionnalisée avec l'oxyde de magnésium (MgO) a démontré une performance supérieure par rapport à la biomasse fonctionnalisée avec des nitrates de fer.

L'utilisation de biomasse non pyrolysée présente un avantage majeur : elle évite la perte de masse significative qui survient lors de la pyrolyse, une étape cruciale pour l'obtention de charbon actif. L'analyse ATG (analyse thermogravimétrique) révèle que cette perte peut dépasser 73 % de la masse initiale du matériau. De plus, la pyrolyse requiert une consommation énergétique très élevée pour chauffer le four à des températures supérieures à 700 °C, comme c'est le cas pour la biomasse de coquille de noyau d'abricot utilisée.

## *Conclusion générale*

Dans l'ensemble, nos résultats expérimentaux démontrent que cette méthode douce, tolérante et économique de valorisation et de préparation des biosorbants peut éliminer efficacement les polluants organiques persistants, tels que les colorants, des eaux usées. Ceci souligne son potentiel prometteur pour des applications pratiques.

Pour de futures recherches, il serait intéressant de reprendre cette étude en explorant le comportement d'autres oxydes métalliques que l'oxyde de magnésium, comme l'oxyde de zirconium ou l'oxyde d'étain. Ces investigations pourraient cibler l'adsorption d'autres types de polluants organiques ou de métaux lourds.

## **Abstract**

In this work, we introduce a novel modification of lignocellulosic biomass derived from apricot kernel shells, utilizing composite activation with KI/KOH and functionalization with a tolerant material, specifically Magnesium Oxide (MgO). The resulting materials unmodified apricot kernel shells Raw biomass (NA-B), modified apricot kernel shells actived biomass (NA-A), and doped apricot kernel shells active and functionalized biomass (NA-AF) were characterized through various techniques, including infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), and point of zero charge (pHpzc). The performance and specific capacity of these adsorbents were assessed in batch adsorption experiments using basic fuchsin dye (BF). Results indicated that just 90 minutes and 0.1 g of NA-AF or NA-A could remove 93% and 91% of basic fuchsin, respectively, from aqueous solutions at a concentration of 20 mg/L in a 100 ml volume. Both NA-A and NA-AF adsorbents demonstrated the ability to be reused for up to five cycles before their efficiency dropped below 50%, requiring only a drying process at 105°C for 4 hours instead of extensive regeneration. The adsorption process was further analyzed under various conditions, including contact time; initial adsorbent dose, initial dye concentration, initial pH, and temperature. Kinetic studies revealed that the pseudo-second-order model provided a better fit than the pseudo-first-order and intraparticle diffusion models. Additionally, the equilibrium adsorption data for BF were best represented by the Langmuir isotherm, outperforming the Freundlich and Temkin isotherms.

**Keywords:** Synthesis, Characterization, Metal oxide, Basic fuchsin, Functionalization

## Résumé

Dans ce travail nous présentons une nouvelle modification d'une biomasse lignocellulosique dérivée des coques de noyaux d'abricot, utilisant une activation composite avec KI/KOH et une fonctionnalisation avec un matériau tolérant spécifiquement l'oxyde de magnésium (MgO). Les matériaux obtenus, à savoir les coques de noyaux d'abricot naturel biomasse brute (NA-B), les coques de noyaux d'abricot modifiées biomasse activée (NA-A) et les coques de noyaux d'abricot dopées biomasse activée et fonctionnalisées (NA-AF), ont été caractérisés par diverses techniques comme la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage avec spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDX), l'analyse thermogravimétrique (TGA), la diffraction des rayons X (XRD) et le point de charge zéro (pHpzc). La performance et la capacité spécifique de ces adsorbants ont été évaluées lors des expériences d'adsorption en batch utilisant le colorant fuchsine basique (FB). Les résultats ont indiqué qu'il suffisait de 90 minutes et de 0,1 g de NA-AF ou de NA-A pour éliminer respectivement 93 % et 91 % de fuchsine basique dans des solutions aqueuses à une concentration de 20 mg/L dans un volume de 100 ml. Les adsorbants NA-A et NA-AF ont montré la capacité d'être réutilisés jusqu'à cinq cycles avant que leur efficacité diminue en dessous de 50 %, nécessitant seulement un processus de séchage à 105 °C pendant 4 heures sans régénération intensive. Le processus d'adsorption a été analysé sous diverses conditions ainsi que le temps de contact, la dose initiale d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le pH initial et la température.

Les études cinétiques ont montré que le modèle de pseudo-deuxième ordre offrait un meilleur ajustement que les modèles de pseudo-premier ordre et de diffusion intraparticulaire. De plus, les données d'adsorption à l'équilibre pour le FB étaient le mieux représentées par l'isotherme de Langmuir, surpassant les isothermes de Freundlich et de Temkin.

**Mots clés** : Synthèse, Caractérisation, Oxyde métallique, Fuchsine basique, Fonctionnalisation

## ملخص:

نقدم في هذا العمل تعديلاً جديداً للكتلة الحيوية الخشبية السليلوزية المستخلصة من قشور نواة المشمش، وذلك باستخدام تنشيط مركب يشمل KI/KOH ، وتوظيف باستخدام مادة داعمة، وتحديد أكسيد المغنيسيوم (MgO). وقد تم توصيف المواد الناتجة عن قشور نواة المشمش غير المعدلة الكتلة الحيوية الخام (NA-B) ، والكتلة الحيوية المنشطة لقشور نواة المشمش (NA-A) ، والكتلة الحيوية المنشطة لقشور نواة المشمش (NA-AF) باستخدام تقنيات متنوعة، بما في ذلك مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) ، والمجهر الإلكتروني الماسح الضوئي مع التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (SEM-EDX) ، والتحليل الحراري الوزني (TGA) ، وحيود الأشعة السينية (XRD) ، ونقطة التعادل الكهربائي (pHpzc). تم تقييم أداء وقدرة الامتزاز النوعية لهذه المواد الماصة في تجارب امتزاز الدفعات باستخدام صبغة الفوشين الأساسية (FB).

أشارت النتائج إلى أن 90 دقيقة فقط و0.1 جرام من NA-A أو NA-AF يمكن أن يزيل 93% و91% من الفوشين الأساسي على التوالي من المحاليل المائية بتركيز 20 مجم/لتر في حجم 100 مل. أظهر كل من الممتزين NA-A و NA-AF القدرة على إعادة الاستخدام لمدة تصل إلى خمس دورات قبل أن تنخفض كفاءتهما إلى أقل من 50%، مما يتطلب عملية تجفيف عند درجة حرارة 105 درجة مئوية لمدة 4 ساعات بدلاً من التجديد المكثف. تم تحليل عملية الامتزاز كذلك في ظل ظروف مختلفة بما في ذلك وقت التلامس، وجرعة المادة الماصة الأولية، وتركيز الصبغة الأولي، ودرجة الحموضة الأولية، ودرجة الحرارة.

كشفت الدراسات الحركية أن نموذج الترتيب الثاني الزائف قدم توافقاً أفضل من نماذج الترتيب الأول الزائف ونماذج الانتشار داخل الجسيمات. بالإضافة إلى ذلك، تم تمثيل بيانات امتزاز التوازن لامتصاص الفوشين الأساسي بشكل أفضل من خلال متساوي حرارة Langmuir، متفوقاً على متساوي حرارة Freundlich و Temkin .

**الكلمات المفتاحية:** تحضير، توصيف، أكسيد الفلزات، الفوشين الأساسي، تعديل وظيفي.

# SOFT MODIFICATION AND FUNCTIONALIZATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS USED AS A LOW-COST EFFICIENT BIOSORBENT TO REMOVE BASIC FUCHSINE FROM AQUEOUS SOLUTION

SABRI MERADI,<sup>\*\*</sup> CHAHRAZED DJILANI,<sup>\*\*\*,\*\*\*\*</sup> PIERRE MAGRI,<sup>\*\*\*\*\*</sup>  
 YOUGHOURTA BELHOCINE<sup>\*,\*\*\*\*\*</sup> and FAYÇAL DJAZI<sup>\*\*\*,\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>*Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University 20 Août 1955, Skikda, Algeria*

<sup>\*\*</sup>*Laboratory of Interactions, Biodiversity, Ecosystems and BIOTECHNOlogy (LIBEB), University 20 Août 1955, Skikda, Algeria*

<sup>\*\*\*</sup>*Faculty of Technology, University of 20 Août 1955, El Hadaiek Road, B.O. 26 21000 Skikda, Algeria*

<sup>\*\*\*\*</sup>*LRPCSI, University of 20 Août 1955, El Hadaiek Road, B. O. 26 21000 Skikda, Algeria*

<sup>\*\*\*\*\*</sup>*LCP-A2MC, EA4164, University of Lorraine, 1, Blvd., Arago-57078 Metz, Cedex3, France*

<sup>\*\*\*\*\*</sup>*Laboratory of Catalysis, Bioprocess and Environment, Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University of 20 Août 1955, Skikda 21000, Algeria*

✉ *Corresponding author: S. Meradi, meradisabri21@gmail.com*

Received March 23, 2024

This study proposes a new modification of lignocellulosic biomass based on apricot kernel shells with composite activation KI/KOH and functionalized with a tolerant material (MgO) powder. Apricot kernel shells (NAK), modified apricot kernel shells (MAK) and doped apricot kernel shells (DAK) obtained were characterized using various methods, such as infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), and point of zero charge ( $pH_{pzc}$ ). The adsorbents were also evaluated in batch adsorption, using basic fuchsin dye (BF) to determine the performance and specific capacity of the adsorption process. The results showed that only 90 min and 0.1 g of DAK or MAK are sufficient to remove 93% and 91%, respectively, of basic fuchsin from aqueous solutions with a concentration of 20 mg/L in a volume of 100 mL. The MAK and DAK adsorbents can be reused for 5 cycles before their yield decreases below 50%, without requiring complex regeneration procedures, only drying for 4 h at 105°C. The evolution of adsorption was analyzed under different parameters, such as contact time, initial dose of adsorbent, initial dye concentration, initial pH, and temperature. The kinetic adsorption models indicate that the pseudo-second-order model was more suitable than the pseudo-first-order and intraparticle diffusion models for describing the adsorption process. The equilibrium adsorption data of BF were better fitted by the Langmuir isotherm, compared to the Freundlich and Temkin isotherms.

**Keywords:** synthesis, characterization, metal oxide, basic fuchsin, functionalization

## INTRODUCTION

Nowadays, the intensive development in various sectors, such as industry and agriculture, and urban population growth are leading to numerous environmental problems.<sup>1</sup> The constantly increasing consumption of potable water, causing shortages, and the contamination of this vital resource are serious ecological issues.<sup>2</sup> According to the United Nations World

Water Development Report, 2,000,000 tons of wastes are discharged into water bodies every day, including industrial wastes, dyes and chemicals.<sup>3</sup> Additionally, the continued population growth and diverse human activities have aggravated the scarcity of water resources. For instance, it is projected that billions of people worldwide will face water shortages by 2050.<sup>4</sup>

Dyes are among the most common pollutants, with over 10,000 different commercial dyes and pigments existing, and an annual production exceeding 700,000 tons. Dyes are extensively used in various industries, such as textiles, paper, printing, decoration, cosmetics, pharmaceuticals, histology, food processing, rubber and plastics.<sup>3,5,6</sup> Dyes are polyaromatic molecules, containing at least one unsaturated compound (chromophore) and a functional group (auxochrome).<sup>7</sup> The complex cyclic and large structures of dyes make them more persistent in the aquatic environment, and they are more difficult to filter from wastewater.<sup>8</sup> Water contaminated with dyes is unsuitable for drinking and other purposes because of its high toxicity; dyes can cause cancer, dermatitis, provoke allergies, and contribute to other diseases.<sup>9,10</sup> Several methods have been widely used to degrade or remove organic pollutants such as dyes, pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and metal ions. These technical processes include microbiological degradation,<sup>11</sup> coagulation-flocculation,<sup>12</sup> chemical oxidation, reverse osmosis, micro and ultrafiltration,<sup>13</sup> electrochemical treatment, photocatalytic degradation,<sup>14,15</sup> sonocatalytic degradation<sup>16</sup> and adsorption.<sup>6</sup> The adsorption method has been widely employed for dye removal from wastewater, mainly due to its superior effectiveness compared to other techniques, which are often limited by various factors. This approach relies on the adsorption of a dye onto a surface coated with a thin layer of porous adsorbent; the porous structure and functional sites on the surface of the adsorbent are used to remove pollutants from the wastewater. This method is widely preferred due to its effective treatment with low cost and eco-friendly operational simplicity.<sup>17</sup>

The shell of apricot kernels is a valuable residue resulting from food production and processing. It contains numerous pores on its surface and inside,<sup>18</sup> making it an ideal porous biomass adsorbent material. These properties characterize it as an excellent low-cost adsorbent for removing pollutants from wastewater.

This study focuses on developing and characterizing apricot kernel shell as an eco-friendly biomass adsorbent prepared with environmentally tolerant products and at very low energy consumption. The results revealed the high performance of the adsorbent evaluated in batch adsorption of basic fuchsine. Additionally, the

adsorption process was investigated to determine its kinetic and equilibrium isotherm models.

## EXPERIMENTAL

### Preparation and synthesis of MAK and DAK

The biomass wastes were obtained from a basic oil extraction unit, and denoted as natural apricot kernels (NAK). Initially, the biomass was washed, ground using a mill, and sieved to obtain particles with a diameter less than 1 mm. This material was then modified with a composite chemical activation solution (KI/KOH), at various ratios, for 90 min, to facilitate preliminary applications in the removal of basic fuchsine and to evaluate the most effective ratio.

In a subsequent stage, the materials were doped with magnesium oxide (DAK). 2 g of magnesium oxide was dissolved in 150 mL solution of distilled water containing 1% acetic acid. Subsequently, 10 g of the modified material was added to this solution and kept under moderate agitation at 80 °C for 1 h. Afterward, the pH of the solution was carefully adjusted to pH 10 and left under agitation for an additional 3 h at 80 °C.

### Characterization of MAK, NAK and DAK

These materials underwent several characterization techniques. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis was conducted using a Bruker Invenio R spectrometer (350 and 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) to identify surface functional groups. Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX), using a Thermo Scientific PV25MK instrument (Great Britain), was employed to examine morphology and elemental composition differences. Thermal gravimetric analysis (TGA), performed with a Mettler Toledo apparatus from Quantachrome Instruments (USA), allowed continuous recording of sample mass changes with temperature increase. The study of crystalline material phases was enabled by X-ray diffraction (XRD) analysis, conducted with a Malvern Panalytical B.V. instrument from Lelyweg, Netherlands. The point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) was determined using a method proposed by Adam.<sup>19</sup> A series of 50 mL NaCl 0.01 M solutions were prepared, and their pH was adjusted from 2 to 12 using 0.01 M solutions of HCl or NaOH. Upon achieving a constant pH value, 0.15 g of biomass was added to each flask, sealed, and placed in a shaker for three days. The  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  value represents the point where the  $\text{pH}_{\text{final}}$  vs  $\text{pH}_{\text{initial}}$  curve intersects the line  $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ .

### Batch adsorption experiments

The adsorption experiments were performed using solutions of basic fuchsine (molecular formula:  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$ , molecular weight: 337.86  $\text{g mol}^{-1}$ ). Dye solutions were prepared using distilled water, with a stock solution of BF (1.0) g/L stored in an amber flask. Adsorption experiments utilized dilute solutions derived from this stock.

Equilibrium adsorption studies were conducted at temperatures of 30 °C, 40 °C, and 50 °C, using the optimal pH determined from preliminary adsorption studies, where values of pH 2, pH 4, pH 5, pH 6.6 and pH 8 were investigated. The initial dye concentration ranged from 5 to 100 mg/L. Specifically, equilibrium adsorption data were collected at pH 6.6. All batch adsorption experiments were performed using a thermostatic multi-stirrer.

The concentration of the colored solution was determined by measuring absorbance using a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu UV-1700) at a wavelength of 546 nm to assess residual BF concentration.

The quantity of retained dye at equilibrium  $q_e$  (mg/g) was calculated by the following expression:

$$q_e(\text{mg/g}) = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{W} \quad (1)$$

The dye percent retained at the equilibrium was calculated by the following equation:

$$R(\%) = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100 \quad (2)$$

The amount of dye absorbed by the material ( $q_t$ ) at time  $t$  was calculated by:

$$q_t(\text{mg/g}) = \frac{(C_1 - C_t) \cdot V}{W} \quad (3)$$

where  $C_i$  (mg/L) is the initial concentration of the dye in solution,  $C_t$  (mg/L) is the dye concentration in solution at any time,  $V$  is the volume of the solution in L,  $W$  is the mass of MAK and DAK expressed in g.

### Kinetic and isotherm study

The adsorption kinetics of BF by MAK and DAK were evaluated using three common models: pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models.

Pseudo-first-order equation:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4)$$

Pseudo-second-order equation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Intraparticle diffusion equation:

$$q_t = k_{int}^{0.5} + C \quad (6)$$

The adsorption isotherms were analyzed using the Langmuir, Freundlich, and Temkin models.

Langmuir isotherm equation:

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

Freundlich isotherm equation:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

Temkin isotherm equation:

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln A_T + \left( \frac{RT}{B_T} \right) \ln C_e \quad (9)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

### Characterization of natural, modified and doped apricot kernel shells

#### Infrared spectroscopy

The distribution of functional groups on the surfaces of NAK, MAK, and DAK, before and after adsorption, was analyzed using FTIR spectroscopy. Figure 1 illustrates that apricot kernel biomass modified with KI/KOH and doped with magnesium oxide contains several functional groups. The broad and intense band observed at 3020-3605  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the O-H stretching of alcohol groups associated with hemicelluloses, cellulose and lignin.<sup>20</sup> The peak at 2890  $\text{cm}^{-1}$  represents the antisymmetric stretching vibration of C-H bonds in methyl groups ( $\text{CH}_3$ ), while stretching vibrations at 1620-1690  $\text{cm}^{-1}$  indicate the presence of -C-O- amide bonds. Additionally, the absorption bands at 1319  $\text{cm}^{-1}$  and 1481  $\text{cm}^{-1}$  suggest the presence of alkyl groups ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ , and  $-\text{CH}$ ), characteristic of cellulose, hemicelluloses, and lignin compositions. The peaks at 932  $\text{cm}^{-1}$  and 1160  $\text{cm}^{-1}$  correspond to C-O-C and C-O-H stretching in cellulose, while those at 660 and 520  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to C-N stretching and other cellulose-related groups.<sup>18</sup>

Comparative FTIR analysis of NAK, MAK, and DAK confirms that there were no changes in the functional groups after composite activation of NAK with KI/KOH and functionalization of MAK with magnesium oxide. However, there are clear differences in intensity at all characteristic peaks and bands. For instance, the intensity of the O-H band was 86.08%, 91.66%, and 53.06% for NAK, MAK, and DAK materials, respectively.

The spectrum of MAK before adsorption shows identical functional groups, with an increase in intensity observed after adsorption. In contrast, the spectrum of DAK before adsorption is more intense than the spectrum after adsorption, possibly due to the well-covered surface and the formation of strong bonds between DAK and BF. The FTIR analysis suggests that the adsorption of BF onto DAK adsorbent forms stronger bonds compared to the adsorption of BF onto MAK adsorbent.

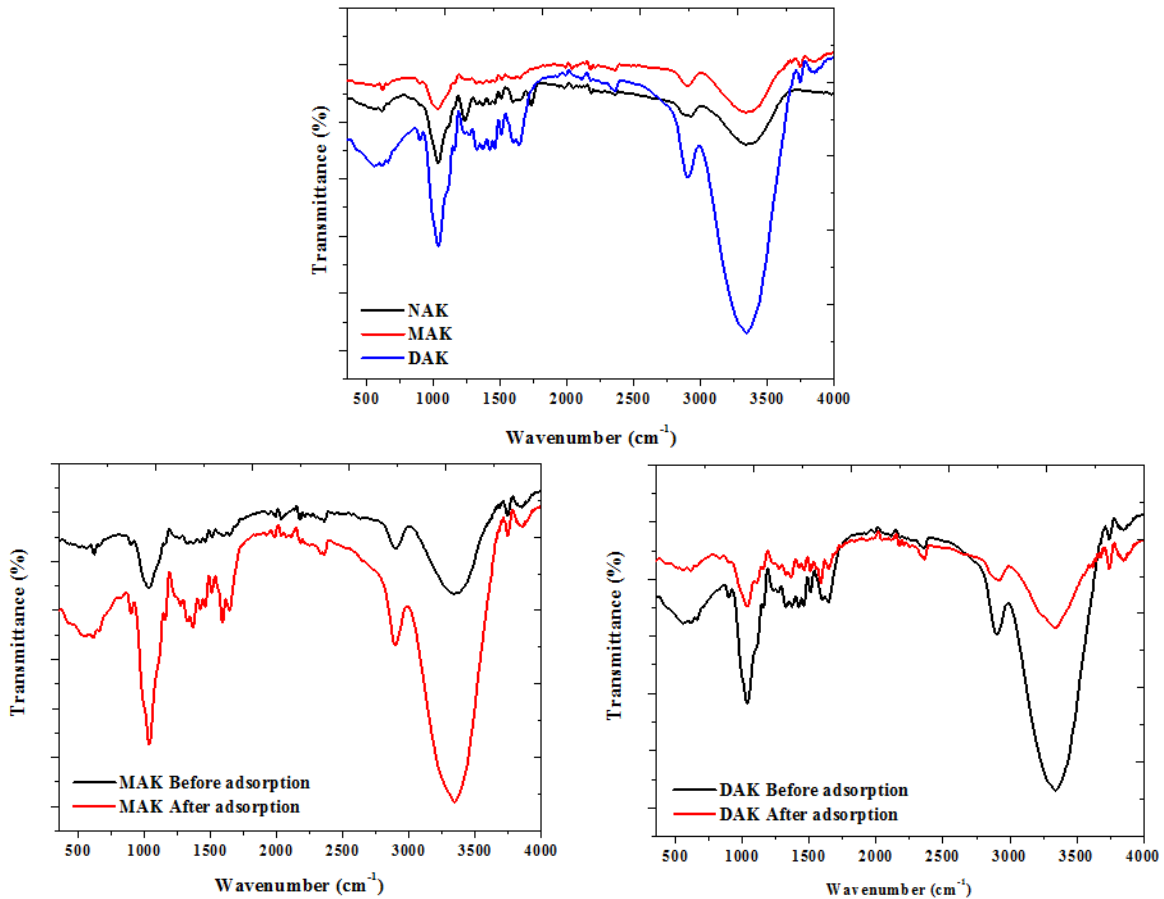


Figure 1: FTIR spectra of NAK, MAK, DAK, MAK-BF dye and DAK-BF dye

**Scanning electron microscopy**

Scanning electron microscopy (SEM) is one of the most versatile methods for the examination and analysis of the microstructure, chemical composition and physical (size and shape) characterizations. Figure 2 displays the SEM photographs of NAK, prepared MAK, and DAK samples before and after adsorption. From the SEM images of NAK, numerous pores can be detected. As shown in Figure 2 (MAK and DAK), the surfaces of MAK and DAK exhibit comparatively rough textures, with intertwined cavities that occupy a large surface area. The SEM images also confirm the successful treatment of MAK with KI/KOH and the functionalization of DAK with MgO. It is evident

that the pores of MAK and DAK powder were covered by the BF dye after adsorption (Fig. 2).

**Energy dispersive X-ray spectroscopy**

Table 1 presents the results of the elemental composition analysis of the adsorbent materials NAK, MAK, and DAK, performed using EDX equipment. The majority of the composition consists of carbon and oxygen, which is characteristic of the natural origin of apricot kernels. The presence of magnesium, at 2.66% in the DAK material, confirms the successful functionalization of the biomass with the mineral oxide MgO used, demonstrating an effective and soft preparation technique for doped materials.

Table 1  
Elemental composition of samples

Adsorbents	Atomic (%)						
	C	O	Al	Mn	Mo	I	Mg
NAK	53.28	45.10	0.49	0.90	0.07	0.17	-
MAK	76.79	14.58	-	-	-	8.63	-
DAK	51.23	43.69	-	-	-	2.41	2.66

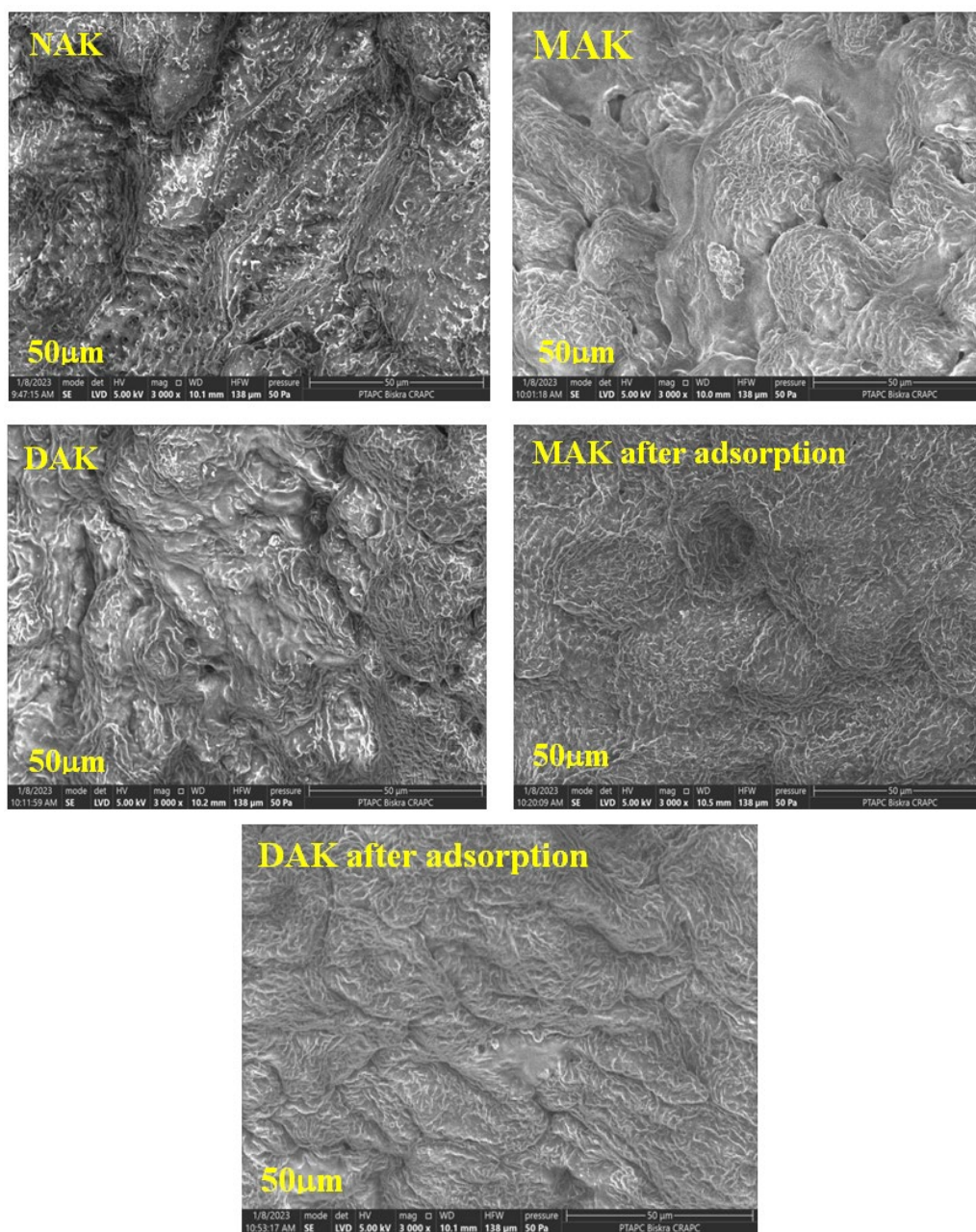


Figure 2: SEM images of NAK, MAK, DAK, MAK-BF dye and DAK-BF dye

### ***Thermal analysis***

The TGA and DTG curves illustrating the thermogravimetric analysis of NAK, MAK, and DAK are clearly depicted in Figure 3. The weight loss occurs in three significant stages, which are similar for NAK and MAK, with slight variations observed in DAK. The first stage shows a mass loss of 5.95%, 5.94%, and 7.71% for NAK, MAK, and DAK, respectively, occurring at temperatures of 82.21 °C, 82.52 °C, and 87.04 °C. This corresponds to the removal of adsorbed

water molecules from the surface of the biomass. The second stage exhibits a mass loss of 31.75% and 27.19% for NAK and DAK, respectively, at temperatures of 295.09 °C and 293.24 °C. This stage is indicative of the initial degradation of lignin.<sup>21</sup> The third stage, occurring at temperatures of 357.35 °C and 359.10 °C for NAK and DAK, respectively, involves a mass loss of 30.28% and 30.15%. This stage is associated with the decomposition of cellulose and hemicelluloses.<sup>22</sup> In contrast, DAK exhibits a distinct second stage

at 333.51 °C with a mass loss of 53.25%, indicating degradation within the range of lignin, cellulose, and hemicellulose components. Above 450 °C, carbonization of the biomass occurs, with no significant weight loss observed after 776 °C. This confirms the formation of fixed carbon percentages of approximately 20%, 19%, and 21% for NAK, MAK, and DAK, respectively.

**X-ray diffraction**

Figure 4 shows the XRD patterns of the adsorbents used and MgO. The analysis revealed two typical peaks at 22° and 34°, consistent with previous studies, with a slight shift in 2θ attributed to contributions from the NAK material: from 21.98° to 22° and from 36.28° to 34°. The peak at 22° is associated with amorphous

carbon, while the smaller peak at 34° is attributed to the crystalline structure of cellulose,<sup>23</sup> indicative of the presence of (004) lattice planes and hydrogen bonding within and between molecules, resulting in an ordered crystalline arrangement. All materials, NAK, MAK, and DAK, exhibit similar typical peaks with increasing crystallinity values of 9.9%, 10.17%, and 12.13%, respectively. These values suggest that activation with KI/KOH and functionalization with magnesium oxide influenced the morphology of NAK. Concerning the XRD pattern of MgO, two strong peaks are observed at 43.06° and 62.44°, with smaller peaks preceding these at 37.11° and 58.89°, indicating the semi-crystalline structure characteristic of magnesium oxide, with a crystallinity of approximately 55.55%.

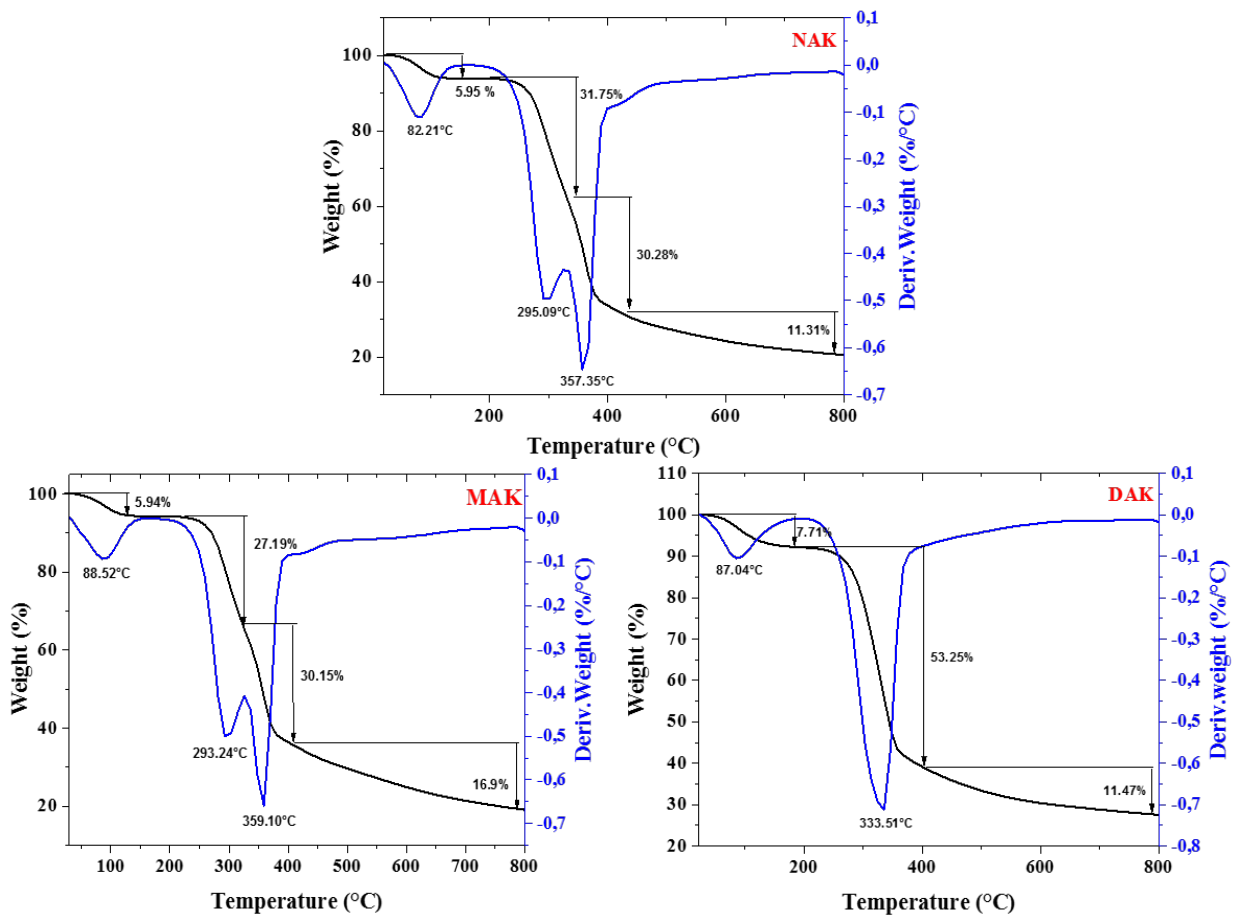


Figure 3: TGA/DTG analysis of NAK, MAK and DAK

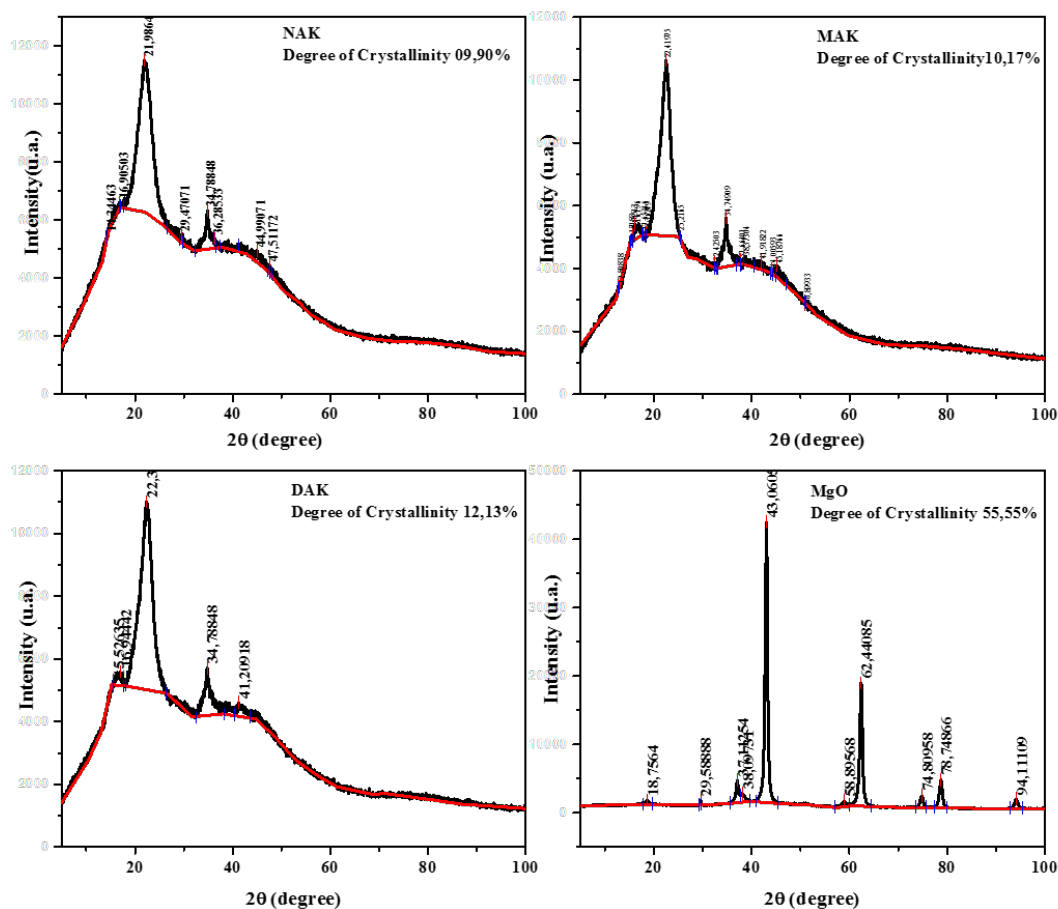
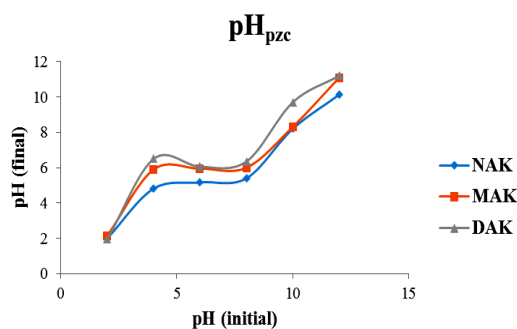


Figure 4: X-ray diffraction patterns of NAK, MAK, DAK and MgO samples

Figure 5: pH point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) of NAK, MAK and DAK

### Point of zero charge $\text{pH}_{\text{pzc}}$

The point of zero charge is typically defined as the pH at which the net charge on the total particle surface equals zero.<sup>24</sup> The  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  was determined using a simple electrochemical method, as depicted in Figure 5, with the experimental results. The  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  is identified where the curve of  $\text{pH}_{\text{initial}}$  vs.  $\text{pH}_{\text{final}}$  intersects the line  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ , yielding values of 5 for NAK, and 6 for both MAK and DAK. Experimental data confirm that NAK, MAK, and DAK exhibit acidic

properties. Specifically, NAK demonstrates stronger acidity compared to MAK and DAK, which exhibit moderate acidic properties. The  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  determines the point where the adsorbent surface transitions from a net positive charge at  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  to a net negative charge at  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ .<sup>25</sup>

A  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  of 6 for MAK and DAK indicates that the adsorbent surfaces are positively charged at pH values below 6 and negatively charged at pH values above 6. As pH approaches  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , the

density of positive ions on the adsorbent surface increases,<sup>26</sup> leading to a repulsive effect due to excess positively charged ions in the solution. This phenomenon is reflected in the adsorption behavior of BF molecules: in strongly acidic conditions (pH 2), there is minimal binding of BF molecules due to neutralization of charges, thereby reducing the electrostatic attraction and consequently, the adsorption capacity. Maximum adsorption of BF on MAK and DAK is achieved above  $pH_{pzc}$ , where the prevalence of negative charges enhances the electrostatic attraction to BF anions, facilitating their adsorption.

### Preliminary tests

We assessed the efficiency of apricot kernels to remove BF in its natural state (NAK) and modified (MAK) with a composite chemical activation of KI/KOH in various ratios. At 90 minutes, under identical operating conditions, apricot kernel biomass prepared with a 0.5/0.5 (KI/KOH) ratio exhibited the best performance. All subsequent experiments were conducted using the 0.5/0.5 ratio. The biomass modified with KI/KOH (0.5/0.5) was further doped with magnesium oxide to enhance BF adsorption performance. BF adsorption was tested using both MAK and DAK to observe differences in removal efficiency (Fig. 6).

### Effects of various parameters influencing the adsorption

#### Effect of adsorbent mass

The adsorbent mass is a fundamental parameter for evaluating optimal conditions to achieve the highest removal efficiency of BF. The

increase in adsorbed amount of BF is proportional to the adsorbent mass. This relationship is logical because a greater mass of adsorbent provides a larger specific adsorption area. The highest adsorption efficiency is achieved with an adsorbent mass of 0.1 g for both MAK (91.62%) and DAK (93.34%). The evolution of  $q_t$  (mg/g) indicates that BF adsorption occurs in a multilayer mode with both MAK and DAK (Fig. 7).

#### Effect of initial dye concentration

The initial dye concentration significantly influences the performance and adsorption capacity of the used adsorbents. Figure 8 illustrates the effect of different initial concentrations of BF dye (5, 10, 20, 50, and 100 mg/L) on the batch adsorption of both MAK and DAK. The experimental conditions, such as pH of the solution, 0.1 g of adsorbent mass, agitation speed, and temperature were kept constant.

The adsorption of BF dye by DAK material consistently showed higher performance and capacity, compared to MAK, throughout all experiments. The maximum removal efficiencies of BF dye from solutions with an initial concentration of 5 mg/L were 98.68% for DAK and 97.28% for MAK.

#### Effect of initial pH

The initial pH of the solution significantly influences the surface charge of the adsorbent and the ionization degree of dyes or elements present in the solution. Hydroxyl and hydrogen ions can alter the charge of elements in solution, shifting them towards a zero charge point, thereby impacting the performance of adsorption.

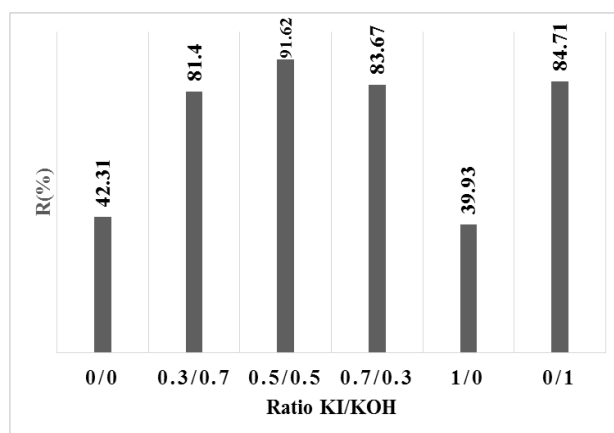


Figure 6: Effect of different ratios of composite activator (KI/KOH) (adsorption conditions: 1 g/L of MAK, initial concentration of BF 20 mg/L, pH 6.6 and  $t = 90$  min)

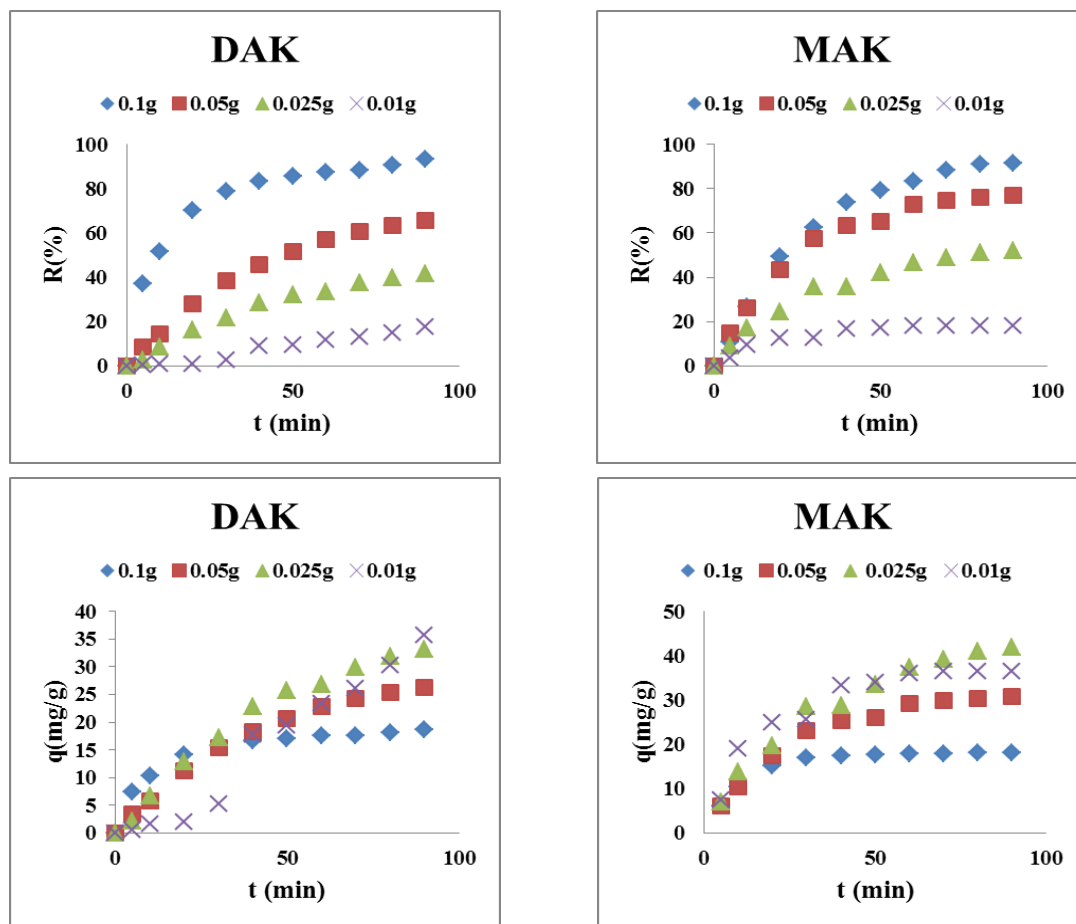


Figure 7: Effect of adsorbent mass (MAK and DAK) on removal of BF (adsorption conditions: 0.1-1 g/L of MAK or DAK, initial concentration of BF 20 mg/L, pH 6.6)

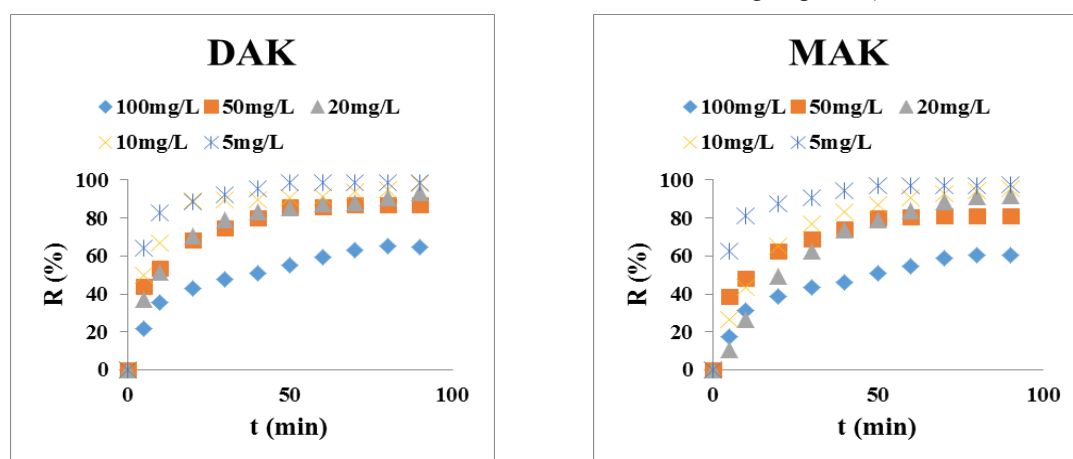


Figure 8: Effect of different initial concentrations of BF dye on its adsorption onto MAK and DAK (adsorption conditions: 1 g/L of MAK or DAK, initial concentration of BF 5-100 mg/L, pH 6.6)

Different pH values ranging from 2 to 8 were tested to observe their effects. The mass of adsorbent, temperature, agitation speed, and initial concentration of BF were kept constant at 0.1 g, 22 °C, 240 rpm, and 20 mg/L, respectively. As shown in Figure 9, the evolution of adsorption

at different pH values showed that the removal percentage and the amount of BF adsorbed on MAK increased proportionally with increasing pH, particularly up to pH 7. At pH 8, there was a decrease in both removal percentage and amount adsorbed, possibly due to the basic nature of the

solution neutralizing the surface charge of the adsorbent and occupying positively charged functional sites that attract basic fuchsin.

In contrast, the adsorption behavior of DAK adsorbent was notably different. The removal percentage and the amount adsorbed were relatively similar at pH 2, pH 4, and pH 5. This is likely due to the presence of magnesium on the surface of the doped adsorbent, which influences ionic forces affecting adsorption mechanisms in acidic solutions. The removal percentage and amount adsorbed increased again at pH 6.6 and pH 8. This pH effect demonstrates the changes that occurred on the adsorbent surface after functionalization with magnesium oxide.

**Effect of temperature**

The effect of solution temperature is a critical parameter in batch adsorption. Figure 10

illustrates the adsorption of BF onto MAK and DAK adsorbents at various temperatures (30, 40, and 50 °C). The other experimental parameters, such as pH of the solution, 0.1 g of adsorbents, agitation speed and initial concentration, were kept constant. The amount of BF adsorbed increases consistently with rising temperature. Higher temperatures enhance the kinetics of the adsorption process, resulting in greater adsorption. This indicates that the overall adsorption process is endothermic in nature.<sup>20</sup>

**Thermodynamics of adsorption**

The feasibility and characteristics of the adsorption process of BF dye on MAK and DAK were evaluated using thermodynamic parameters: standard Gibbs free energy change ( $\Delta G^\circ$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), enthalpy change ( $\Delta H^\circ$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), and entropy change ( $\Delta S^\circ$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

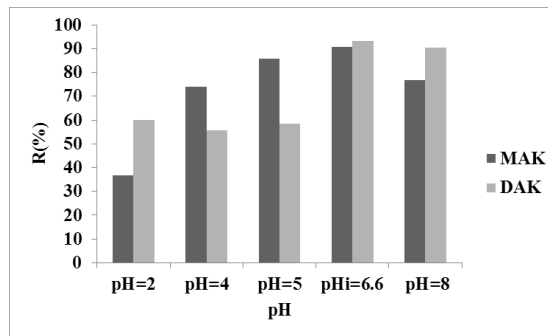


Figure 9: Effect of initial solution pH on removal of BF by MAK and DAK (adsorption conditions: 1 g/L of MAK or DAK, initial concentration of BF 20 mg/L, pH=2-8, t = 90 min)

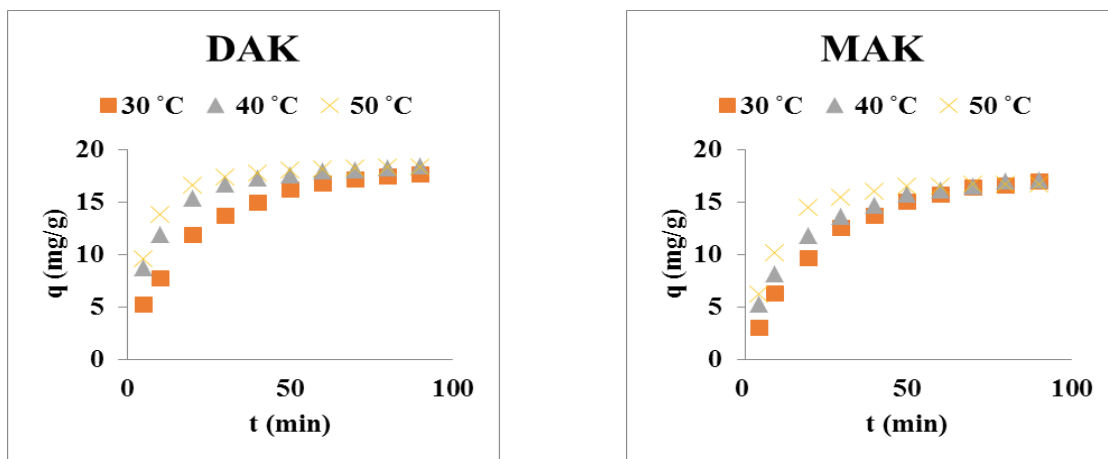


Figure 10: Effect of temperature on adsorption of BF onto MAK and DAK adsorbents (adsorption conditions: 1 g/L of MAK or DAK, initial concentration of BF 20 mg/L, pH 6.6)

Table 2  
Thermodynamic parameters of MAK and DAK adsorbents

Adsorbents	T (°K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
MAK	303	-4.422	0.689	0.168
	313	-4.593		
	323	-4.760		
DAK	303	-5.116	25.576	0.101
	313	-6.434		
	323	- 7.135		

The standard free energy change of the adsorption process was calculated using the Van't Hoff<sup>27</sup> equation:

$$K_D = \frac{q_e}{c_e} \quad (10)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (13)$$

where  $K_D$  is the distribution factor,  $R$  (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) is the universal gas constant and  $T$  is the temperature in Kelvin. The  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  were estimated from experimental data. The distinction between chemisorption and physical adsorption bonds relies on the enthalpy change magnitude. Typically, bonds weaker than 84 kJ.mol<sup>-1</sup> indicate physical adsorption, while chemisorption bonds range from 84 to 420 kJ.mol<sup>-1</sup>.<sup>19</sup> From our findings,  $\Delta G^\circ$  was negative and  $\Delta H^\circ$  was positive, indicating spontaneous, favorable, and endothermic adsorption. The higher  $\Delta H^\circ$  for DAK, compared to MAK, suggests that DAK exhibits greater potential, reactivity, and performance.<sup>28,29</sup> The positive  $\Delta H$  values confirm the endothermic nature of adsorption, indicating that energy is required for the process.

### Adsorption kinetics modelling

Kinetic studies have been employed to describe the mechanisms of BF dye adsorption on MAK and DAK adsorbents by examining the dynamics of mass transfer and the equilibrium reaction time in terms of the order of rate constants.<sup>30</sup> The experimental data were simulated using first-order, second-order and intraparticle diffusion models. Table 3 presents the fitting parameters  $R^2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{int}$ , and  $q_{e,cal}$  for the adsorption of basic BF by MAK and DAK. The adsorption dynamics of BF dye on MAK and DAK show better agreement with the second-

order model, compared to the first-order and intraparticle diffusion models. The  $R^2$  values for the second-order model consistently exceeded 0.930 in all experiments for both MAK and DAK. However, the  $R^2$  values obtained from the intraparticle diffusion kinetic model ranged from 0.521 to 0.871 for MAK and from 0.518 to 0.847 for DAK.

The pseudo-second-order kinetic model approach suggests that the adsorption of BF dye onto MAK and DAK adsorbents was governed by chemisorption, involving valence forces through the sharing or exchange of electrons between the adsorbent and the adsorbate.<sup>31</sup>

For a comprehensive evaluation of the BF dye adsorption process, the intraparticle diffusion model was investigated at various initial concentrations. Thus, according to the intraparticle diffusion model, when  $qt$  is plotted as a function of  $t^{0.5}$ , the plots depict a linear relationship between  $qt$  and  $t^{0.5}$ , revealing three distinct stages observed across various concentration experiments (plots not shown). These stages govern the adsorption of BF onto MAK and DAK: the first stage involves external mass transfer between the adsorbent material and BF dye, followed by the diffusion of the adsorbed molecules into the adsorbent particles. The final stage occurs when adsorption reaches equilibrium.

### Adsorption isotherms

The adsorption isotherm models the relationship between the concentration of the adsorbate and its degree of adsorption onto the adsorbent surface at a constant temperature.<sup>32</sup> The Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherms models are employed to describe the equilibrium adsorption data of BF dye, as presented in Table 4.

Table 3  
Parameters of the kinetic models for the adsorption of BF onto MAK and DAK

Model	Pseudo-first-order					Pseudo-second-order			Intraparticle diffusion	
	C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> ×10 <sup>-4</sup> (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>int</sub> (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	R <sup>2</sup>
MAK	5	4.86	3.98	0.03	0.830	5.05	710	0.999	0.32	0.521
	10	9.54	0.97	0.03	0.980	11.24	50	0.999	0.87	0.815
	20	18.36	0.29	0.03	0.986	29.41	7.3	0.939	1.91	0.900
	50	40.68	1.77	0.01	0.857	45.45	28	0.998	3.29	0.726
	100	60.31	0.75	0.01	0.944	71.43	8.2	0.991	5.42	0.871
DAK	5	4.93	3.72	0.04	0.876	5.13	712	0.999	0.32	0.518
	10	9.78	2.80	0.03	0.848	10.10	211.6	0.998	0.69	0.601
	20	18.67	1.16	0.23	0.954	20.41	53	0.999	1.09	0.790
	50	43.46	2.04	0.02	0.871	47.62	30	0.998	3.41	0.704
	100	64.87	0.91	0.01	0.947	76.92	8.8	0.991	5.63	0.847

Table 4  
Parameters of isotherm models for the removal of BF onto MAK and DAK

Adsorbents	MAK	DAK
Langmuir isotherm		
q <sub>max</sub> (mg/g)	66.67	71.43
K <sub>L</sub> (L/g)	3.46	2.36
R <sup>2</sup>	0.992	0.992
Freundlich isotherm		
K <sub>f</sub>	7.02	7.68
n	0.45	0.41
R <sup>2</sup>	0.987	0.986
Temkin isotherm		
B <sub>T</sub>	10.01	9.69
K <sub>T</sub>	6.96	13.87
R <sup>2</sup>	0.944	0.921

The  $R^2$  values obtained from the adsorption models indicate that the three isotherms provide a good fit for the adsorption of BF dye on MAK and DAK adsorbents materials. Still, the Langmuir model was found to be more compatible with the adsorption of BF dye compared to the Freundlich and Temkin models. The maximum adsorption capacities of DAK and MAK adsorbents for BF dye were 71.43 mg/g and 66.67 mg/g, respectively. The  $K_L$  value of MAK adsorbent was higher than that of DAK, suggesting that MAK may require a higher adsorption energy, which indicates stronger dynamic forces influencing the adsorption mechanism.

### Adsorbent reuse

MAK and DAK materials were reused for several cycles to assess the reusability of these

adsorbents. After each cycle, the adsorbents were dried for 4 h at 105 °C and then reused for subsequent adsorption cycles until the removal efficiency of BF decreased to less than 50%. The DAK adsorbent consistently showed higher efficiency than the MAK adsorbent until the sixth cycle, where both achieved the same percentage of BF dye removal: 41.17% for MAK and 41.25% for DAK. This similarity may be attributed to the surface area being covered by multiple layers of dye, which reduces the ionic effect of the impregnated magnesium. The performance difference in adsorption confirms that enhancing the material with magnesium oxide makes the adsorbent more effective in the first five cycles of reuse, without requiring rigorous regeneration conditions (Fig. 11).

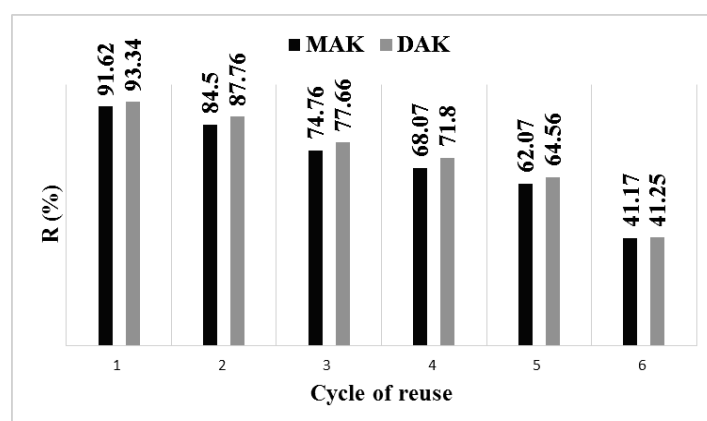


Figure 11: Number of reuse cycles for MAK and DAK in removing BF

Table 5

Comparison of different adsorbents based on BF dye adsorption capacity ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Adsorbents	Dye	$q_{\text{max}}(\text{mg/g})$	References
Chicken bones	BF	112.79	29
Magnetic NaY zeolite	BF	2.026	33
Kaolin–chitosan composite	BF	7.11	34
XG/CFLO	BF	36.23	35
TiO <sub>2</sub> /MWCNTs	BF	32.05	36
Gum-PVP/SiO <sub>2</sub>	BF	16.33	37
Gum-PVP/SiO <sub>2</sub> -magnetic	BF	91.49	37
Cation-exchange resin	BF	113.7	28
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /DE-NaOH	BF	274.73	5
Cellulose modified with maleic anhydride	BF	31.92	38
MAK	BF	66.66	This study
DAK	BF	71.42	This study

### Comparison of maximum adsorption capacities of BF dye by various adsorbents

The comparative effectiveness of MAK and DAK was assessed in conjunction with various studies. Table 5 outlines the maximum

adsorption capacities of different materials utilized for the removal of BF dye. As observed from Table 5, MAK and DAK exhibit significant adsorption capacities compared to other adsorbents, highlighting the

cost-effectiveness and eco-friendly nature of preparing adsorbents from natural apricot kernel shells, which are readily available in abundance.

## CONCLUSION

This study focuses on the technical development and valorization of biomass lignocellulosic materials. The investigated adsorbents, MAK and DAK, were utilized to effectively remove basic fuchsine dye from wastewater, demonstrating efficient performance within a short timeframe. This achievement is facilitated by using soft products and employing a gentle preparation method. Specifically, using only 0.1 g of either DAK or MAK for a duration of 90 min was sufficient to achieve 93% and 91% removal, respectively, of basic fuchsine from aqueous solutions initially containing 20 mg/L in 100 mL.

The maximum adsorption capacities of basic fuchsine dye were found to be 66.66 mg/g for MAK and 71.42 mg/g for DAK. The adsorption process was influenced by various factors, such as contact time, adsorbent dose, initial dye concentration, initial pH of the solution, and temperature. The investigated adsorbents maintained their effectiveness through 5 cycles of reuse, retaining efficiency above 50%, without needing rigorous regeneration, only requiring drying for 4 h.

The kinetics of adsorption were best described by the pseudo-second-order model, which showed better fit compared to the pseudo-first-order model and intraparticle diffusion. The equilibrium adsorption data for basic fuchsine were best fitted by the Langmuir model, followed by the Freundlich and Temkin models.

Overall, the experimental results demonstrate that this gentle and cost-effective method of valorizing agricultural residues yields biosorbents that can effectively remove dyes from wastewater, highlighting their potential for practical application.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> S. Jia, J.-M. Yu, L. Zhai, C. Yang, T. Yang *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **324**, 124100 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124100>
- <sup>2</sup> F. Zhou, W. Zhang, A. Jiang, H. Peng, L. Li *et al.*, *Ecol. Indic.*, **154**, 110874 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2023.110874>

- <sup>3</sup> M. Sulyman, J. Namieśnik and A. Gierak, *Eng. Prot. Environ.*, **19**, 611 (2016), <https://doi.org/10.17512/ios.2016.4.14>
- <sup>4</sup> C. Ren, Y. Wang, L. Yu, H. Zhang and Z. Xie, *J. Environ. Manage.*, **345**, 118882 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118882>
- <sup>5</sup> Z. Sun, G. Yao, M. Liu and S. Zheng, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **71**, 501 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.013>
- <sup>6</sup> E. Mounra, A. Malloum, J. J. Fifen and J. Conradie, *J. Mol. Model.*, **29**, 380 (2023), <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05761-8>
- <sup>7</sup> C. O. Aniagor, A. Hashem, N. M. Badawy and A. A. Aly, *Hybrid Adv.*, **3**, 100047 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100047>
- <sup>8</sup> R. Tohamy, S. S. Ali, F. Li, K. M. Okasha, Y. A.-G. Mahmoud *et al.*, *Ecotoxicol. Environ. Safet.*, **231**, 113160 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
- <sup>9</sup> A. Mehdinia, S. M. Sadat Shilsar and S. Mozaffari, *J. Iran. Chem. Soc.*, **20**, 1073 (2023), <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02732-3>
- <sup>10</sup> S. A. Mohammed, O. S. A. Al-Khazrajy, M. Abdallah, K. A. Aadim, A. Al-Mamari *et al.*, *Environ. Process.*, **10**, 63 (2023), <https://doi.org/10.1007/s40710-023-00677-0>
- <sup>11</sup> H. Patel, V. K. Yadav, K. K. Yadav, N. Choudhary, H. Kalasariya *et al.*, *Water*, **14**, 3163 (2022), <https://doi.org/10.3390/w14193163>
- <sup>12</sup> A. Hadadi, A. Imessaoudene, J.-C. Bollinger, A. A. Assadi, A. Amrane *et al.*, *Water*, **14**, 3324 (2022), <https://doi.org/10.3390/w14203324>
- <sup>13</sup> H. A. Mohammed, D. E. Sachit and M. Al-Furaiji, *J. Eng. Sustain. Dev.*, **27**, 630 (2023), <https://doi.org/10.31272/jeasd.27.5.6>
- <sup>14</sup> R. Boudraa, D. Talantikite-Touati, A. Souici, A. Djermoune, A. Saidani *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **443**, 114845 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114845>
- <sup>15</sup> N. A. Abdelwahab and E. M. H. Morsy, *Int. J. Biol. Macromol.*, **108**, 1035 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.021>
- <sup>16</sup> I. Gasmi, O. Hamdaoui, H. Ferkous and A. Alghyamah, *Ultrason. Sonochem.*, **95**, 106361 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106361>
- <sup>17</sup> T. S. Algarni and A. M. Al-Mohaimed, *J. King Saud University – Science*, **34**, 102339 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.102339>
- <sup>18</sup> Z. Zhang, C. Zhou, J. Yang, B. Yan, J. Liu *et al.*, *Sustainability*, **14**, 4082 (2022), <https://doi.org/10.3390/su14074082>
- <sup>19</sup> O. Adam, *Am. Chem. Sci. J.*, **16**, 1 (2016), <https://doi.org/10.9734/ACSJ/2016/27637>
- <sup>20</sup> L. Ouettar, E.-K. Guechi, O. Hamdaoui, N. Fertikh, F. Saoudi *et al.*, *Molecules*, **28**, 3313 (2023), <https://doi.org/10.3390/molecules28083313>
- <sup>21</sup> J. Escalante, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **169**, 112914 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112914>

- <sup>22</sup> D. Zhong, K. Zeng, J. Li, Y. Qiu, G. Flamant *et al.*, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **157**, 111989 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111989>
- <sup>23</sup> B. Janković, N. Manić, V. Dodevski, I. Radović, M. Pijović *et al.*, *J. Clean. Prod.*, **236**, 117614 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117614>
- <sup>24</sup> K. Benazouz, N. Bouchelkia, A. Imessaoudene, J.-C. Bollinger, A. Amrane *et al.*, *Water*, **15**, 3728 (2023), <https://doi.org/10.3390/w15213728>
- <sup>25</sup> Y. S. Al-Degs, M. A. M. Khraisheh, S. J. Allen and M. N. Ahmad, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 944 (2009), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.081>
- <sup>26</sup> S. Boumchita, A. Lahrichi, Y. Benjelloun, S. Lairini, V. Nenov *et al.*, *J. Mater. Environ. Sci.*, **7**, 73 (2016)
- <sup>27</sup> F. I. M. S. Sangor and M. A. Al-Ghouti, *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, **8**, 100394 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100394>
- <sup>28</sup> G. Bayramoglu, B. Altintas and M. Y. Arica, *Chem. Eng. J.*, **152**, 339 (2009), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.051>
- <sup>29</sup> L. N. Côrtes, S. P. Druzian, A. F. M. Streit, T. R. Santanna Cadaval Jr., G. C. Collazzo *et al.*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 28574 (2019), <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3679-2>
- <sup>30</sup> T. A. Khan, R. Rahman and E. A. Khan, *Earth Syst. Environ.*, **3**, 38 (2017), <https://doi.org/10.1007/s40808-017-0284-1>
- <sup>31</sup> K. Y. Foo and B. H. Hameed, *Bioresour. Technol.*, **103**, 398 (2012), <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.116>
- <sup>32</sup> A. Ahmad, M. Rafatullah, O. Sulaiman, M. H. Ibrahim and R. Hashim, *J. Hazard. Mater.*, **170**, 357 (2009), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.087>
- <sup>33</sup> M. Shirani, A. Semnani, H. Haddadi and S. Habibollahi, *Water Air Soil Pollut.*, **225**, 2054 (2014), <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2054-2>
- <sup>34</sup> R. E. A. Dissanayake, I. M. Premarathne, S. S. Iqbal, N. Priyantha, M. C. M. Iqbal, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **19**, 9519 (2022), <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03711-6>
- <sup>35</sup> I. Apostol, N. Anghel, F. Doroftei, A. Bele and I. Spiridon, *Mater. Today Chem.*, **27**, 101299 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101299>
- <sup>36</sup> A. F. Dawood and M. A. A. K. Khalil, *Mater. Today Proc.*, **49**, 2888 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.221>
- <sup>37</sup> A. Sayed, G.A. Mahmoud, H. Said and A.A. Diab, *Mater. Chem. Phys.*, **280**, 125731 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125731>
- <sup>38</sup> Y. Zhou, Q. Jin, X. Hu, Q. Zhang and T. Ma, *J. Mater. Sci.*, **47**, 5019 (2012), <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6378-2>