

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :43/D3C/2022

Série :09/Ch/2022

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT 3^{ème} Cycle (LMD)

En Chimie Analytique et Environnement

Option : Traitement des Eaux

**ÉLABORATION DE NOUVEAUX SUPPORTS
D'ADSORPTION POUR LA DÉPOLLUTION DES EAUX**

Par M^{me} :

BOUKERZA Moufida Imene

Devant le Jury :

Président	Abdelaziz BOULKAMH	Professeur Université des Frères Mentouri- Constantine 1
Rapporteur pour soutenance	Brahim KEBABI	Professeur Université des Frères Mentouri- Constantine 1
Examineur	Mustafa CHIKHI	Professeur Université Constantine 3
Examineur	Hassina BOUGHERARA	Professeur Université des Frères Mentouri- Constantine 1
Membre Invité	Ammar MENNOUR	Professeur Université des Frères Mentouri- Constantine 1

Soutenance le 21/06/2022

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À la mémoire de mon très cher père en ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves

À ma mère, à qui je dois la réussite, pour l'éducation qu'elle m'a prodiguée ; avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'elle a consentis à mon égard, pour le sens du devoir qu'elle m'a enseigné depuis mon enfance

À mon mari Abdallah, pour ses sacrifices, ses encouragements et son support indéfectible

À mes chers et adorables fils Dhia Eddine et Mohamed Djaouad

À ma sœur Radja et mes frères Samir et Amir

À ma belle famille

À toute ma famille et mes amies et mes collègues le long de mes études ...

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Pollution et Traitement des Eaux (LPTE) de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1 sous la direction de Monsieur le Professeur **Ammar MENNOUR**.*

Mes plus vifs remerciements s'adressent à mon encadreur qui a suivi et dirigé ce travail durant ces années. Je le remercie tout particulièrement pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour les conseils avisés qu'il a su me prodiguer tout au long de ce travail ainsi que pour sa patience et sa compréhension.

*Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à Professeur **Abdelaziz BOULKAMH** pour avoir bien voulu examiner ce travail et présider le jury.*

*Toute ma gratitude et mes remerciements au Professeur **Brahim KEBABI** pour avoir bien accepté d'encadrer mon travail durant la soutenance.*

*Je suis très honorée de la présence à ce jury de Monsieur le Professeur **Mustapha CHIKHI** de l'Université Constantine 3. Je lui adresse mes remerciements pour avoir bien voulu accepter de juger ce mémoire et d'en être l'examineur.*

*Je tiens à remercier vivement Madame **Hassina BOUGHERARA** professeur à l'Université Mentouri de Constantine d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury de soutenance.*

*Mon remerciement aussi à Mr. **Lazhar FOUGHALI** Maître de conférences à l'Institut des Sciences et Techniques Appliquées (ISTA), Université Oum el Bouaghi pour son aide précieuse.*

*Je n'oublie pas de remercier **M^{me} Boukhalfa** pour ses conseils, ses encouragements et tous mes enseignants le long de mes études.*

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire B3 : Besma Rima, Imene, Loubna, Imène, Souad, Sara, Amina, Lamia.

Enfin, à toutes les personnes qui nous ont permis d'en arriver là, à toutes celles qui nous ont écouté, soutenu et remonté le moral.

Merci...

Résumé

Ce travail a pour objet l'étude et la modélisation de la sorption du bore et de la rhodamine B, à partir de leurs solutions aqueuses par un biomatériau naturel, non conventionnel, de faible coût et disponible localement : le grignon d'olive. Les effets des paramètres opératoires (pH, temps du contact, concentration du polluant, masse de l'adsorbant et la température du milieu) sur la sorption de ces polluants ont été étudiés et discutés.

L'adsorption du bore par le grignon d'olive est un phénomène exothermique qui augmente avec l'augmentation du pH, atteint un maximum autour de pH 8.5 et diminue avec l'augmentation ultérieure du pH. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du polluant sur l'adsorbant. Les études de sorption ont révélé que les modèles isothermes de pseudo-premier ordre et de Langmuir sont les plus appropriés pour décrire la cinétique et l'équilibre d'adsorption du bore.

L'analyse des résultats expérimentaux révèle que l'adsorption de la rhodamine B par le grignon d'olive est conforme au modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par ailleurs, le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire le phénomène. La capacité d'adsorption du grignon d'olives en rhodamine-B reste contrôlée par les conditions de mise en œuvre. Les études cinétiques ont montré que le procédé de sorption atteint l'équilibre au bout de 120 minutes. La capacité de sorption maximale en rhodamine par le grignon d'olives est de 79.8 mgg^{-1} . Ce résultat est atteint à 285 K, à un pH de 4 et avec un temps de contact de 120 minutes.

L'étude par spectroscopie infrarouge démontre que l'adsorption du bore sur les grignons d'olives, implique les groupes hydroxyles superficiels de l'adsorbant comme sites de liaison. De même, la comparaison des spectres FTIR du GO avant et après l'adsorption de la RhB fournit une preuve directe de l'implication des groupements fonctionnels superficiels hydroxyle, carboxyle et amino dans la liaison de RhB.

Mots clés : Bore ; Rhodamine B ; Biosorption ; Grignon d'olive ; Cinétique d'adsorption.

Abstract

This work aims to study and model the sorption of boron and rhodamine B, from their aqueous solutions, by a natural, unconventional, low-cost and locally available biomaterial: olive pomace. The effects of the operating parameters (pH, contact time, pollutant concentration, mass of the adsorbent and the temperature of the medium) on the sorption of these pollutants have been studied and discussed.

The adsorption of boron by olive pomace is an exothermic phenomenon which increases with increasing pH, reaches a maximum around pH 8.5 and decreases with further increase in pH. The results obtained relating to the kinetics and the adsorption isotherms were used to clarify the mode of attachment of the pollutant to the adsorbent. Sorption studies revealed that pseudo-first-order isothermal and Langmuir models are the most suitable to describe boron adsorption kinetics and their equilibrium, respectively.

Analysis of the experimental results reveals that the adsorption of rhodamine B by olive pomace conforms to the Langmuir adsorption isotherm model. Moreover, the pseudo-second-order kinetic model is the most suitable for describing the phenomenon. The adsorption capacity of olive pomace in rhodamine-B remains controlled by the conditions of implementation. Kinetic studies have shown that the sorption process reaches equilibrium after 120 minutes. The maximum rhodamine sorption capacity by olive pomace is 79.8 mg g^{-1} . This result is achieved at 285 K, a pH of 4 and with a contact time of 120 minutes.

The study by infrared spectroscopy demonstrates that the adsorption of boron on olive pomace involves the superficial hydroxyl groups of the adsorbent as binding sites. Similarly, comparison of the FTIR spectra of OP before and after RhB adsorption provides direct evidence for the involvement of surface hydroxyl, carboxyl, and amino functional groups in RhB binding.

Keywords: Boron; Rhodamine B; Biosorption; Olive pomace; Sorption kinetics.

يهدف هذا العمل إلى دراسة ونمذجة ادمصاص البور والرودامين ب، من محاليلهما المائية، بواسطة مادة حيوية طبيعية وغير تقليدية ومنخفضة التكلفة ومتوفرة محلياً: ثفل الزيتون. تمت دراسة ومناقشة تأثير معاملات التشغيل (الرقم الهيدروجيني، زمن التلامس، تركيز الملوثات، كتلة المادة الماصة ودرجة حرارة الوسط) على ادمصاص هذه الملوثات. يعد ادمصاص البور بواسطة ثفل الزيتون ظاهرة طاردة للحرارة تزداد مع زيادة الرقم الهيدروجيني، وتصل إلى حد أقصى يبلغ حوالي 8.5 وتنخفض مع زيادة أخرى في الرقم الهيدروجيني. تم استغلال النتائج التي تم الحصول عليها فيما يتعلق بالخواص الحركية ومتساويات الامتزاز لتوضيح طريقة تثبيت الملوثات على الممتزات، حيث أظهرت دراسات الادمصاص أن النماذج المتساوية من الدرجة الأولى ولانجمير هي الأنسب لوصف حركية امتزاز البور وتوازنها على التوالي.

يكشف تحليل النتائج التجريبية أن امتزاز رودامين ب (RhB) بواسطة ثفل الزيتون يتوافق مع نموذج لانجمير علاوة على ذلك، فإن النموذج الحركي من الدرجة الثانية هو الأنسب لوصف الظاهرة. تظل قدرة ادمصاص ثفل الزيتون في الرودامين ب خاضعة لشروط التنفيذ. أظهرت الدراسات الحركية أن عملية ادمصاص تصل إلى التوازن بعد 120 دقيقة. قدرة ادمصاص ثفل الزيتون القصوى للرودامين هي 79.8 mgg^{-1} . تتحقق هذه النتيجة عند 285K عند درجة حموضة 4 وزمن تلامس 120 دقيقة. توضح الدراسة التي أجراها التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) أن امتزاز البور على ثفل الزيتون يتضمن مجموعات الهيدروكسيل السطحية من الممتزات كمواقع ربط. وبالمثل، فإن مقارنة أطياف FTIR لثفل الزيتون قبل وبعد امتزاز RhB توفر دليلاً مباشراً على مشاركة مجموعات وظيفية هيدروكسيل وكربوكسيل وأمينية في ربط RhB.

الكلمات المفتاحية: البور، الرودامين ب، الامتزاز، ثفل الزيتون، حركية الامتزاز.

Liste des figures

Figure 1.1 : Fraction de H_3BO_3 et $[B(OH)_4]^-$ en fonction du pH de l'eau de mer. (Adapté de Marston et al., 2005).....	4
Figure 1.2 : Résines chélatrices avec des groupes NMDG, utilisées pour éliminer le bore des solutions aqueuses	9
Figure 1.3 : Mécanisme de liaison du bore par une résine chélatrice de type NMDG. (Adapté de Marston et al., 2005).....	9
Figure 1.4 : Diagramme montrant le pourcentage de littérature disponible sur l'élimination des colorants.....	14
Figure 1.5 : Formes moléculaires de RhB (formes cationique et zwitterionique).....	26
Figure 1.6 : Le traitement de l'olive et les déchets produit.....	28
Figure 2.1 : Les grignons d'olives : (a) à l'état brut et (b) après broyage.....	31
Figure 2.2 : Détermination du pH_{pzc} de GO.....	33
Figure 2.3 : Structures des complexes possibles d'acide borique avec l'azométhine $-H$	36
Figure 2.4 : Structure de l'azométhine $-H$	36
Figure 2.5 : Spectrophotomètre SHIMADZU 1650 PC.....	38
Figure 2.6: Spectrophotomètre Infrarouge TENSOR27.....	39
Figure 3.1 : Effet du pH. Adsorption de bore sur les GO.....	42
Figure 3.2: Fixation de $B(OH)_3$ sur le grignon. Interaction de type acide-base avec les groupements hydroxyle à $pH < pH_{pzc}$	43
Figure 3.3: Fixation par liaisons hydrogènes des $B(OH)_4^-$ sur le grignon à $pH_{pzc} \leq pH \leq pKa$	44
Figure 3.4 : Isotherme d'adsorption de bore sur les GO ($m= 1g, t = 180mn, V = 100mL, pH_{eq}$).....	45
Figure 3.5: Linéarisation de Langmuir ($m = 1g, t = 180mn, V = 100mL, pH_{eq}$).....	48
Figure 3.6: Linéarisation de Freundlich ($m = 1g, t = 180mn, V = 100mL, pH_{eq}$).....	48
Figure 3.7 : Application du modèle de Tempkin pour l'adsorption du bore par le grignon d'olive. ($m = 1g, t = 180mn, V = 100mL, pH_{eq}$).....	50
Figure 3.8 : Linéarisation de Dubinin-Radushkevich.....	51

Figure 3.9 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du bore par le grignon d'olive ($m = 1\text{g}$, $V = 50\text{mL}$, pH_{eq}).....	53
Figure 3.10 : Application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du bore par le grignon d'olive.....	57
Figure 3.11 : Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du bore par le grignon d'olive.....	57
Figure 3.12 : Application du modèle d'Elovich pour l'adsorption du bore par le grignon d'olive.....	58
Figure 3.13 : Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du bore sur le grignon d'olive.....	58
Figure 3.14: Spectres FTIR combinés du grignon avant et après l'adsorption du bore à différents niveaux de concentrations initiales C_0 de bore a) 0 mgL^{-1} b) 30 mgL^{-1} c) 60 mgL^{-1} d) 90 mgL^{-1}	61
Figure 3.15 : Effet du pH sur l'adsorption de RhB sur le grignon d'olive à 22°C et diverses concentrations initiales de RhB.....	63
Figure 3.16 : Effet du pH sur l'adsorption de RhB sur le grignon d'olive.....	65
Figure 3.17 : Isothermes d'adsorption de RhB sur le grignon d'olive.....	66
Figure 3.18 : Linéarisation de Langmuir.....	68
Figure 3.19 : Linéarisation de Freundlich.....	68
Figure 3.20 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale de colorant sur l'élimination du RhB sur le grignon d'olive (à 293K et pH initial naturel).....	70
Figure 3.21 : Linéarisation Pseudo-Premier ordre.....	71
Figure 3.22 : Linéarisation pseudo-second ordre.....	72
Figure 3.23 : Linéarisation Elovich.....	75
Figure 3.24 : Linéarisation intra-particulaire.....	76
Figure 3.25 : Spectres FTIR combinés de GO avant et après l'adsorption de RhB à différentes concentrations initiales de RhB : a) avant adsorption ; c) $[\text{RhB}]_0 = 700\text{ mg L}^{-1}$	77
Figure 3.26 : Spectres FTIR combinés de GO avant et après l'adsorption de RhB à différentes concentrations initiales de RhB : a) avant adsorption ; b) $[\text{RhB}]_0 = 400\text{ mg L}^{-1}$; c) $[\text{RhB}]_0 = 700\text{ mg L}^{-1}$	77

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Composition des grignons d'olives	29
Tableau 1.2 : Effet des blocs nutritionnels sur la croissance d'animaux	30
Tableau 3.1 : Résultats expérimentaux des essais d'adsorption.....	45
Tableau 3.2 : Paramètres des isothermes d'adsorption du bore sur le grignon d'olive.	51
Tableau 3.3 : Constantes de la cinétique de l'adsorption du bore sur le grignon d'olive...	56
Tableau 3.4 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de RhB sur le grignon d'olive.....	69
Tableau 3.5 : Paramètres cinétiques pour la biosorption de RhB sur GO.....	73
Tableau 3.6 : Capacité d'adsorption maximale de certains adsorbants pour RhB.....	79

Liste des figures

Liste des tableaux

PRÉAMBULE 1

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. LE BORE 3

1.1.1. Introduction 3

1.1.2. Chimie du bore en solution aqueuse 4

1.1.3. Problèmes liés au bore..... 5

1.1.4. Effet du bore sur les plantes 5

1.1.5. Effet du bore sur les animaux et les humains..... 6

1.1.6. Nouvelles normes 7

1.1.7. Technologies d'élimination du bore 8

1.1.7.1. Méthodes d'adsorption 8

1.1.7.2. Méthodes membranaires 10

1.1.7.3. Méthodes hybrides 11

1.1.7.4. Autres méthodes 11

1.1.8. Méthodes d'analyse du bore..... 12

1.1.9. Conclusion..... 12

1.2. LA RHODAMINE B..... 13

1.2.1. Généralités sur les colorants..... 13

1.2.2. Problème environnemental..... 15

1.2.3. Effets néfastes des eaux usées chargées en colorants 15

1.2.4. Colorant..... 17

1.2.5. Teinture 17

1.2.6. Systèmes de classification des colorants..... 18

1.2.7. Inconvénients des colorants 19

1.2.8. Technologies de traitement et d'élimination des colorants. 19

1.2.9. Méthodes de traitement physique des eaux usées chargées de colorant 20

1.2.9.1. Adsorption 20

1.2.9.2. Échange ionique..... 20

1.2.9.3. Procédés membranaires 21

1.2.9.4. Coagulation-Floculation et Précipitation 22

1.2.10. Traitement chimique 24

1.2.10.1. Irradiation..... 24

1.2.10.2. Processus oxydants	24
1.2.11. Traitements biologiques	24
1.2.12. Le charbon actif comme matériau de sorption dans les procédés d'adsorption	25
1.2.13. LA RHODAMINE B	25
1.3. L'ADSORBANT	27
1.3.1. La biosorption	27
1.3.2. Les biosorbants.....	27
1.3.3. Le grignon d'olive.....	28
1.3.4. Description des voies de valorisations possibles.....	29
1.3.4.1. Utilisation dans l'alimentation animale	29
1.3.4.2. Utilisation en tant que combustible.....	30
1.3.4.3. Le compostage	30

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1. Préparation du grignon d'olive	31
2.2. Caractérisation de l'adsorbant	31
2.2.1. Détermination de la surface spécifique	31
2.2.2. Détermination du point de charge zéro	32
2.2.3. Analyse spectrale par spectroscopie FTIR	33
2.3. Préparation des solutions de bore	34
2.4. Réactifs utilisés.....	34
2.5. Produits chimiques	35
2.6. Préparation de la Rhodamine B	35
2.7. Méthodes d'analyse	35
2.7.1. Essais d'adsorption du bore sur les grignons d'olives	35
2.7.1.1. Dosage du bore : Méthode à l'azométhine-H	36
2.7.2. Essais d'adsorption de la rhodamine B sur les grignons d'olives.....	37
2.8. Appareillages	38
2.8.1. Mesure du pH.....	38
2.8.2. Spectrophotomètres.....	38
2.8.2.1. Spectroscopie UV-Vis.	38
2.8.2.2. Spectroscopie FTIR	38

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. ADSORPTION DU BORE SUR LE GRIGNON D'OLIVE.....	40
--	-----------

3.1.1.	Effet du pH	40
3.1.2.	Effet de la température	44
3.1.3.	Isothermes d'adsorption	46
3.1.3.1.	Linéarisations des isothermes	46
a)	Isotherme de Langmuir	46
b)	Isotherme de Freundlich	47
c)	Isotherme de Tempkin	49
d)	Modèle de Dubinin-Radushkevich	50
3.1.4.	Conclusion.....	52
3.1.5.	Cinétique d'adsorption	52
3.1.5.1.	Cinétique de pseudo-premier ordre.....	53
3.1.5.2.	Cinétique de pseudo-deuxième ordre.....	54
3.1.5.2.	Modèle de ELOVICH.....	55
3.1.5.3.	Processus de diffusion	55
3.1.5.3.1.	Processus de diffusion intra-particulaire.....	55
3.1.6.	Analyse FTIR	59
3.1.7.	Conclusion.....	62
3.2.	ADSORPTION DE LA RHODAMINE B SUR LE GRIGNON D'OLIVE	63
3.2.1.	Effet du pH	63
3.2.2.	Effet de la température	65
3.2.3.	Isothermes d'adsorption	65
3.2.4.	Étude cinétique d'adsorption.....	69
3.2.4.1.	Modèle cinétique du pseudo premier ordre	70
3.2.4.2.	Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre.....	72
3.2.4.3.	Modèle d'Elovich	74
3.2.4.4.	Modèle de diffusion intra-particulaire	75
3.2.5.	Spectroscopie FTIR.....	76
3.2.6.	Comparaison avec d'autres matériaux	78
3.2.7.	Conclusion.....	79
	CONCLUSION GÉNÉRALE	80
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	82

PRÉAMBULE

PRÉAMBULE

Même si nous savons tous que l'eau est essentielle à la vie, nous la jetons quand même. Environ 80 % des eaux usées mondiales sont rejetées, en grande partie non-traitées, dans l'environnement, polluant les rivières, les lacs et les océans.

Ce problème répandu de pollution de l'eau met en péril notre santé. L'eau insalubre tue plus de personnes chaque année que la guerre et toutes les autres formes de violence combinées. Pendant ce temps, nos sources d'eau potable sont limitées : moins de 1 % de l'eau douce de la planète nous est réellement accessible. Sans action, les défis ne feront qu'augmenter d'ici 2050, lorsque la demande mondiale en eau douce devrait être supérieure d'un tiers à ce qu'elle est actuellement.

Sirotez un verre d'eau fraîche et claire pendant que vous lisez ceci, et vous penserez peut-être que la pollution de l'eau est un problème . . . ailleurs. Mais alors que la plupart des gens ont accès à de l'eau potable, des contaminants potentiellement nocifs - de l'arsenic au cuivre en passant par le plomb - ont été trouvés dans l'eau de robinet de tous les pays.

Pourtant, nous ne sommes pas désespérés face à la menace qui pèse sur l'eau potable. Pour mieux comprendre le problème et ce que nous pouvons faire pour y remédier, voici un aperçu de ce qu'est la pollution de l'eau, de ses causes et de la manière dont nous pouvons nous protéger.

La pollution de l'eau se produit lorsque des substances nocives - souvent des produits chimiques ou des micro-organismes - contaminent un ruisseau, une rivière, un lac, un océan, un aquifère ou une autre masse d'eau, dégradant la qualité de l'eau et la rendant toxique pour les humains ou l'environnement.

L'eau est particulièrement vulnérable à la pollution. Connue comme un « solvant universel », l'eau est capable de dissoudre plus de substances que tout autre liquide sur terre. C'est aussi pourquoi l'eau est si facilement polluée. Les substances toxiques provenant de l'agriculture, des villes et des usines s'y dissolvent facilement et s'y mélangent, provoquant une pollution de l'eau.

Lorsque la pluie tombe et s'infiltre profondément dans la terre, remplissant les fissures, les crevasses et les espaces poreux d'un aquifère (essentiellement un entrepôt souterrain d'eau), elle devient une eau souterraine, l'une de nos ressources naturelles les moins visibles mais les plus importantes. Pour certaines personnes dans les zones rurales,

c'est leur seule source d'eau douce. Les eaux souterraines sont polluées lorsque des contaminants - des pesticides et des engrais aux déchets lessivés des décharges et des fosses septiques - pénètrent dans un aquifère, le rendant impropre à l'usage humain. Débarrasser les eaux souterraines des contaminants peut être difficile, voire impossible, ainsi que coûteux. Une fois pollué, un aquifère peut être inutilisable pendant des décennies, voire des milliers d'années. Les eaux souterraines peuvent également répandre la contamination loin de la source de pollution d'origine lorsqu'elles s'infiltrent dans les cours d'eau, les lacs et les océans.

Couvrant environ 70% de la terre, l'eau de surface est ce qui remplit nos océans, nos lacs, nos rivières et tous ces autres morceaux bleus sur la carte du monde. Mais une partie importante de cette eau est en péril. Selon les enquêtes les plus récentes sur la qualité de l'eau (Environmental Protection Agency des États-Unis), près de la moitié de nos rivières et ruisseaux et plus d'un tiers de nos lacs sont pollués et impropres à la baignade, à la pêche et à la consommation. La pollution par les nutriments, qui comprend les nitrates et les phosphates, est le principal type de contamination de ces sources d'eau douce. Alors que les plantes et les animaux ont besoin de ces nutriments pour se développer, ils sont devenus un polluant majeur en raison des déchets agricoles et du ruissellement des engrais. Les rejets de déchets municipaux et industriels y contribuent également.

Cette modeste étude traite de deux pollutions, entre autres, et d'une façon possible de les traiter. La pollution par le bore et la pollution par un colorant très répandu : la Rhodamine B.

CHAPITRE 01

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. LE BORE

1.1.1. Introduction

Le bore est un semi-métal, situé dans le bloc P (groupe 13) du tableau périodique. Dans ses propres propriétés, il se situe quelque part entre l'aluminium et le carbone. Les isotopes stables du bore sont de masse 10 et 11 avec un rapport estimé de 20 :80% (Tu et al., 2010). Le bore élémentaire a un point de fusion élevé, une bonne dureté et il est un assez mauvais conducteur d'électricité. Le bore a divers états d'oxydation dans les composés, mais le plus important et le plus commun est +3. Il apparaît dans des états d'oxydation inférieurs, mais ces états se retrouvent dans des composés tels que, par exemple, les borates supérieurs seulement (Tu et al., 2010 ; Power et Woods, 1997).

Le bore est un élément omniprésent dans les roches, le sol et l'eau, et bien qu'il soit largement distribué dans la nature, il n'y est présent qu'à des concentrations faibles à très faibles (Jay Murray et Human, 1995). La teneur moyenne en bore de la croûte terrestre est de 10 mg/L (Badruk et al., 1999). Dans les sols, sa concentration moyenne se situe entre 10 et 20 mg/L. De vastes régions du monde souffrent d'une carence en cet élément. La teneur en bore des roches varie de 5 mg/L dans les basaltes à 100 mg/L dans les schistes sédimentaires. L'eau de mer contient en moyenne 4,6 mg/L de bore avec une variation de concentration de 0,5 à 9,6 mg/L. La concentration de bore dans l'eau douce est généralement de moins de 0,01 mg/L à 1,5 mg/L et augmente considérablement dans les zones où les sols sont riches en bore - la partie ouest des États-Unis et un sol s'étendant de la mer Méditerranée au Kazakhstan (Sarp et Thesis, 2006). Dans la nature, on le trouve principalement sous la forme de plus de 200 minéraux avec différentes quantités de calcium, de sodium ou de magnésium. Parmi eux, les plus fréquents sont : le borax, le tincal, la colémanite, l'ulexite et la kernite (Sahin, 2002). Le bore peut être présent dans la nature sous la forme : d'acide orthoborique non dissocié, d'anions partiellement borate sous forme de polyborates, de complexes de métaux de transition et de complexes de fluoroborate (Wyness et al., 2003). Ces formes sont principalement présentes dans les eaux de surface — le bore dans les eaux de surface en Europe varie de moins de 10 mg/L à plus de 1000 mg/L (Neal et al., 1998). On le trouve également dans les eaux souterraines, les eaux saumâtres ou les sources chaudes, en particulier dans les zones géothermiques ou tectoniques (Badruk et al., 1999 ; Wyness et al., 2003 ; Melnyk et al., 2005). En général, la quantité de bore dans l'eau douce dépend de

facteurs tels que la nature géochimique de la zone de drainage, la proximité des régions côtières marines et les apports des effluents industriels et urbains (Loizou et al., 2010).

1.1.2. Chimie du bore en solution aqueuse

Le bore apparaît principalement sous forme d'acide borique dans le milieu aquatique. L'acide borique est une substance solide soluble dans l'eau — avec une solubilité de 55 g/L à 25 °C. Comme le bore est un élément déficient en électrons, l'acide borique agit comme un acide faible. Sa valeur de pKa peut être déterminée à des concentrations relativement faibles, notamment inférieures à 22 mg/L (Tu et al., 2010), lorsque seules les espèces mononucléaires $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$ sont présentes.

Dans la figure 1.1, les fractions d'acide borique et de borate en fonction du pH sont représentées (Edzwald et Haarhoff, 2011). Lorsque le pH augmente au-dessus de la valeur de pKa, la plupart des anions borate peuvent être trouvés. Les polyborates apparaissent à des concentrations supérieures à 1000 mg/L de bore (Kabay et al., 2010).

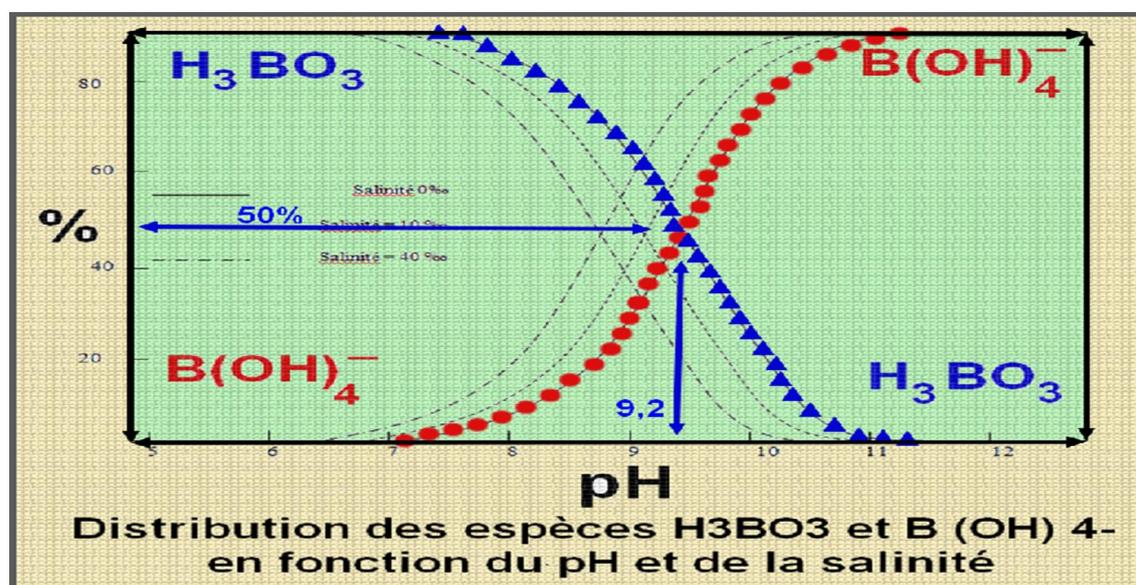


Figure 1.1 : Fraction de H_3BO_3 et $[B(OH)_4]^-$ en fonction du pH de l'eau de mer.

(Adapté de Marston et al., 2005)

1.1.3. Problèmes liés au bore

Au cours des dernières années, une augmentation significative de la concentration de bore dans les eaux de surface a été observée. L'augmentation ainsi que les fluctuations de concentration dans différentes zones sont causées par de nombreux facteurs naturels et anthropiques. Pour les sources naturelles on peut compter l'altération des roches et le lessivage des dépôts de sel. Les gisements de bore naturel apparaissent principalement sur le littoral. En raison de la haute volatilité de cet élément, le bore se retrouve dans les précipitations des zones côtières. La même composante se retrouve dans les « pluies acides » également issues des activités industrielles (Wyness et al., 2003). Les activités industrielles sont également la raison de l'augmentation de la quantité de bore dans les eaux de surface.

L'acide borique et les sels de bore sont largement utilisés dans de nombreuses branches de l'industrie et utilisés comme conservateurs (Badruk et al., 1999 ; Wyness et al., 2003 ; Melnyk et al., 2005). Récemment, certains composés du bore ont été utilisés dans la fabrication de carburants, de réfrigérants et de catalyseurs à haute énergie (Sahin, 2002). En raison de tous ces facteurs, la concentration de bore dans les eaux de surface des zones industrielles et urbaines continue d'augmenter. Par conséquent, le problème de l'élimination du bore de l'eau n'est pas seulement lié aux pays disposant de gisements naturels de cet élément, mais il est également devenu le problème critique pour les pays industrialisés.

1.1.4. Effet du bore sur les plantes

Le rôle essentiel du bore dans les plantes a été décrit pour la première fois dans les années 20 du XXe siècle (Takano et al., 2008). Le bore est un micronutriment essentiel à la culture des fruits et légumes (Melnyk et al., 2005). Cet élément doit être soumis à une attention particulière car sa carence et son excès sont nocifs pour de nombreuses plantes, et l'écart entre ces deux niveaux est très étroit (Badruk et al., 1999 ; Kabay et al., 2006 ; Nadav, 1999). Le bore joue un rôle important dans la croissance et le fonctionnement normaux des plantes (Takano et al., 2008 ; Nadav, 1999) tandis que sa déficience inhibe la croissance du tissu méristématique, perturbe la formation normale des cellules et retarde les réactions enzymatiques. Des effets visibles peuvent être observés dans l'interruption de la croissance des racines et des feuilles, l'épaississement des feuilles, la fissuration de l'écorce, un mauvais bourgeonnement, une ramification excessive et une réduction de la germination (Nadav, 1999 ; Brown et Hu, 1997). Lorsque la quantité de bore est supérieure à ce qui est nécessaire, il y a des signes d'effets toxiques : pointes jaunes des feuilles, défoliation, taches sur les

fruits, pourriture et chute des fruits non mûrs (Melnyk et al., 2005 ; Kabay et al., 2006 ; Nadav, 1999 ; Kabay et al., 2004 ; McLeod and Ciravolo, 1998). Ces effets entraînent le nanisme ou la mort des plantes, dans une certaine mesure.

Le bore peut agir sur presque toutes les cultures. Sa concentration dans l'eau d'irrigation ne doit pas dépasser 0,3–4 mg/L selon le type de culture et les caractéristiques du sol. En production agricole, la toxicité du bore est plus difficile à gérer que la carence en bore qui peut être évitée par une fertilisation appropriée (Takano et al., 2008). Différentes plantes peuvent tolérer le bore à un niveau différent. Certaines plantes sont plus et d'autres moins sensibles à l'excès de composés de bore (Tu et al., 2010 ; McLeod et Ciravolo, 1998). Tu et al. (Tu et al., 2010) ont recueilli des données sur les doses tolérables de bore pour de nombreuses cultures agricoles et les ont divisées en trois groupes (Tu et al., 2010) : Sensible, avec la tolérance B : 1,0 ppm, Semi-sensible, avec la tolérance B : 1,0–2,0 ppm et Tolérant, avec la tolérance B : supérieure à 2,0 ppm.

1.1.5. Effet du bore sur les animaux et les humains

Selon les recherches médicale et biologique, les composés du bore font partie du deuxième groupe de substances toxiques (Melnyk et al., 2005). Depuis 1981, de nombreuses études sur différentes espèces d'animaux (Sarp et Thesis, 2006) ont montré l'effet d'une carence en bore sur la composition et le fonctionnement de nombreuses parties du corps d'un animal (Sarp et Thesis, 2006). Cet élément a un effet positif sur le métabolisme de plusieurs autres nutriments comme le calcium, le cuivre ou l'azote (Rainey et al., 1999). Il a été noté qu'une carence en bore réduisait l'absorption du calcium, du magnésium et du phosphore (Sarp et Thesis, 2006). Le bore est également un élément important dans l'alimentation humaine, mais sa fonction n'est pas aussi univoque que pour les plantes (Sarp et Thesis, 2006) et son action n'est pas entièrement comprise. Les organismes des mammifères n'ont besoin de bore qu'en très petites quantités. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a défini une dose de 1 à 13 mg/jour de bore comme sûre et adéquate pour un individu en bonne santé (McLeod et Ciravolo, 1998).

Le bore a un effet positif sur le fonctionnement de nombreux organes, mais la consommation à long terme d'eau et de nourriture avec une teneur en bore accrue entraîne la création de problèmes avec les systèmes cardiovasculaire, coronaire, nerveux et reproducteur (McLeod et Ciravolo, 1998 ; Melnik et al., 2008). De plus, cela provoque des changements dans la composition sanguine, des effets neurologiques, des troubles physiques

et du développement intellectuel des enfants. L'excès de bore peut être particulièrement dangereux pour les femmes enceintes car il augmente le risque de pathologie congénitale. Des doses supérieures à 500 mg/jour peuvent provoquer des nausées, des vomissements et des diarrhées, une anorexie ou une perte de poids (McLeod et Ciravolo, 1998 ; Melnik et al., 2008). Le bore est un minéral présent naturellement dans les aliments. On le trouve dans les fruits frais et secs, ainsi que dans les légumes et les noix (McLeod et Ciravolo, 1998). Les mammifères ne présentent aucun effet sur la carence en bore et les organismes n'ont besoin que des quantités provenant des aliments (Melnik et al., 2008).

1.1.6. Nouvelles normes

Les composés de bore relativement longs n'ont pas été traités en termes de risques toxiques. En 1993, l'Union européenne a lancé les premières tentatives pour déterminer les risques causés par le bore pour l'environnement et pour la santé humaine. La même année, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a classé cet élément sur une liste de normes d'eau potable et a déterminé le niveau de bore admissible à 0,3 mg/L. À cette époque, cependant, on ne connaissait aucune technologie permettant d'atteindre un tel niveau de teneur en bore. Pour cette raison, l'OMS a élevé ce seuil à 0,5 mg/L en 1998 (Sarp et Thesis, 2006 ; Wyness et al., 2003 ; Kabay et al., 2006). Dernièrement, le Comité de qualité de l'eau potable, lors de sa réunion du 9 au 13 novembre 2009, a recommandé la valeur guide de bore à 2,4 mg/L conformément aux dernières données du Royaume-Uni et des États-Unis sur les apports alimentaires (Edzwald et Haarhoff, 2011 ; Tu et al., 2011). La valeur recommandée révisée a été intégrée aux Recommandations pour la qualité de l'eau de boisson (4e édition, publiée en 2011 (WHO, 2011)).

La directive de l'OMS a été formulée sur la base de considérations de santé humaine uniquement. Elle n'est pas applicable à l'eau d'irrigation où l'ancienne norme doit encore être appliquée. La teneur en bore dans l'eau potable, l'eau d'irrigation ainsi que dans les eaux usées est ajustée dans le monde entier. Cependant, le niveau de bore recommandé varie selon les pays et les régions. Hilal et al. (Hilal et al., 2011) ont résumé les concentrations maximales de B dans l'eau potable pour de nombreuses régions du monde. Dans l'Union européenne, y compris au Royaume-Uni, ainsi qu'en Corée du Sud et au Japon, la quantité maximale de bore dans l'eau potable est maintenue au niveau de 1,0 mg/L. Les États-Unis n'ont pas de réglementation fédérale et le niveau autorisé dépend de l'État (par exemple, État du Minnesota 0,6 mg/L, État de Floride 0,63 mg/L, État de Californie 1,0 mg/L). En

Nouvelle-Zélande, la valeur est de 1,4 mg/L. Le Canada (5 mg/L) et l'Australie (4 mg/L) ont fixé la concentration maximale de bore au-dessus de la ligne directrice de l'OMS. Seule l'Arabie saoudite est le pays qui respecte les directives (Melnik et al., 2005 ; Hilal et al., 2011).

1.1.7. Technologies d'élimination du bore

Compte tenu de la concentration croissante de bore dans les eaux de surface et de la nécessité de traiter l'eau de mer, qui contient de grandes quantités de cet élément, la recherche actuelle se concentre sur le développement de technologies efficaces pour l'élimination du bore. Malheureusement, il n'existe pas de méthode simple et économique pour cette tâche. La grande difficulté dans le choix d'une telle méthode est due au fait que le bore apparaît dans l'eau dans plusieurs composés chimiques et sa concentration varie d'un endroit à l'autre (Melnik et al., 2005). Les méthodes couramment utilisées dans la purification de l'eau comme la sédimentation, la coagulation ou l'adsorption sur les argiles ne sont pas efficaces dans le cas des composés du bore. Ils n'enlèvent que de petites quantités de bore ou ils ne l'enlèvent pas du tout (Melnik et al., 2005 ; Kabay et al., 2006). Les procédés d'évaporation, de cristallisation ou d'extraction par solvant, adaptés uniquement aux solutions à forte concentration, sont plus utiles dans la production d'acide borique que dans le procédé d'élimination de ses traces dans l'eau (Sahin, 2002).

1.1.7.1. Méthodes d'adsorption

La technologie couramment utilisée pour l'élimination du bore des solutions aqueuses, l'application de résine chélatrice, semble être une des méthodes les plus efficaces (Simonnat et al., 2000). Il a été montré que les résines chélatrices contenant des ligands ayant trois groupes hydroxyle ou plus, situés en position cis, les dits "Vis-diols", montrent une grande sélectivité au bore alors que ces groupes ne sont pas réactifs aux métaux ordinaires et d'autres éléments. La sorption sélective de ces résines est due à des réactions caractéristiques du bore. Les molécules de composés polyoxydes ont tendance à se lier par la formation d'esters d'acide borique ou de complexes d'anions borate avec un proton comme contre-ion (Badruk et al., 1999 ; Melnik et al., 2005 ; Kabay et al., 2004 ; Bicak et al., 2001). Les résultats obtenus suggèrent que la présence d'un groupe amine tertiaire est critique pour la chélation du bore. Il capture le proton libéré lors de la complexation du borate par des fonctionnalités hydroxyles (Bicak et al., 2001 ; Li et al., 2011). Selon ces résultats, les études sur la construction de résines B-sélectives ont été lancées (Bicak et al., 2001 ; Senkal and

Bicak, 2003). La plupart des résines synthétisées ont été formées par modification avec la N-méthyl-D-glucamine (NMDG) du copolymère de styrène et divinylbenzène (voir Figure 1.2). Les groupes fonctionnels de ces résines capturent le bore par une liaison covalente et forment une coordination complexe comme le montre la Figure 1.3 (Bicak et al., 2000).

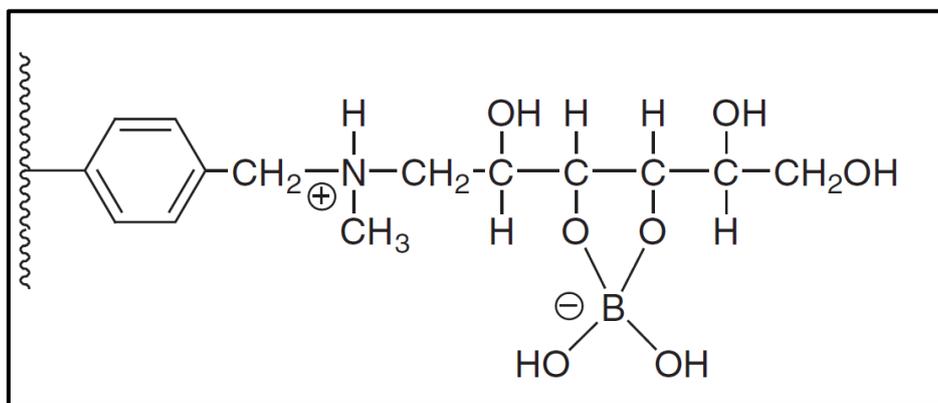


Figure 1.2 : Résines chélatrices avec des groupes NMDG, utilisées pour éliminer le bore des solutions aqueuses

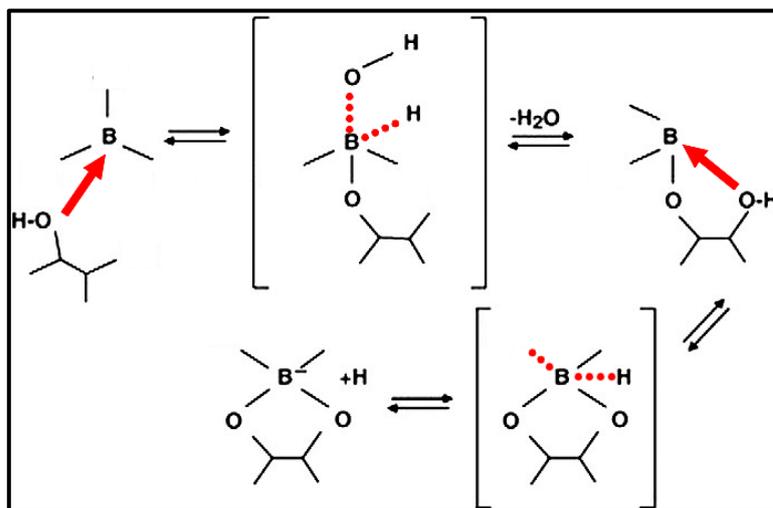


Figure 1.3 : Mécanisme de liaison du bore par une résine chélatrice de type NMDG.

(Adapté de Marston et al., 2005)

Sur le marché, les résines suivantes sont disponibles : Amberlite IRS 743 (Rohm & Haas Corporation), BSR1 (Dow Chem), Purolite S-108 (Purolite International), Diaion CRB 03 et Diaion CRB 05 (Mitsubishi Corporation, Japon). Ces matériaux sont capables d'éliminer sélectivement le bore avec une efficacité de 93 à 98 %, même avec des solutions fortement

minéralisées (Melnyk et al., 2005). Certains d'entre eux ont même été testés dans des usines pilotes (Chillón et al., 2011). Leur principal défaut reste leur cout élevé.

De nombreuses études utilisant des polymères naturels ont également été réalisées. L'idée d'utiliser des matériaux naturels a été lancée par Orlando et al. (Orlando et al., 2003). Ils ont noté que les déchets de matériaux naturels pouvaient être utilisés avec une bonne efficacité comme résines échangeuses d'anions. De plus, les déchets étaient principalement construits de polysucres ce qui signifie qu'ils ont des propriétés chélatrices du bore. Ces composés contenaient également des groupes amino (selon la nature de la teneur en azote des biopolymères qui varie dans la plage de 0,2 à 6 %). Inukai et al. (Inukai et al., 2004) ont synthétisé des dérivés N-méthyl-D-glucamine de la cellulose. Bryjak et al. (Bryjak et al., 2004) ont essayé d'utiliser de la sciure de bois prétraitée de plusieurs essences d'arbres (pin, bouleau, chêne) pour l'élimination du bore. Sabarudin et al. (Sabarudin et al., 2005) ont obtenu une résine de chitosane fonctionnalisée avec du NMDG en utilisant du chitosane qui a été réticulé avec de l'éthylèneglycoldiglycidyléther (EGDE). Le matériau a une bonne affinité pour le bore et l'élimine de ses solutions aqueuses plus rapidement que n'importe laquelle des résines commerciales. Wei et al. (Wei et al., 2011) ont synthétisé un adsorbant de chitosane fonctionnalisé avec des groupes NMDG en utilisant la polymérisation radicalaire par transfert d'atome et ont montré que leur résine avait une absorption de bore beaucoup plus élevée que toutes les résines commerciales. Pour l'élimination du bore, on utilise également des matériaux tels que la sciure de bois ou un agglomérat de MgO (Sasaki et al., 2011 ; García-Soto and Munoz Camacho, 2009), des résidus de magnésite calcinée (Kipcak and Ozdemir, 2012), des résidus de traitement des eaux à base d'alumine (Irawan et al., 2011). Morisada et al. (Morisada et al., 2011) ont préparé un gel de tanin synthétisé à partir de molécules de tanin condensées et un gel de tanin modifié par une amine.

1.1.7.2. Méthodes membranaires

Les procédés membranaires constituent le deuxième groupe de technologies le plus largement utilisé dans l'élimination du bore de ses solutions aqueuses. Ils sont appliqués pour le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres. Cependant, ces technologies ne sont pas en mesure de réduire la teneur en bore en dessous des niveaux autorisés et il est nécessaire d'introduire un processus supplémentaire dans la ligne technologique.

1.1.7.3. Méthodes hybrides

Ces derniers temps, ce groupe de méthodes de séparation a attiré l'attention des ingénieurs processus car il peut être utilisé pour l'élimination de très petites quantités de bore. La séparation combine deux phénomènes:

- i) Sorption sur corps fins
- ii) Séparation par membrane des corps chargés en B

1.1.7.4. Autres méthodes

Il existe d'autres méthodes pour l'élimination du bore. On les classe comme suit :

- Electrocoagulation (EC).

Cette méthode est basée sur l'électrochimie. L'EC comprend une cellule avec une anode métallique (principalement du fer ou de l'aluminium) et utilise du courant électrique continu. L'EC est l'une des méthodes les plus simples car elle nécessite peu d'équipements et elle est facile à utiliser. De plus, elle se caractérise par l'utilisation d'une quantité négligeable de produits chimiques.

- Méthode de dialyse de Donnan (DD)

C'est un procédé à membrane échangeuse d'ions qui peut être utilisé pour la purification et la concentration des solutions. Il est basé sur une différence de potentiel chimique entre deux compartiments séparés par une membrane échangeuse d'ions (Sudipta et al., 2010). Dans le processus, les membranes échangeuses d'anions sont utilisées pour éliminer les ions borate des solutions aqueuses.

- Méthode de déionisation capacitive.

Dans cette méthode, la solution est alimentée à travers ou le long d'électrodes de charbon actif. L'enlèvement du sel dans ce procédé est obtenu par adsorption électrostatique d'ions après application d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Dans le cas de l'élimination de l'acide borique l'extraction du bore se déroule en deux étapes : i) dissociation de l'acide borique sur une électrode négative et ii) électro-adsorption des ions borate sur une électrode positive.

- Méthode de distillation membranaire par contact direct.
- Méthode hydrothermale à micro-ondes.
- Extraction par liquides ioniques.

1.1.8. Méthodes d'analyse du bore

L'analyse du bore dans les eaux de boisson et dans celles provenant d'installations de dessalement est d'importance cruciale pour l'évaluation de l'efficacité de l'élimination du bore. Par conséquent, il est nécessaire de disposer de techniques instrumentales et de méthodes analytiques fiables pour la surveillance qualitative et la quantification du bore. Plusieurs méthodes peuvent servir au dosage du bore présent dans l'eau. Un article (Farhat et al., 2013) passe en revue les techniques instrumentales et les différentes méthodes d'analyse du bore. Ces méthodes comprennent les techniques à base de plasma (inductively coupled plasma -ICP), l'ionisation thermique et la spectrométrie de masse (Positive thermal ionization mass spectrometry -PTIMS- et negative thermal ionization mass spectrometry – NTIMS-). Cette revue inclut une comparaison des précisions, des niveaux de détection, de la complexité de mise en œuvre, de la préparation des échantillons et des interférences. En dehors de ces méthodes instrumentales performantes mais onéreuses, existent des méthodes colorimétriques beaucoup moins coûteuses et de précision acceptable ; c'est le cas de la méthode dite à l'azométhine-H introduite par Capelle (Capelle, 1964). Notre choix s'est porté sur cette dernière méthode qui sera présentée au chapitre 2.

1.1.9. Conclusion

Dans cette introduction nous avons présenté quelques problèmes liés au bore et discuté la tendance générale de l'élimination de cet élément de ses solutions aqueuses. La production d'eau à faible concentration en cet élément reste un grand défi. En raison des effets indésirables sur les cultures agricoles ainsi que sur la physiologie humaine, l'Organisation Mondiale de la santé a introduit les normes régissant les concentrations en bore. Pour respecter les recommandations de l'OMS, une intense recherche de nouveaux matériaux et méthodes de séparation a été lancée. Il semble que l'une des méthodes les plus efficaces est l'utilisation de résines chélatrices avec des ligands contenant des groupements -OH en position « cis », capable de former des complexes avec les borates. La recherche de méthodes de séparation bon marché a conduit au développement de systèmes hybrides. La recherche de nouvelles méthodes d'élimination du bore est toujours en cours. Certaines nouvelles méthodes sont mieux développées, d'autres en sont encore à leurs balbutiements. À ce stade de la recherche, il n'est pas facile de prédire lesquelles de ces seront commercialisées dans un futur proche.

1.2. LA RHODAMINE B

1.2.1. Généralités sur les colorants

La croissance rapide de la population mondiale, le changement climatique et le développement industriel ont considérablement affecté la qualité de l'eau, entraînant une crise croissante de l'eau douce dans le monde. Compte tenu de cela, divers consommateurs et pollueurs d'eau douce contribuent de manière significative à l'épuisement de l'eau douce.^{1,2} Parmi eux, les colorants de plus en plus utilisés, notamment le bleu de méthylène (MB), la rhodamine B (RhB), l'orange de méthyle (MO), le rouge Congo (CR), Le Disperse Violet 26, le rouge de méthyle et le cristal violet sont les sources les plus importantes de polluants industriels provenant de différentes industries telles que les industries du textile, des cosmétiques, du cuir, de l'alimentation, des produits pharmaceutiques, des peintures et vernis, et des pâtes et papiers. La libération de ces colorant de déchets industriels dans l'eau met en danger la santé humaine et l'environnement. Par conséquent, la recherche dans ce domaine est en cours, comme en témoigne la recrudescence drastique du nombre d'articles de recherche publiés sur « Dye Removal » en 2016-2020, comme le montre schématiquement la figure 1.4.

Autrefois, les colorants provenaient principalement de sources minérales (inorganiques), à l'exception de certains colorants organiques très coûteux provenant de sources naturelles, tels que la pourpre de Tyr tirée du coquillage murex brandaris, l'écarlate de l'insecte Kermès et le carmin de la cochenille. En 1856, W. H. Perkin met au point la synthèse du premier colorant organique « mauve ». En 1878, A. von Bayer synthétise pour la première fois l'indigo. Au début des années 1860, H. Caro a commencé à travailler pour BASF et a développé une synthèse pour l'alizarine. BASF a également obtenu un brevet pour fabriquer du bleu de méthylène, et en 1901, 80% des revenus de BASF (une entreprise qui emploie aujourd'hui 113000 personnes) provenaient des colorants.

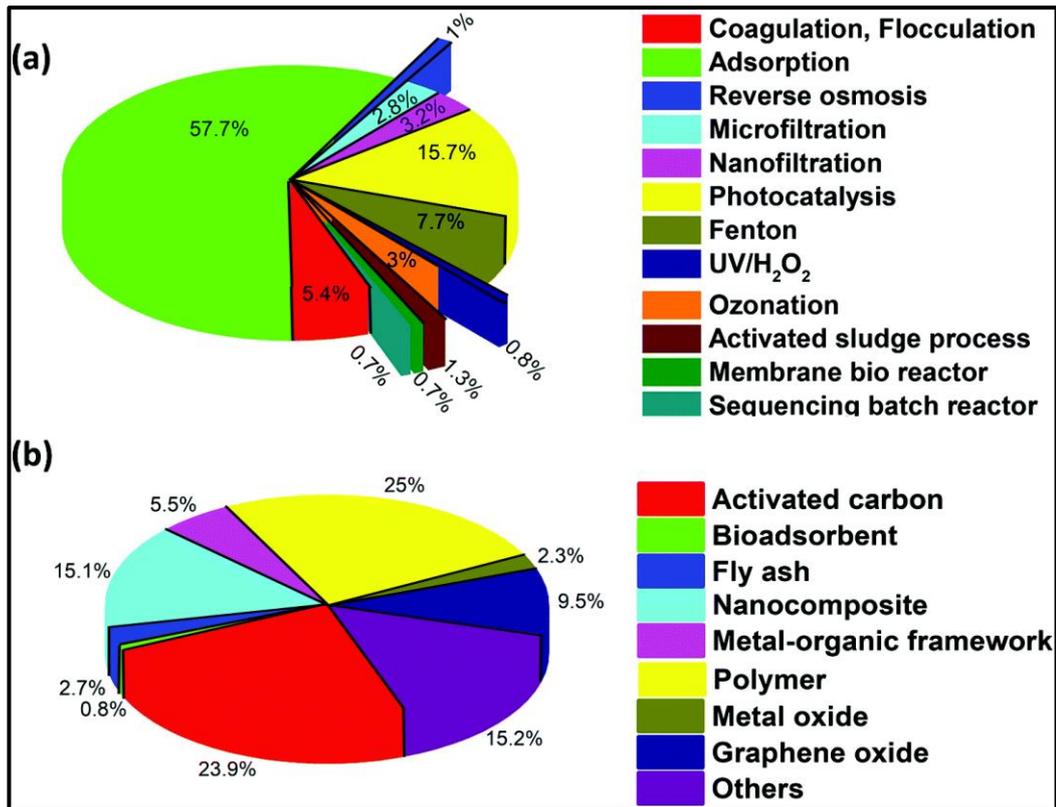


Figure 1.4 : Diagramme montrant le pourcentage de littérature disponible sur l'élimination des colorants

Le diagramme montrant les méthodes d'élimination des colorants (pourcentages dans la littérature disponible. D'après Dutta et al. 2021).

(a) diverses techniques physico-chimiques et biologiques.

(b) Techniques d'adsorption utilisant différents adsorbants.

Aujourd'hui, les colorants organiques sont intégralement associés à l'industrie textile. L'utilisation mondiale de colorants est passée de 60 000 tonnes en 1988 à 178 000 tonnes en 2004 (182 000 tonnes en 2011). La production mondiale de colorants indigo s'élève à 80.000 tonnes par an (en 2010), tandis que 112.000 tonnes de colorants naphthol étaient produites annuellement en 2013. De plus, aujourd'hui, plus de 10.000 colorants différents sont produits annuellement pour différentes applications, dont 30% sont utilisées à plus de 1 000 tonnes par an. Cependant, 90 % des produits textiles sont utilisés au niveau de 100 tonnes par an ou moins, ce qui explique la grande variété de colorants utilisés dans l'industrie textile (Ghaly et al., 2014 ; Soetaert et Vandamme, 2010).

1.2.2. Problème environnemental

Le contrôle de la pollution de l'environnement est un problème préoccupant dans de nombreux pays. Les pollutions environnementales les plus importantes sont la pollution de l'air et la pollution des eaux. La pollution de l'air provient généralement des combustions à ciel ouvert, en particulier des incendies de forêts et des gaz d'échappement des véhicules. La pollution des eaux provient des effluents industriels et des rejets domestiques. C'est un problème d'actualité car c'est l'une des préoccupations de santé publique les plus importantes. La pollution des eaux a des effets néfastes sur l'approvisionnement public en eau potable et peut causer des problèmes de santé des populations. De son côté, la pollution de l'air peut provoquer des maladies pulmonaires, des brûlures aux yeux, de la toux et une oppression thoracique. Ces pollutions peuvent également causer des dommages matériels. Ainsi le rejet d'eaux usées affecte les approvisionnements en eau industrielle en modifiant le caractère de l'eau. Il affecte également l'immobilier en provoquant la décoloration des peintures ainsi que des dommages aux bateaux. Les cendres, la fumée et la poussière peuvent salir et décolorer les structures et autres biens, y compris les vêtements et les meubles. Les aérosols acides peuvent ronger la pierre utilisée sur les bâtiments, les statues et les monuments. Le traitement de ces pollutions est donc important.

1.2.3. Effets néfastes des eaux usées chargées en colorants

Les émissions de polluants organiques provenant des activités industrielles sont une cause majeure de dégradation de la qualité de l'eau. Dans ce contexte, les pays en développement contribuent le plus aux eaux usées textiles. Les eaux usées générées dans les grandes villes indiennes sont estimées à 38 354 millions de litres par jour (MLD), mais la capacité de traitement des eaux usées n'est que de 11 786 MLD (Kaur et al., 2012). La production d'eaux usées de ce secteur a été estimée à $55 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ par jour, dont $68,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3$ sont déversés directement dans les rivières et ruisseaux locaux sans traitement préalable (MOWR, 2000). De plus, environ 10 % des colorants utilisés dans l'industrie textile sont perdus au cours du processus de teinture et 2 % sont directement rejetés sous forme d'effluents aqueux dans l'environnement. Sans traitement adéquat, ces composés conservent leur couleur et leur intégrité structurelle lorsqu'ils sont exposés au soleil, au sol, aux bactéries et à la sueur, et présentent une résistance élevée à la dégradation microbienne dans les systèmes de traitement des eaux usées. Ils restent dans l'environnement pendant de longues périodes s'ils sont rejetés sans traitement adéquat (Soloman et al., 2009 ; Baban et al., 2010

; Robinson et al., 2001). Ainsi, les déchets des industries textiles sont généralement rejetés sous forme d'eaux usées, qui sont très colorées, ont une diminution de la demande biochimique en oxygène (DBO), une augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO), un changement de pH, de température et de turbidité et ont des effets toxiques (Verma et al., 2012). En outre, le rejet des eaux usées de l'industrie textile dans l'environnement cause des problèmes esthétiques, car la couleur de l'eau est altérée dans des plans d'eau tels que les lacs et les rivières. En plus de cela, l'accumulation de couleur obstrue la pénétration de la lumière du soleil, perturbant ainsi davantage l'écosystème (Georgiou et al., 2003). En raison de la pénétration des eaux usées dans le sol, les systèmes d'eaux souterraines peuvent également être affectés par ces polluants (Namasivayam et Sumithra, 2005). En dehors de cela, plusieurs colorants et leurs métabolites se sont révélés toxiques pour la vie aquatique (plantes aquatiques, micro-organismes, poissons et mammifères (Üstün et al., 2007). Il est à noter que certains colorants sont mutagènes. De plus, en raison d'une diminution de la pénétration de la lumière dans l'eau en raison des colorants, l'activité photosynthétique du système aquatique est affectée (Ogugbue et Sawidis, 2011).

Les effluents chargés en colorants des usines peuvent être un risque direct pour la santé (WHO, 2002). Ainsi, une exposition, sporadique ou excessive, aux effluents colorés peut rendre les humains plus vulnérables à la suppression immunitaire, aux maladies respiratoires et circulatoires, aux troubles du système nerveux central, y compris aux troubles neurocomportementaux. En outre, un lien entre l'exposition aux déchets de colorants et la survenue d'allergies, de maladies auto-immunes pouvant aller jusqu'au myélome multiple, à la leucémie et à l'œdème pulmonaire a été signalé. D'autres effets peuvent inclure des vomissements, une hyperventilation, de l'insomnie, une diarrhée abondante, une salivation et des infections oculaires ou cutanées (Foo et Hameed, 2010). Des risques particulièrement élevés pour la santé lors d'une exposition à des colorants azoïques ont été notés, tels que le tractus gastro-intestinal, la peau et les poumons. Des adduits d'hémoglobine avec des colorants azoïques avec perturbation concomitante de la formation du sang, provoqués par l'adsorption de colorants azoïques et de leurs produits de dégradation ont été enregistrés. Il a été noté que plusieurs colorants azoïques causent des dommages au matériel ADN qui peuvent conduire à la genèse de tumeurs malignes. Les substituants donneurs d'électrons en position ortho et para par rapport au groupe azoïque peuvent augmenter le potentiel cancérigène du colorant. Certains des colorants azoïques utilisés dans le commerce et leurs

produits de dégradation se sont avérés induire le cancer chez les humains et les animaux (Carmen et Daniela, 2012).

1.2.4. Colorant

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber la lumière visible de 400 à 700 nm, pour cette raison qu'ils semblent être colorés. Il existe deux grands groupes de colorants naturels : organiques et inorganiques. L'homme utilise des colorants depuis la préhistoire. Cependant, c'est la découverte du mauve par Perkin en 1865 qui marque le début de l'industrie des colorants synthétiques.

On distingue deux types de teinture : les colorants et les pigments. Ces termes sont souvent utilisés indifféremment, en particulier, les pigments sont souvent considérés comme un groupe de colorants. Les pigments idéaux se caractérisent par leur insolubilité dans le support dans lequel ils sont appliqués. Les particules de pigment doivent être fixées aux substrats par des composés supplémentaires, par exemple par un polymère dans la peinture, dans un plastique ou dans une masse fondue. Les colorants, quant à eux, sont appliqués sur divers substrats (matières textiles, cuir, papier et cheveux) à partir d'un liquide dans lequel ils sont totalement, ou partiellement, solubles. Contrairement aux pigments, les colorants doivent posséder une affinité spécifique pour le substrat pour lequel ils sont utilisés.

1.2.5. Teinture

La teinture est utilisée depuis la préhistoire. L'homme préhistorique avait l'habitude de teindre les fourrures, les textiles et les autres objets avec des substances naturelles, principalement végétales, mais aussi d'origine animale. De nos jours, les colorants ne sont pas seulement fabriqués à partir de sources naturelles, mais il existe également des colorants synthétiques. Ils sont largement utilisés dans de nombreuses industries telles que les industries du textile, du papier, du cuir et du traitement des minéraux pour colorer leur produit. La teinture est une matière colorante naturelle ou synthétique, soluble ou insoluble, qui donne sa couleur à une matière en la tachant ou en s'imprégnant à celle-ci, et qui s'emploie à partir d'une solution de fine dispersion, parfois à l'aide de mordant.

L'échelle et la croissance de l'industrie des teintures sont inextricablement liées à celles de l'industrie textile. La production textile mondiale a augmenté régulièrement pour atteindre environ $35 \cdot 10^6$ tonnes en 1990. Les deux fibres textiles les plus importantes sont le coton et le polyester. Par conséquent, les fabricants de colorants ont tendance à concentrer

leurs efforts sur la production de colorants pour ces deux fibres. La production mondiale estimée de colorants en 1990 était de $1 \cdot 10^6$ tonnes. Ce chiffre est nettement inférieur à celui des fibres textiles. Par exemple, 1 tonne de teinture suffit pour colorer 42 000 costumes.

1.2.6. Systèmes de classification des colorants

Les colorants peuvent être regroupés selon deux principes différents :

- a) Structure chimique (classification chimique)
- b) Domaines d'application des méthodes de teinture (classification coloristique)

Un examen de l'ensemble du domaine des colorants techniques montre que les deux classifications se chevauchent qu'il n'y a guère de classe chimique de colorant, qui se produit uniquement dans un groupe coloristique, et vice versa.

Classés selon le mode de teinture, ils peuvent être des colorants anioniques, directs ou dispersés, selon qu'ils sont destinés à être utilisés sur des fibres protéiques, cellulosiques ou polyamides. Par ailleurs, certains colorants réactifs d'un type particulier de structure chimique peuvent être utilisés pour plusieurs substrats, tandis que d'autres de même type de structure ne conviennent que pour un seul substrat.

Il est possible de concevoir une méthode logique de classification chimique. Avec certaines classes de colorants, cependant, nous avons abandonné la nomenclature conventionnelle, car elle est soit erronée (par exemple, colorants « de base » au lieu de « cationiques ») soit insuffisamment complète (par exemple, la phtalocyanine en tant que sous-groupe de la structure aza-annulène).

Les deux classifications sont utilisées par le Color Index (1971) qui répertorie tous les colorants et pigments utilisés commercialement à des fins de coloration à grande échelle, c'est-à-dire la teinture des fibres textiles, pour la coloration pigmentaire des plastiques, des peintures, des encres d'imprimerie et pour la coloration des liquides (solvants et autres).

Selon Fu et Viraraghavan (2001), les colorants sont classés en anioniques, cationiques et non ioniques. Les colorants anioniques sont les colorants directs, acides et réactifs. Un colorant cationique est un colorant basique ; tandis qu'un colorant non ionique est un colorant dispersé. Les colorants non ioniques se réfèrent aux colorants dispersés car ils ne s'ionisent pas dans un milieu aqueux. Les chromophores dans les colorants anioniques

et non ioniques sont principalement des groupes azoïques ou des types anthraquinone où le chromophore est le groupe produisant la couleur.

1.2.7. Inconvénients des colorants

Les colorants sont parfois considérés comme autre chose qu'un produit chimique ordinaire. Mais, en fait, ce sont des produits chimiques comme les autres. Par conséquent, il est possible qu'ils soient toxiques. En effet, de nombreux colorants sont fabriqués à partir de cancérigènes connus, tels que la benzidine et d'autres composés aromatiques (Fu et Viraraghavan, 2001).

Selon Daneshvar et al. (2003) les effluents des bains de teinture, en particulier, ne sont pas seulement des polluants esthétiques de par leur couleur mais peuvent également gêner la pénétration de la lumière à travers les plans d'eau. Par conséquent, les colorants perturbent les processus biologiques de la vie aquatique, en particulier l'activité de photosynthèse. De plus, certains colorants peuvent être également cancérigènes, mutagènes ou tératogènes chez diverses espèces de poissons. De plus, ils peuvent également causer de graves dommages aux êtres humains, tels qu'un dysfonctionnement des reins, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central (Kadirvelu et al., 2003).

1.2.8. Technologies de traitement et d'élimination des colorants.

La problématique discutée ci-dessus nécessite que les colorants soient séparés des eaux usées. Les procédures de séparation et d'élimination des colorants de l'eau doivent satisfaire aux exigences suivantes :

- a) Les déchets de colorants organiques sont séparés de l'environnement aqueux
- b) Au moins une minéralisation ou une décomposition partielle ou, mieux encore, complète, des déchets de colorants organiques se produit.

Les procédés de séparation peuvent être basés sur la mécanique des fluides (sédimentation, centrifugation, filtration et flottation) ou sur des techniques de séparation par membrane synthétique (micro-, ultra- et nanofiltration, osmose inverse). De plus, des processus physico-chimiques (c.-à-d. adsorption, précipitation chimique, coagulation, floculation et processus d'échange ionique) peuvent être utilisés pour séparer les composants dissous, émulsionnés et solides de l'environnement aquatique (Babu et al., 2007 ; Naveed et al., 2006 ; Carmen et Daniela, 2012). La minéralisation ou la décomposition partielle et complète des colorants en tant que polluants peut être obtenue par des processus biologiques

et chimiques. Les méthodes biologiques sont utilisées en relation avec les procédés à boues activées et les bioréacteurs à membrane. Les processus chimiques comprennent l'oxydation avancée des colorants avec de l'ozone, H_2O_2 qui peut être exécuté simultanément sous irradiation UV (Lai et al., 2014 ; Wiesmann et al., 2007). Les processus biologiques et chimiques peuvent également être combinés.

1.2.9. Méthodes de traitement physique des eaux usées chargées de colorant

1.2.9.1. Adsorption

Les techniques d'adsorption ont gagné en popularité récemment en raison de leur efficacité dans l'élimination des polluants. Ainsi, les techniques d'adsorption se sont avérées être parmi les traitements les plus efficaces et les plus éprouvés des eaux usées chargées de colorant. C'est un processus rapide de séparation de l'adsorbat de la phase aqueuse des eaux usées, produisant une eau de haute qualité. C'est un processus économiquement avantageux (Choy et al., 1999). Ce procédé consiste au transfert des colorants solubles des eaux usées vers la surface d'un matériau solide très poreux (l'adsorbant). Les adsorbants peuvent être de nature organique ou inorganique.

Les adsorbants inorganiques sont la kaolin, les argiles bentonites, le gel de silice, les oxydes métalliques, les zéolites et les cendres volantes (Gupta et al., 1992 ; Özcan et al., 2004 ; Zaharia et Suteu, 2013) Les adsorbants organiques naturels typiques qui ont été utilisés sont la tourbe (Poots et al., 1976; Viraraghavan et Mihial, 1995; Bousher et al., 1997) et les copeaux de bois (Poots et al., 1976; Nigam et al., 2000; Robinson et al., 2001) L'un des adsorbants les plus utilisés est le charbon actif. Ainsi, l'utilisation du charbon actif reste la méthode la plus couramment utilisée pour éliminer les colorants par adsorption. (Nassar et El-Geundi, 1991).

1.2.9.2. Échange ionique

Le processus d'échange ionique est très efficace pour éliminer divers métaux lourds des eaux usées. Les résines échangeuses d'ions peuvent être facilement récupérées et réutilisées par des opérations de régénération (Abo-Farha et al., 2009). Les ions en solution sont transférés vers une matrice solide au cours de ce processus, qui peut libérer différents types d'ions, mais de charge similaire (Zewail et Yousef, 2015). Il s'agit d'un processus de séparation physique, où les ions échangés ne sont pas chimiquement modifiés. Les

principaux avantages de l'échange d'ions sont la récupération de la valeur du métal, la sélectivité, la réduction du volume de boues produites et le respect de spécifications strictes des rejets. De plus, la résine échangeuse d'ions peut être classée en fonction de groupes fonctionnels tels que les résines échangeuses de cations, les résines échangeuses d'anions et les résines échangeuses de chélation (Lee et al., 2007).

1.2.9.3. Procédés membranaires

La filtration membranaire a la capacité de fonctionner en combinaison avec d'autres traitements des effluents. Cette méthode n'est pas seulement limitée aux contaminants organiques et aux micro-organismes présents dans les eaux usées, mais aussi aux sels. La méthode est résistante à la température. La filtration membranaire peut être négativement influencée par les microbes. Les résidus concentrés restants après séparation peuvent poser des problèmes d'élimination. La technique souffre d'un coût d'investissement élevé et présente un risque de colmatage. Le remplacement fréquent de la membrane est un autre inconvénient de ce processus. Cette méthode convient si l'effluent contient une faible concentration de colorants. Les types de filtration membranaire courants sont la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (RO). Le choix du procédé membranaire est influencé par la qualité requise de l'effluent final (Anjaneyulu et al., 2005 ; Robinson et al., 2001).

- ***Micro-filtration***

Ce traitement convient aux bains de teinture et aux bains de rinçage, qui contiennent des colorants pigmentaires (Babu et al., 2007). La microfiltration peut être utilisée comme prétraitement pour la nanofiltration ou l'osmose inverse (Ghayeni et al., 1998). Elle peut séparer les solides en suspension et les colloïdes, en utilisant des macromolécules avec des pores de 0,1 à 1 micron. Les performances MF conduisent généralement à une réduction > 90 % de la turbidité. Habituellement, les membranes de microfiltration sont fabriquées à partir de polymères spécifiques tels que le poly (éther sulfone), le poly (fluorure de vinylidène), le poly (sulfone), le poly (difluorure de vinylidène), le polycarbonate, le polypropylène, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), et aussi, entre autres, la céramique, le verre, le carbone, le carbone revêtu de zircon ; les membranes en alumine et en métal fritté sont utilisées lorsqu'une résistance chimique inhabituelle ou une action à haute température est requise (Naveed and Ali, 2006).

- *Ultra-filtration*

Cette méthode peut séparer les macromolécules et les particules de l'eau, mais généralement, seulement 31 à 76 % des colorants dans les eaux usées peuvent être éliminés par cette méthode. Les eaux usées traitées ne sont pas susceptibles d'être réutilisées pour des processus sensibles, mais 40 % de ces eaux usées traitées peuvent être réutilisées dans l'industrie textile pour le rinçage, le lavage, etc., où la salinité de l'eau n'est pas un problème. Habituellement, l'ultrafiltration est utilisée comme prétraitement pour l'osmose inverse ou en combinaison avec un réacteur biologique ou pour éliminer les hydroxydes métalliques (en réduisant la teneur en métaux lourds à 1 ppm ou moins) (Mignani et al., 1999 ; Babu et al., 2007).

- *Nano-filtration*

La nano-filtration (NF) est souvent utilisée pour séparer les effluents d'une usine textile. Le procédé a démontré sa capacité à décolorer les solutions. Les techniques de NF conduisent à une forte réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) (jusqu'à 94% dans une cellule à flux croisés). Cependant, les modules NF sont extrêmement sensibles à l'encrassement par les matières colloïdales, les macromolécules et les polymères. Par conséquent, un prétraitement approfondi est nécessaire. Presque toutes les membranes NF et RO sont des membranes composites à couche mince (Naveed & Ali, 2006 ; Chakraborti et al., 2003).

- *Osmose inverse*

L'osmose inverse (OI) est utilisée dans la récupération des eaux usées municipales, dans les usines de traitement et est utilisé pour éliminer la plupart des types de composés ioniques, tous les sels minéraux, les colorants réactifs hydrolysés et les auxiliaires chimiques. Comme NF, OI est très sensible. Plus la taille des pores de l'OI est petite, plus grande est la pression de fonctionnement. L'investissement en capital et les coûts d'exploitation sont élevés (Kent et al., 2011 ; Babu et al., 2007 ; Naveed et Ali, 2006).

1.2.9.4. Coagulation-Floculation et Précipitation

La coagulation est l'une des principales technologies utilisées dans le traitement des eaux usées. C'est un phénomène complexe qui fait intervenir plusieurs paramètres interdépendants. Par conséquent, il est très important d'indiquer dans quelle mesure un

coagulant fonctionnera. Fondamentalement, dans ce processus, les petites particules sont converties en agrégats plus gros (flocs) et la matière organique préalablement dissoute s'adsorbe sur les agrégats particuliers. Par conséquent, ces impuretés peuvent être éliminées lors des étapes consécutives de sédimentation/flottation et de filtration. La méthode de coagulation comprend trois étapes consécutives : la formation du coagulant, la déstabilisation des colloïdes/particules et l'agrégation des particules. Après avoir ajouté des produits chimiques de traitement, la formation de coagulant et la déstabilisation des colloïdes/particules peuvent être favorisées dans une étape de mélange rapide. Ensuite, l'agrégation des particules (formation de flocs) est favorisée dans une étape de floculation, où les collisions interparticulaires créent de grosses particules de flocs susceptibles d'être séparées de l'eau traitée. Dans la pratique du traitement de l'eau et des eaux usées, le terme « coagulation » est utilisé pour décrire le processus initial par lequel la dispersion colloïdale d'origine est déstabilisée, principalement par neutralisation de la charge. Le terme « floculation » décrit le processus ultérieur par lequel les colloïdes déstabilisés dans les gammes de tailles microniques et submicroniques subissent une agrégation et une croissance des particules en flocs de la taille d'un millimètre. Étant donné que le stade de coagulation et la phase précoce de la floculation se produisent très rapidement, leur distinction au sens pratique du traitement n'a que très peu de sens (Zouboulis et al., 2008 ; Jiang et Graham, 1998 ; Verma et al., 2012).

- ***Électrocoagulation***

L'électrocoagulation (EC) est une technique électrochimique liée à la coagulation chimique. Elle implique l'apport d'ions coagulants (Al^{3+} , Fe^{3+}). Les ions coagulants sont produits par un courant électrique vers une anode sacrificielle qui est placée dans un réservoir de traitement. Les caractéristiques des agrégats de particules (flocs) générés pendant le processus d'électrocoagulation diffèrent considérablement de celles générées par la coagulation chimique. Par conséquent, les flocs générés dans un processus d'électrocoagulation ont moins d'eau liée et plus de résistance au cisaillement et sont plus facilement filtrables. Les avantages supplémentaires de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation chimique sont les suivants :

- La quantité de produits chimiques nécessaires est plus faible
- La salinité des eaux usées n'augmente pas
- Le coût économique du traitement est également plus faible.

De plus, les bulles de gaz générées à la cathode peuvent contribuer à la flottation des floccs, qui peuvent être facilement récupérés. Enfin, à la fin du processus, les boues générées sont séparées par filtration (Chen, 2004 ; Mollah et al., 2004).

1.2.10. Traitement chimique

1.2.10.1. Irradiation

Le traitement par irradiation est une technologie prometteuse pour éliminer les contaminants organiques, et désinfecter les micro-organismes nuisibles à l'aide de rayons gamma ou de faisceaux d'électrons et les accélérateurs de faisceaux d'électrons sont plus adaptés pour une polyvalence et des coûts inférieurs. Une grande quantité d'oxygène dissous est nécessaire pour qu'un colorant organique soit efficacement décomposé par irradiation. L'oxygène dissous est consommé très rapidement et un apport constant et adéquat est donc nécessaire. L'oxygène dissous est nécessaire pour décomposer les effluents par irradiation. Ainsi, un apport régulier et suffisant d'oxygène est nécessaire. Ce processus est très important pour le génie sanitaire (Borrely et al., 1998 ; Dascalu et al., 2000).

1.2.10.2. Processus oxydants

L'oxydation chimique représente la transformation de polluants par des agents chimiques d'oxydation. Les teintures textiles modernes résistent aux conditions d'oxydation douces telles que celles existant dans les systèmes de traitement biologique. Par conséquent, une élimination efficace des colorants et des couleurs doit être réalisée par des agents oxydants plus puissants tels que les chlores, l'ozone, les réactifs de Fenton, les UV/peroxyde, les UV/ozone ou d'autres procédures oxydantes ou de leurs combinaisons (Guomin et al., 2009 ; Kepa et al., 2008).

1.2.11. Traitements biologiques

Il existe différents traitements biologiques, réalisés dans des conditions aérobies ou anaérobies ou combinées anaérobie/aérobie. Le traitement, la qualité, l'adaptabilité des micro-organismes et le type de réacteur sont des paramètres clés pour l'efficacité de l'élimination (Reemtsma et Jekel, 2006 ; Cardenas-Robles et al., 2013). Les systèmes de traitement biologique peuvent être utilisés en combinaison avec des procédés chimiques.

1.2.12. Le charbon actif comme matériau de sorption dans les procédés d'adsorption

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus polyvalents et les plus fréquemment utilisés pour purifier l'eau contaminée. Leur grande surface interne, leur volume poreux et leur capacité à adsorber la plupart des colorants polluants font des charbons actifs parmi les adsorbants les plus pratiques (Ismadji et Bhatia, 2001). La source habituelle de carbone sont les organismes contenant de la lignocellulose (Nor et al., 2013) ou en utilisant de l'acétylène (Ramón et al., 2011 ; Kasi et al., 2013). Des charbons actifs dérivés de différentes sources végétales ont été utilisés pour l'élimination des colorants des eaux usées. Certaines de ces sources sont des déchets agricoles. Une telle source typique est la bagasse, qui est un sous-produit agricole/industriel produit en grande quantité par les moulins à canne à sucre. La bagasse est un matériau rentable et il a une capacité inhérente à adsorber les déchets chimiques tels que les colorants des systèmes aqueux (Singh et Tiwari, 2001). L'élimination du colorant des solutions aqueuses à l'aide de bagasse a été étudiée de manière approfondie (Duri et al., 1990 ; Nassar et El-Geundi, 1991 ; McKay et al., 1997). Les cendres volantes de bagasse ont également été utilisées pour éliminer les colorants et les matières organiques dissoutes des effluents des sucreries (Mall et al., 1994 ; Kattri et Singh, 1999).

1.2.13. La rhodamine B

C'est un colorant fluorescent rouge vif et puissant. La Rhodamine B est un colorant basique développé en 1887 par Ceresole. Il est utilisé comme colorant pour les textiles, le papier et les produits alimentaires. Il est également utilisé comme réactif de coloration pour la détection des graisses et des huiles. Certains matériaux modifiés à l'huile tels que les alkydes et les uréthanes se colorent également avec la rhodamine. La rhodamine B a été utilisée comme colorant fluorescent dans les encres (à bille, impression), les teintures à bois, les peintures Distemper et le cirage à chaussures. La Rhodamine B est hautement soluble dans l'eau. Il a été prouvé expérimentalement que RhB possède des propriétés cancérigènes et mutagènes.

La rhodamine B [RB] existe sous forme de mélange de lactone incolore et de zwitterion coloré. Un zwitterion est une espèce chimique moléculaire possédant des charges électriques formelles d'une unité, de signes opposés et situées en général sur des atomes non adjacents. Les acides aminés, qui possèdent des groupements amine (sous forme

d'ammonium NH_4^+ à $\text{pH} = 7$) et acide carboxylique (sous forme de carboxylate COO^- à $\text{pH} = 7$) peuvent exister sous forme zwitterionique.

Le colorant rhodamine B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, qualité HPLC, $M = 479,01 \text{ g mol}^{-1}$, longueur d'onde d'absorption maximale 555 nm), a été acquis auprès de Sigma-Aldrich Corporation. Sa structure chimique est représentée sur la figure 1.5.

Nom UICPA : Chlorure de [9-(2-carboxyphényl) -6-diéthylamino-3-xanthénylidène] - diéthylammonium.

Formule : $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$

Masse molaire : $479,01 \pm 0,028 \text{ g/mol}$

T° fusion : 210-211 °C décomposition

Solubilité : 50 g.L^{-1} à 20 °C dans l'eau

Masse volumique : $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$

La rhodamine B provoque une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires. Elle est soupçonnée de posséder des propriétés cancérigènes et une toxicité chronique pour l'homme et les animaux (EFSA, 2005).

En Californie, la rhodamine B est classée comme composé suspecté d'être cancérigène et tous les produits en contenant doivent l'indiquer clairement.

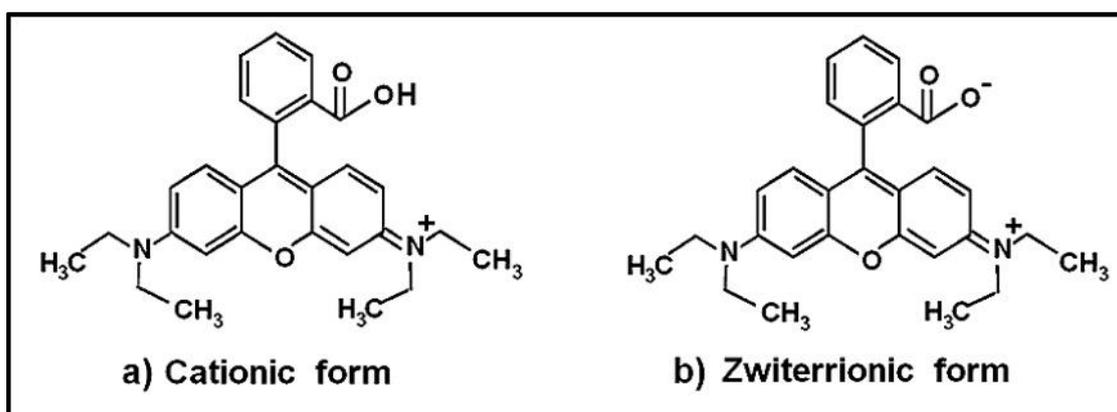


Figure 1.5 : Formes moléculaires de RhB (formes cationique et zwitterionique)

1.3. L'ADSORBANT

1.3.1. La biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenu dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles (Demirbas 2008).

1.3.2. Les biosorbants

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, feuilles de chêne, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds (Huamán Pino et al. 2006 ; Donghee et al. 2007) ; pour la fixation des ions métalliques les épluchures de grenadier (Bhatnagar and Minocha 2010) ; pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane (Hameed et al. 2008), la sciure de bois (Mohd et al. 2010). Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux.

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant etc. (Ahalya et al. 2003).

Afin de contribuer au développement de nouveaux adsorbants ou à l'amélioration de ceux existants, la grande majorité des travaux de recherche considère les déchets agricoles qui présentent toujours un coût insignifiant (Hashem et al. 2005 ; Hashem et al. 2007).

1.3.3. Le grignon d'olive

Le traitement des olives génère un déchet solide, les grignons, que les petites unités traditionnelles, déversent directement dans le milieu environnant parce qu'elles considèrent que leur activité se limite à la production de l'huile et qu'il n'y a pas de réglementation interdisant ce rejet. Mais l'émergence du principe de développement durable qui insiste sur l'équilibre harmonieux entre la protection du milieu environnement incluant celle des ressources en eau qui sont particulièrement fragiles en Algérie d'une part, la production industrielle dans le respect de l'homme d'autre part, obligent à réfléchir et agir autrement.

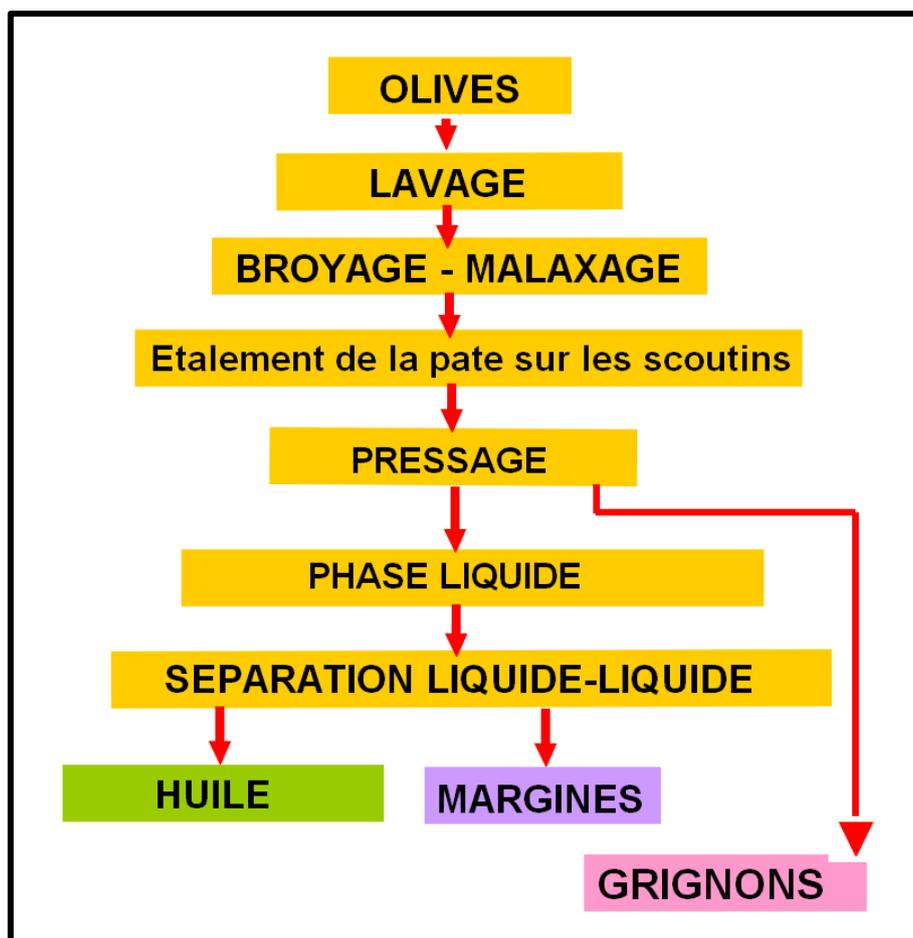


Figure 1.6 : Le traitement de l'olive et les déchets produit

Tableau 1. 1 : Composition des grignons d'olives (Niaounakis et Halvadakis, 2004).

Paramètre	Teneurs en %
Humidité	27.21
Graisses et huiles	8.72
Protéines	4.77
Sucres totaux	1.38
Cellulose	24.14
Hémicellulose	11.00
Cendre	2.36
Lignine	14.18
Kjeldahl Azote	0.71
Phosphore sous forme de P ₂ O ₅	0.07
Des composés phénoliques	1.146
Potassium sous forme de K ₂ O	0.54
Calcium sous forme de CaO	0.61

1.3.4. Description des voies de valorisations possibles

1.3.4.1. Utilisation dans l'alimentation animale

Pour compléter l'alimentation des ovins dans la période sèche ou la paille est le fourrage de base, une étude a été menée sur l'utilisation des grignons dans la confection de blocs nutritionnels complémentaires à la paille en Algérie (Houmani and Tisserand, 1999). Trois blocs nutritionnels ont été comparés. Le premier bloc qui est le bloc de référence contient 61,25 % d'orge. Dans le deuxième qui est celui des grignons, l'orge est remplacée par 16,85 % de grignons et 35,17 % de mélasse de canne à sucre. Dans le troisième bloc qui est celui des fientes, les grignons sont remplacés par des fientes. Sur des brebis taries d'un poids moyen de 49 kg et des agneaux en croissance d'un poids moyen de 22 kg, les gains en poids relatifs des animaux nourris par les trois types de blocs sont donnés dans le tableau 1.2.

La valeur nutritionnelle supérieure du bloc aux fientes est expliquée par la disponibilité de l'azote dans ce bloc. La faible valeur nutritionnelle du bloc aux grignons est

expliquée par la faible digestibilité de sa matière organique dont la cellulose brute, d'une part, et par la présence de tanin et de lignine, d'autre part.

Tableau 1.2 : Effet des blocs nutritionnels sur la croissance d'animaux (en pourcentage de variation pondérale) (Houmani and Tisserand, 1999)

Animaux	Bloc à l'orge	Bloc aux grignons	Bloc aux fientes
Brebis	+ 0,4%	-1,7%	+1,2%
Agneaux	+44%	+37%	+46%

1.3.4.2. Utilisation en tant que combustible

Le grignon brut a un pouvoir calorifique inférieur (PCI) de l'ordre de 700 kJ/kg et est utilisé comme combustible par deux savonneries à Sfax en Tunisie (Azri et al., 1999) qui le brûlent dans des fours à grillé. Mais cette incinération qui nécessite un fort débit d'air s'accompagne d'un rejet de poussières très important. Afin de limiter ce rejet, les auteurs ont d'abord cherché à améliorer le combustible en ne retenant que la coque parce que son PCI (près de 1000 kJ/kg) est trois fois supérieur à celui de la pulpe, son taux d'imbrulés (4 %) est deux fois inférieur et que sa cinétique de séchage est plus rapide. Néanmoins, les calculs montrent que l'incinération de la coque nécessite de maintenir un fort débit d'air qui entraîne autant de poussières. Ils préconisent d'utiliser des foyers-cyclones.

1.3.4.3. Le compostage

Des études sur le compostage de grignon épuisé ont été effectuées à Sfax. Le grignon épuisé est la partie solide restant après extraction à l'hexane de l'huile contenue dans le grignon brut (0,1 tonne d'huile peut être extraite de 1,1 tonne de grignon brut). La teneur en matière grasse du grignon épuisé est inférieure à 2 % (Rigane et al., 2002).

CHAPITRE 02

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1. Préparation du grignon d'olive

Le déchet solide d'huilerie appelé grignons d'olive (GO) est un produit acquis, sous forme de particules solides broyées, en novembre 2016 d'une usine d'extraction d'huile d'olive située à El-Milia dans le nord-est de l'Algérie. Le GO brut a d'abord été lavé trois fois avec de l'eau distillée chaude pour éliminer les constituants solubles et séché au four à 75 °C pendant 48 h. Ensuite, le GO est broyé en une poudre fine à l'aide d'un mortier et d'un pilon. La poudre obtenue est abondamment lavée à l'eau déminéralisée jusqu'à obtenir une eau filtrée incolore. La poudre ainsi lavée a été séchée dans une étuve (75°C) jusqu'au poids constant. Enfin, cette poudre est tamisée et la fraction de particules de 0,15 à 0,25 mm est stockée dans des dessiccateurs avant de servir dans les essais d'adsorption.

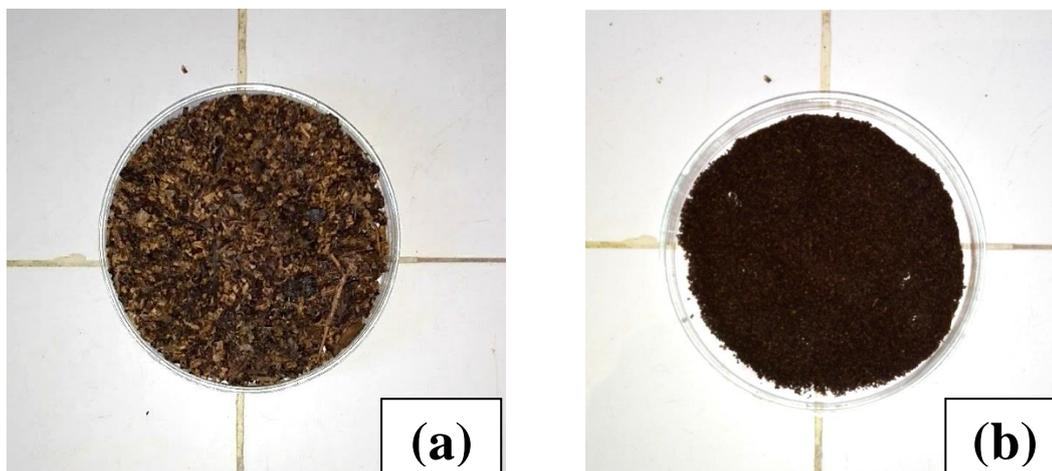


Figure 2.1 : Les grignons d'olives : (a) à l'état brut et (b) après broyage

2.2. Caractérisation de l'adsorbant

2.2.1. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau désigne sa superficie réelle par opposition à sa surface apparente. Elle représente la surface totale par unité de masse et est exprimée en m^2/g . La détermination de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote (Brunauer et al., 1938). La surface spécifique basée sur les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote a été mesurée à 77 K en utilisant le système TriStar II 3020 (Micromeritics

Instrument Corporation, USA). Le poids de l'échantillon était de 0,35 g. L'échantillon a été dégazé sous vide à 100 ° C pendant 2 h avant la mesure de la sorption d'azote. La surface spécifique (m^2g^{-1}) a été calculée à l'aide de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). La surface BET du grignon d'olive a été déterminée à $0,968 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ avant l'adsorption de RhB et à $0,936 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ après l'adsorption de RhB. Il apparaît donc que l'adsorption de RhB par les grignons s'accompagne d'une légère diminution de la surface spécifique du matériau adsorbant.

2.2.2. Détermination du point de charge zéro

Le point de charge zéro (pzc) est le pH auquel une surface ne porte aucune charge électrique nette. Cela correspond à la valeur du pH du milieu pour lequel la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Aux valeurs de pH de la solution inférieures à pH_{pzc} , la charge de surface globale est positive. Aux valeurs de pH supérieures au pH_{pzc} , la charge de surface est négative.

Le pH correspondant au point de charge zéro (pH_{pzc}) de GO a été déterminé par la méthode d'addition de sel. Dans une série de béchers, 50 ml de NaNO_3 (0,1 M) et 100 mg d'adsorbant sont mélangés. Le pH initial (pH_i) de chacun a ensuite été ajusté à une valeur précise de 2 à 12 en utilisant soit de l'acide nitrique (0,1 M) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1 M). Les suspensions sont agitées à 120 rpm pendant 24h et leur pH final est mesuré. La différence entre le pH final et le pH initial (ΔpH) en fonction du pH est tracée et le pH initial auquel le ΔpH est nul a été pris pour être le pH_{pzc} (Elisee et al., 2018).

Le pH_{pzc} du GO est de 6,3. Cela signifie que sa surface est chargée positivement à un pH inférieur à 6,3 et négativement à un pH supérieur à 6,3.

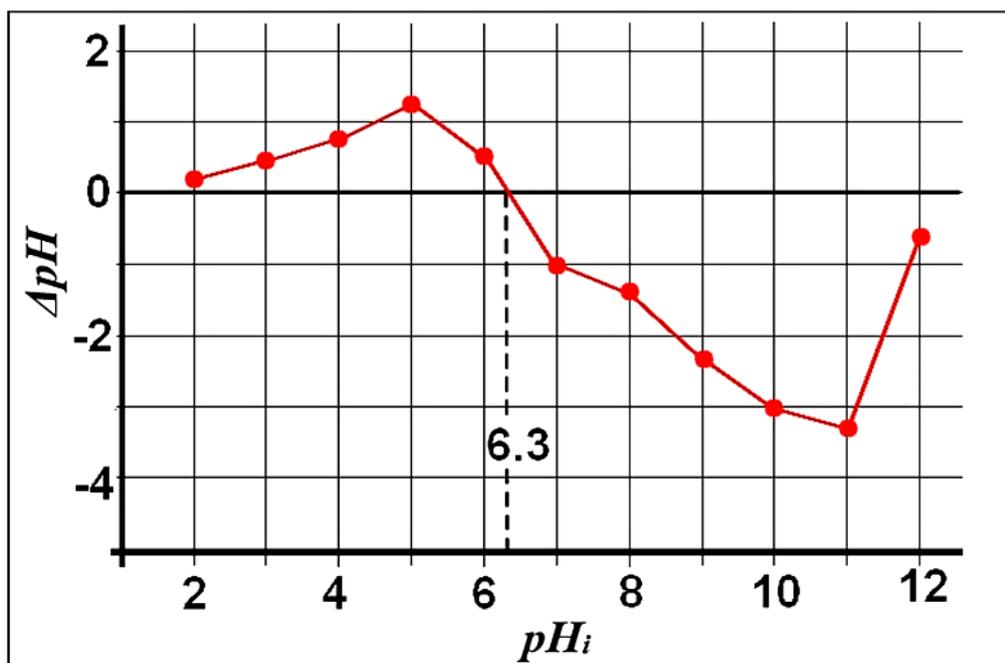


Figure 2.2 : Détermination du pH_{pzc} de GO

2.2.3. Analyse spectrale par spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique sensible aux changements de structure moléculaire. Elle est largement utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels de surface et de leurs rôles dans l'élimination des polluants.

Le but de cette étude est de comprendre les changements dans la structure chimique superficielle du grignon d'olive. Les mesures sont réalisées en absorbance au travers des pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées. Une masse de poudre préalablement broyée dans un mortier en agathe est mélangée avec KBr sec (2%). Ce mélange est ensuite comprimé sous une pression de 7 t/cm^2 avec une presse manuelle. La pastille obtenue, d'aspect translucide, correspond à une dispersion de l'échantillon dans une matrice solide. Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un appareil TENSOR 27 de Brucker Optics (Allemagne). Les analyses spectroscopiques sont réalisées à température ambiante.

2.3. Préparation des solutions de bore

La solution mère de bore (100 mg L^{-1}) a été préparée en dissolvant une quantité appropriée d'acide borique (H_3BO_3) dans de l'eau distillée. Les solutions de travail sont préparées par dilution de la solution mère.

2.4. Réactifs utilisés

- **La solution d'azométhine-H:**

Azométhine-H: $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NNaO}_8\text{S}_2$. (acide-4-hydroxy-5(2hydroxy benzylidene amino)-naphtalène 2,7disulfonique).

Peser 1 g d'azométhine-H et 2 g d'acide ascorbique et les diluer avec 50 ml d'eau distillée. Tiédir pour faire dissoudre puis compléter à 100 ml dans un ballon jaugé. Les solutions aqueuses de l'azométhine sont peu stables même au réfrigérateur. Après un certain temps (environ 24 heures) la solution montre des signes de décomposition, probablement dus à l'oxydation et / ou hydrolyse.

L'acide ascorbique (2 grammes par gramme d'azométhine) est ajouté en tant que stabilisant. Les solutions aqueuses d'azométhine, le réactif et l'acide ascorbique sont stables pendant 24 heures.

- **La solution tampon de pH 5,2 :**

Dissoudre 3 g d'E.D.T.A. (sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique) dans 150 ml d'eau distillée. Ajouter 125 ml d'acide acétique et dissoudre 250 g d'acétate d'ammonium.

Vérifier le pH au pH-mètre et l'ajuster, si nécessaire à pH 5,2.

- **Les solutions étalons de bore :**

Ces solutions sont obtenues par dilutions convenable de la solution mère jusqu'à la concentration désirée. Elles sont conservées dans des bouteilles en polyéthylène pour minimiser la contamination possible à partir du verre borosilicaté.

Des solutions sont préparées en mélangeant d'abord l'acide borique et un tampon dans une fiole jaugée, suivie par l'addition d'azométhine et la dilution avec de l'eau distillée au volume. Si l'absorbance d'une solution dépasse les 2 UA, la solution est diluée dans un rapport de 1/4.

2.5. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans l'étude sont tous de qualité analytique reconnue (Biochem, Chemopharma et Sigma) et exempte de bore.

- Acide borique (H_3BO_3).....(99%) BIOCHEM
- Azométhine-H monosodiqueSIGMA
- Acétate d'ammonium ($CH_3CO_2NH_4$)..... (98%) BIOCHEM
- Ethylène diamine tetraacetic acide disodium (EDTA)..... (99 %) BIOCHEM
- Acide acétique (CH_3COOH)..... (98-100 %) BIOCHEM
- Acide ascorbique ($C_6H_8O_6$) (99-100%) BIOCHEM
- Acide chlorhydrique (HCl)..... (35-37%) BIOCHEM
- Acide sulfurique (H_2SO_4).....(98%) BIOCHEM
- Hydroxyde de sodium (NaOH solide)..... (97%) BIOCHEM

2.6. Préparation de la Rhodamine B

Une solution mère de RhB (1000 mg L^{-1}) a été préparée en dissolvant une quantité précise du colorant dans de l'eau désionisée. Des solutions expérimentales de concentrations souhaitées, variant entre 100 et 700 mg L^{-1} , ont été préparées à partir de la solution mère par dilutions successives.

2.7. Méthodes d'analyse

2.7.1. Essais d'adsorption du bore sur les grignons d'olives

Les essais d'adsorption sont effectués en bain agités dans des béchers en polyéthylène de 100 ml . Une masse précise d'adsorbant a été utilisé pour les expériences d'adsorption du bore. L'ensemble est maintenu sous agitation (220 tours par minute) à température constante pendant un temps programmé. Après adsorption, la suspension est centrifugée à 4000 tours/min pendant 30 min . La quantité de bore dans le surnageant est analysée par spectroscopie UV-Vis à 410 nm par la méthode dite à l'azométhine-H. Le maintien de la température des solutions à des températures élevées ($> 20^\circ\text{C}$) a nécessité un bain-marie alors que pour les basses températures ($< 20^\circ\text{C}$), l'ajout de glace et le contrôle régulier à l'aide d'un thermomètre a été suivi avec précaution.

2.7.1.1. Dosage du bore : Méthode à l'azométhine-H

Un grand nombre d'études spectrophotométrique se sont concentrées sur l'élaboration de méthodes qui permettent de déterminer la concentration de l'acide borique dans un soluté dans des conditions modérées. La méthode à l'azométhine- H a été proposée par Capelle en 1964 (Capelle 1964).

Cette méthode a été utilisée pour les dosages du bore dans les eaux naturelles et résiduaire, dans les sols et dans les plantes (Basson 1969).

Un certain nombre d'études ont été réalisées pour l'optimisation des conditions de la détermination du bore en utilisant l'azométhine- H. Quelques structures possibles de complexes sont données dans la figure ci-dessous même si une mise en évidence directe concernant les processus de coloration et la structure du complexe de bore n'a pas été fournie jusqu'à maintenant.

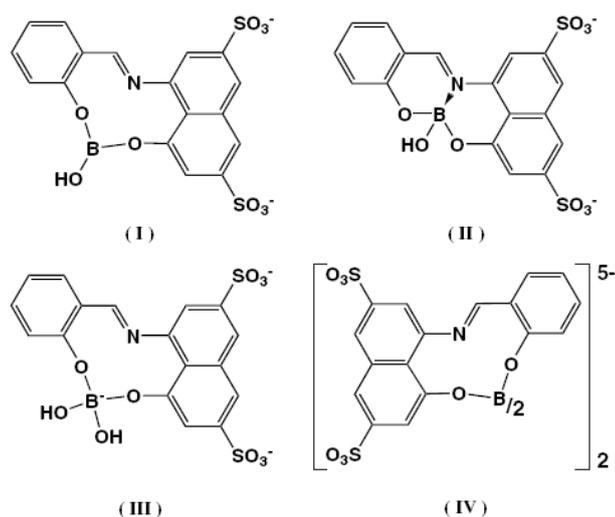


Figure 2.3 : Structures des complexes possibles d'acide borique avec l'azométhine –H.

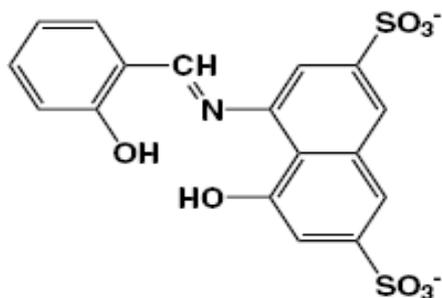


Figure 2.4 : Structure de l'azométhine –H.

Mise en application de la méthode à l'azométhine-H

- **Principe** : En milieu faiblement acide, le bore donne avec l'azométhine-H une coloration jaune se prêtant à un dosage spectrophotométrie.

2.7.2. Essais d'adsorption de la rhodamine B sur les grignons d'olives

Les expériences d'adsorption sont réalisées en bain agité dans des béchers de 200 ml. À 100 ml de solution de rhodamine B on ajoute une quantité précise de l'adsorbant. Le pH est ajusté en utilisant des solutions de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Les suspensions sont agitées avec une vitesse de 220 tours par minute (rpm) à la température ambiante pendant un temps programmé. Les surnageants sont séparés par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse Hettich UNIVERSAL pendant 30 minutes. Les mesures de concentration de la RhB dans le surnageant sont réalisées par spectrophotométrie UV –Visible. Pour l'étude de l'effet de la température, nous avons utilisé un bain-marie à des températures élevées (> 20°C) et pour les basses températures (< 20°C), l'ajout de glace et le contrôle régulier à l'aide d'un thermomètre a été suivi avec précaution.

L'optimisation de l'adsorption du bore et la rhodamine B a nécessité l'étude de l'influence de différents paramètres comme : la quantité d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale en bore et en rhodamine B, la température. Le calcul de la quantité de soluté adsorbée sur un matériau donné est obtenu selon la relation :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{M} \quad (1)$$

C_0 : concentration initiale de soluté en mg/L

C_e : concentration résiduelle de soluté en mg/L

M : masse de l'adsorbant en grammes

V : volume de la solution en litre

2.8. Appareillages

2.8.1. Mesure du pH

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH- mètre « pHM 210- meterlab » muni d'une électrode en verre. Le pH mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons commerciales (pH : 4, 7 et 10).

2.8.2. Spectrophotomètres

2.8.2.1. Spectroscopie UV-Vis.

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV visible SHIMADZU 1650 PC à double faisceau. Les longueurs d'onde du maximum d'absorption du bore et de la rhodamine B sont de 410nm et 553 nm, respectivement.

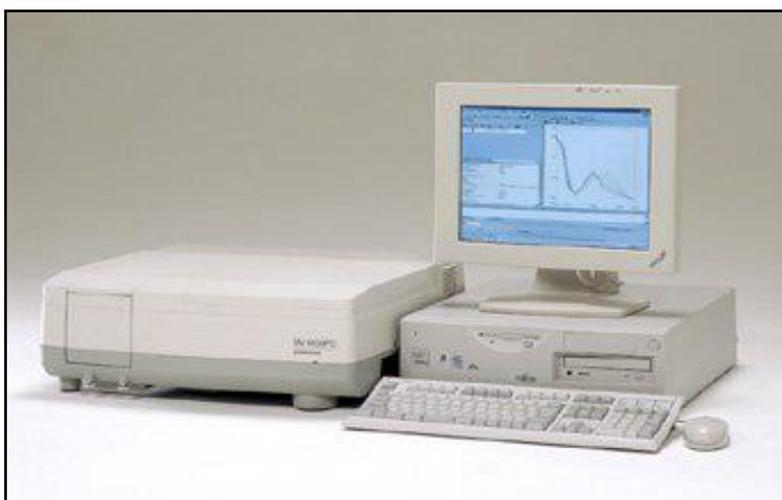


Figure 2.5 : Spectrophotomètre SHIMADZU 1650 PC

2.8.2.2. Spectroscopie FTIR

Les analyses de spectroscopie IR ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier de marque "TENSOR 27 de BRUCKER OPTICS " permettant le tracé des spectres entre 4000 cm^{-1} et 370 cm^{-1} avec une résolution meilleure de 1 cm^{-1} .



Figure 2.6: Spectrophotomètre Infrarouge TENSOR27

CHAPITRE 03

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. ADSORPTION DU BORE SUR LE GRIGNON D'OLIVE

3.1.1. Effet du pH

La distribution et la quantité des espèces de bore dans la solution aqueuse varient aux différents niveaux de pH. Les formes de ces espèces sont complexes, en conséquence, l'étude de l'adsorption du bore et sa complexation dans diverses conditions acido-basiques est importante.

Une étude expérimentale visant à déterminer le pH optimal pour l'élimination du bore par adsorption sur le grignon d'olives a été réalisée. Des essais préliminaires ont montré que l'équilibre d'adsorption est atteint en 120 minutes. Un temps de contact de 180 minutes, qui permet de s'assurer que l'équilibre a été pleinement atteint, sera utilisé pour la suite de ce travail. En outre, une concentration initiale en bore, C_0 , de 25 mgL^{-1} , une concentration en grignon de 1 gL^{-1} et la température ambiante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) ont constitué nos conditions expérimentales.

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH 2 à pH 12. Les quantités de bore retenues par l'adsorbant à partir de différentes solutions ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution (Figure 3.1).

De la figure 3.1, il ressort que la capacité d'adsorption du grignon est fortement dépendante du pH de la solution. En effet, Il semble que la sorption du bore sur le grignon présente une enveloppe typique d'adsorption. Ce comportement est une tendance générale observée pour l'adsorption de bore en fonction du pH sur la plupart des adsorbants (Isaacs-Paez et al., 2014 ; Bin Darwish et al., 2015).

La quantité de bore adsorbé augmente avec l'augmentation du pH et atteint un maximum autour de pH 8,5. Elle diminue avec l'augmentation ultérieure du pH. Le développement maximal des sites d'adsorption se produit à un pH proche de la constante de dissociation (pK_a) de l'acide borique ($pK_a = 9,2$). Aux pH inférieurs à 7.0 l'espèce $B(OH)_3$ prédomine. La faible quantité de bore fixé montre que l'affinité du grignon pour cette espèce est relativement faible. Dans cette zone, l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du pH peut être attribuée au fait que moins de protons deviennent disponibles dans la solution pour concurrencer le bore ionique pour les sites de liaison sur la surface de l'adsorbant (Oladipo et Gazi, 2016). L'augmentation ultérieure des valeurs de pH (pH supérieur à 8.5) entraîne une

diminution de la capacité d'adsorption due à la concurrence entre les ions borate et la quantité croissante des groupements hydroxyle dans la solution. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que l'acide borique, $B(OH)_3$ est une monobase extrêmement faible ($pK_a = 9,2$) qui agit comme un acide de Lewis en acceptant les groupes hydroxyles de l'eau pour former l'espèce $B(OH)_4^-$ plutôt que donner des protons. Un résultat similaire a été rapporté pour l'adsorption du bore par un adsorbant sélectif du bore avec des matériaux à faible coût (Sanfeliu et al., 2012), et avec les dérivés cellulosiques N-méthylglucamine (Inukai et al., 2004).

Cette dépendance au pH de la sorption du bore sur le grignon peut être discutée en termes de pH_{zpc} de l'adsorbant d'une part et du pK_a de l'acide borique d'autre part.

Le pH_{zpc} du grignon d'olive est de 6,3 (pour la détermination de pH_{zpc} voir le chapitre 2). Cela signifie que sa surface est positivement chargée à $pH < 6,3$ et négativement chargée à $pH > 6,3$.

Dans les solutions aqueuses, le bore est principalement présent sous forme d'acide borique $B(OH)_3$ et sous forme d'anion borate $B(OH)_4^-$, avec une constante de dissociation $pK_a = 9,2$. Pour des pH au-dessus de cette valeur ($pH > 9,2$) l'anion borate tétraédrique $B(OH)_4^-$ est l'espèce dominante, alors qu'à des niveaux de pH inférieurs, l'espèce non chargée $B(OH)_3$ est prédominante (Morisada et al., 2011).

La charge de surface du grignon provient de la déprotonation et de la protonation de ses groupes fonctionnels superficiels ($pH_{zpc} = 6,3$). De plus, une modification du pH entraîne une modification de l'état de protonation des sites actifs d'adsorption. Une augmentation de pH entraîne une déprotonation progressive des groupements fonctionnels superficiels du grignon. En raison de la multiplicité de ces groupements et la variation de leur pK_a , la nature exacte des charges de surface devient difficile à prévoir. Ainsi, dans la plage de pH intermédiaire, la plupart des groupes carbonyle seront probablement déprotonés, alors que la plupart des groupes amino seront protonés. L'identité précise et le nombre de sites de sorption varient selon le pH de la solution. De plus, les différents états de protonation des sites d'adsorption superficiels donneront des mécanismes différents de fixation du bore. Il semble qu'une adsorption maximale se produise autour de 0 à 3 unités de pH en dessous de pK_a et au-dessus de pH_{zpc} . Un résultat très similaire a déjà été rapporté (Demey et al., 2014).

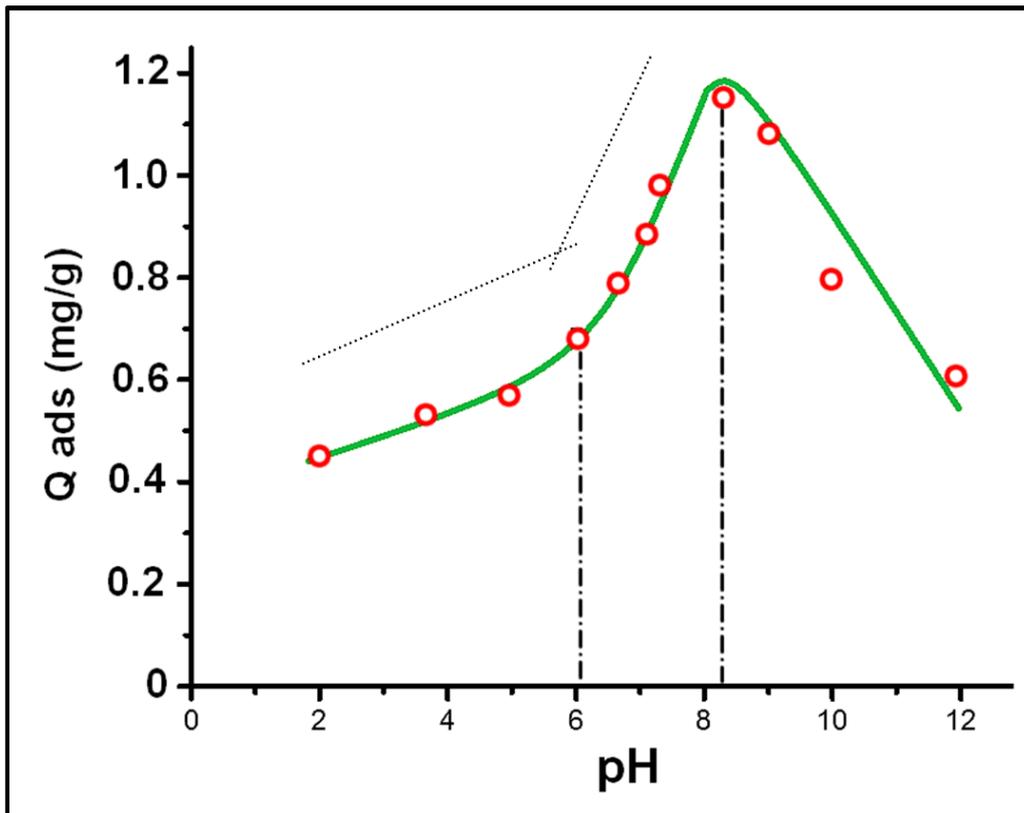
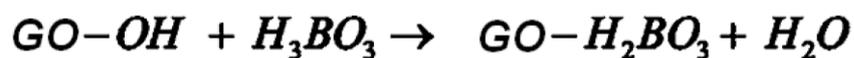


Figure 3.1 : Effet du pH. Adsorption de bore sur les GO

($C_0 = 25\text{mg/L}$, $t = 180\text{mn}$, $V = 50\text{mL}$, $m = 1\text{g}$, $T = 293\text{K}$)

- À $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, la liaison de l'acide borique peut s'expliquer par une interaction possible entre l'oxygène d'un groupe hydroxyle et le bore trigonal. Les unités -OH sont polaires et puisque B(OH)_3 est aussi polaire, elles sont attirées l'une vers l'autre. L'acide borique peut également être adsorbé sur le grignon par une interaction de type acide-base avec les groupements hydroxyle formant ainsi un complexe de surface de sphère interne (Isaacs-Paez et al., 2014)



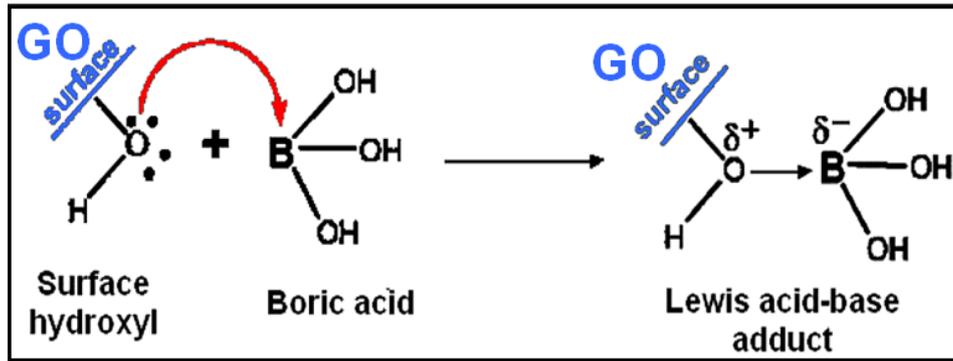
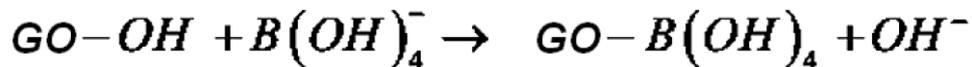
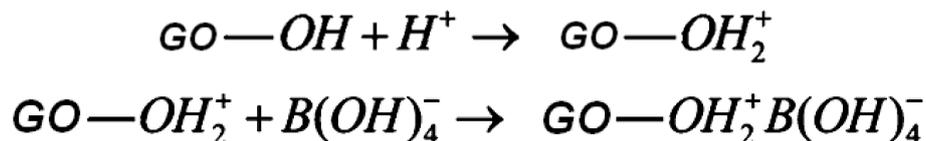


Figure 3.2: Fixation de $B(OH)_3$ sur le grignon. Interaction de type acide-base avec les groupements hydroxyle à $pH < pH_{pzc}$

- À $pH_{pzc} \leq pH \leq pK_a$, l'efficacité d'élimination du bore est élevée. Elle est probablement due à la somme de différents mécanismes :
 - Fixation par liaisons hydrogène
 - Interactions électrostatiques avec $B(OH)_3$ et les anions $B(OH)_4^-$
 - Echanges ioniques. Les espèces chargées négativement, $B(OH)_4^-$, de la solution s'échangent avec les hydroxyles superficiels du grignon (Isaacs-Paez et al., 2014).



Les groupes fonctionnels anioniques, tels que $-COO^-$, résultant de la déprotonation des groupes acides, tels que $-COOH$, présent dans le grignon, deviennent disponibles pour une interaction avec l'acide borique. C'est une réaction acide-base entre $B(OH)_3$ et $GO-COO^-$ qui sont un acide une base de Lewis respectivement (Ruiz et al., 2013). L'interaction électrostatique entre la forme anionique $B(OH)_4^-$ et le grignon chargé positivement augmente et permet donc une adsorption supplémentaire en construisant un complexe de sphère externe (Ahmad et al., 2012).



L'importance et la contribution de chaque type d'interaction sont difficiles à évaluer.

- $pH > pK_a$: dans ces conditions, plus alcalines, l'élimination du bore diminue. Ceci est compréhensible puisque dans ces conditions la charge nette de la surface de l'adsorbant est négative et le bore est principalement sous forme d'anion tétrahydroxyborate négatif.

L'adsorption est en compétition avec la répulsion coulombienne. En outre, les ions hydroxyle peuvent concurrencer les anions borate pour l'occupation des sites d'adsorption à la surface du substrat.

- Une modélisation plus détaillée est compliquée en raison de la complexité et de
- L'hétérogénéité de la surface du grignon.

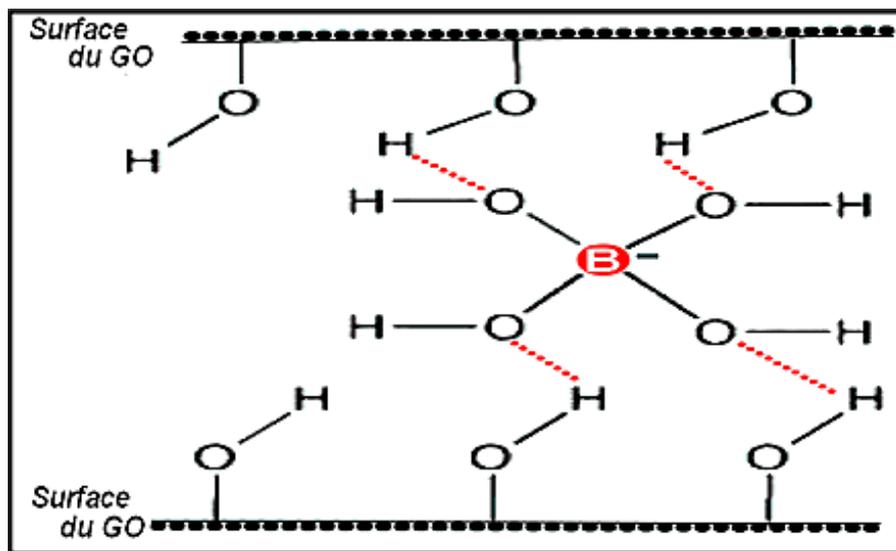


Figure 3.3: Fixation par liaisons hydrogènes des $B(OH)_4^-$ sur le grignon à $pH_{pzc} \leq pH \leq pKa$

3.1.2. Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée pour des valeurs de 285 K, 295 K et 305 K. La figure 3.4 et le tableau 3.1 présentent l'influence de la température sur les capacités d'adsorption du grignon. À partir de cette figure, nous remarquons que l'adsorption diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et donc, chaque augmentation de la température défavorise son déroulement.

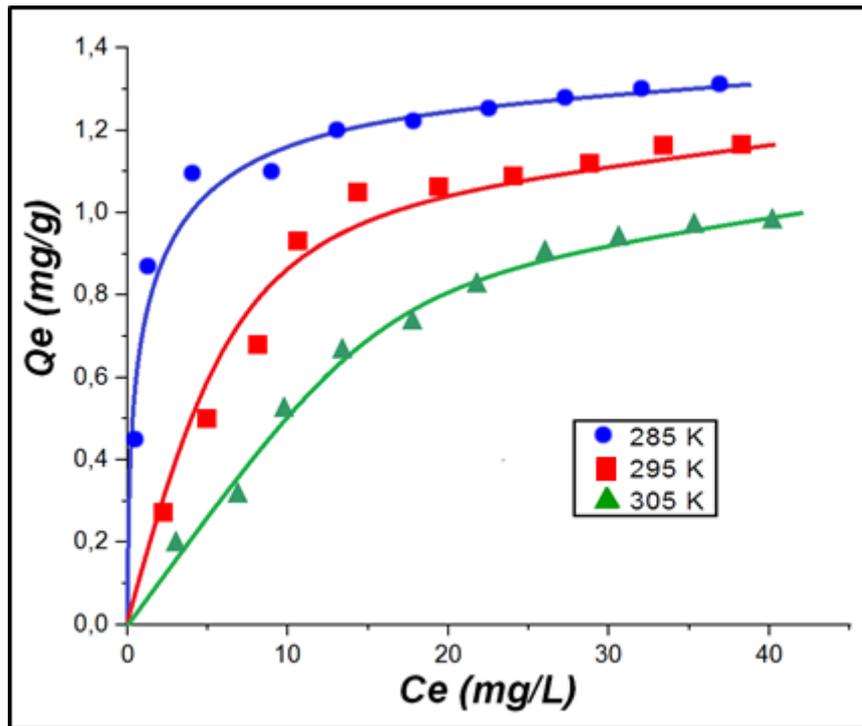


Figure 3.4 : Isotherme d’adsorption de bore sur les GO

($m = 1g, t = 180mn, V = 100mL, pH_{eq} .$)

Tableau 3.1 : Résultats expérimentaux des essais d’adsorption

285 K			295 K			305 K		
C_0	C_e	Q_e	C_0	C_e	Q_e	C_0	C_e	Q_e
5	0.5	0.45	5	2.3	0.27	5	3.1	0.19
10	1.3	0.87	10	5	0.5	10	6.9	0.31
15	4.05	1.095	15	8.2	0.68	15	9.8	0.52
20	9	1.1	20	10.7	0.93	20	13.4	0.66
25	13	1.2	25	14.5	1.05	25	17.7	0.73
30	17.8	1.22	30	19.4	1.06	30	21.8	0.82
35	22.5	1.25	35	24.1	1.09	35	26	0.9
40	27.2	1.28	40	28.8	1.12	40	30.6	0.94
45	32	1.3	45	33.4	1.16	45	35.3	0.97
50	36.9	1.31	50	38.3	1.17	50	40.2	0.98

3.1.3. Isothermes d'adsorption

Une bonne représentation de la séparation par adsorption dynamique d'un soluté sur un adsorbant dépend d'une bonne description de l'équilibre entre les deux phases. Une isotherme d'adsorption est caractérisée par certaines constantes qui expriment les propriétés de la surface et son affinité pour l'adsorbant. Elle est également utilisée pour comparer la capacité de l'adsorbant pour différents polluants. Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption du bore sur le grignon et évaluer l'effet de la température sur l'adsorption les données expérimentales ont été appliquées à différents modèles.

Les paramètres des équations des différentes isothermes ont été calculées par régression en utilisant la forme linéaire des équations.

Les résultats expérimentaux des essais d'adsorption obtenus aux températures de 285 K, 295 K et 305 K sont donnés sur la Figure 3.4. Les paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin-Radushkevich linéarisées ainsi que le coefficient de détermination (R^2) sont résumés dans le tableau 3.2.

3.1.3.1. Linéarisations des isothermes

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $Q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

Les modèles qui ont été les plus utilisés par les chercheurs dans l'expression des isothermes d'adsorption des polluants sur les biomasses sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

a) Isotherme de Langmuir

À l'équilibre, l'équation de Langmuir est la suivante (Langmuir 1918) :

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Q_e : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

C_e : est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

Les paramètres Q_m (mg/g) et K_L ($L \cdot mg^{-1}$ ou $L \cdot mmol^{-1}$) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La représentation graphique de C_e/Q_e en fonction de C_e permettent de déterminer Q_m et K_L .

b) Isotherme de Freundlich

C'est un modèle empirique basé sur la relation entre la quantité adsorbée Q_e et la concentration résiduelle de soluté C_e

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

La Linéarisation et la représentation graphique de l'équation (4) en $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$ permettent de déterminer K_f et n .

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption

K_F et $1/n$: constantes

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis (Limousin et al. 2007) que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

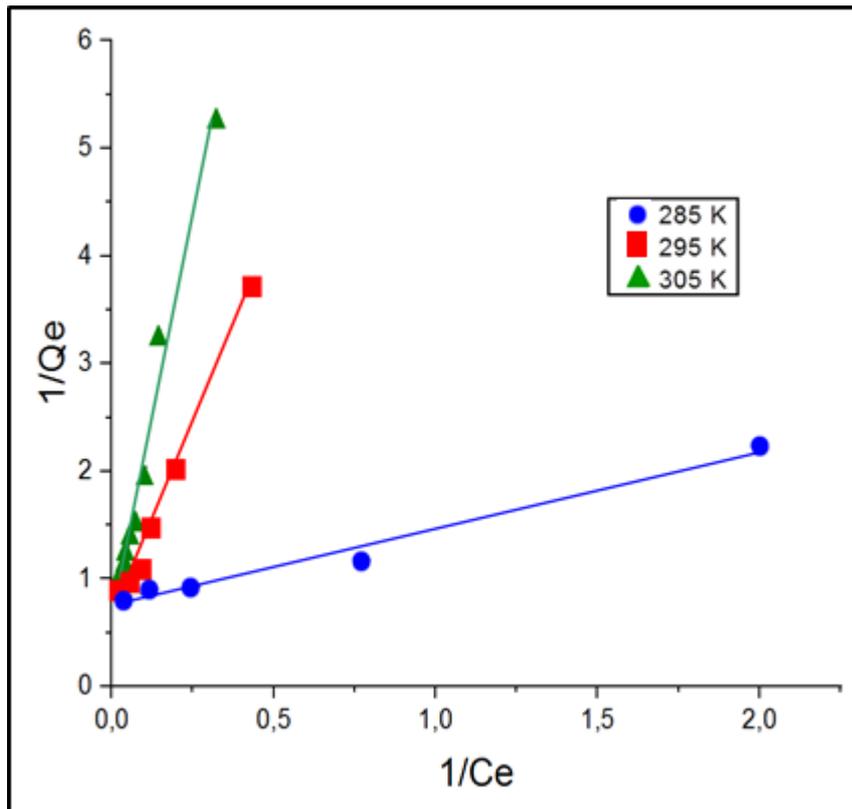


Figure 3.5: Linéarisation de Langmuir (m = 1g, t = 180mn, V = 100mL, pH_{eq.})

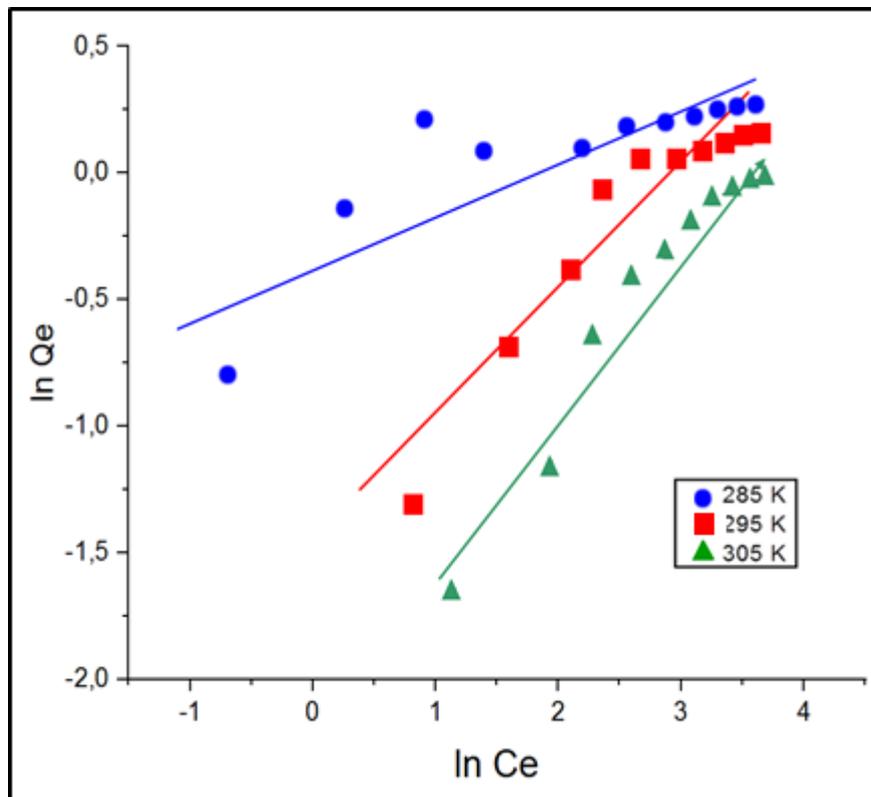


Figure 3.6: Linéarisation de Freundlich (m = 1g, t = 180mn, V = 100mL, pH_{eq.})

Les données des isothermes d'adsorption ont été analysées à l'aide de ces deux modèles, Langmuir (figure 3.5) et de Freundlich (figure 3.6), qui sont parmi les plus fréquemment appliqués. Sur le tableau 3.2 sont reportés les paramètres des isothermes utilisées comme modèles pour l'adsorption du bore sur le GO. La comparaison des coefficients de détermination (R^2) suggère que le processus d'adsorption du bore par le grignon est mieux décrit par le modèle de Langmuir.

Les modèles d'isothermes de Tempkin et Dubinin-Radushkevich ont également été appliqués aux données expérimentales.

c) Isotherme de Tempkin

L'isotherme de Tempkin est appliquée pour décrire l'adsorption sur une surface hétérogène. Il contient un facteur prenant explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbat. Ce modèle est donné par les équations suivantes :

$$Q_e = (RT/b_T) \ln K_T C_e \quad (6)$$

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (7)$$

Où $B = RT/b_T$ est la constante de Tempkin liée à la chaleur d'adsorption. K_T est la constante de liaison à l'équilibre (Lmol^{-1}). R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

L'isotherme de Tempkin a une forme linéaire pratique et se résout facilement pour (RT/b) et $(\ln K_T)$. Le modèle de Tempkin suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement avec la couverture en raison des interactions adsorbant-adsorbat, et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale.

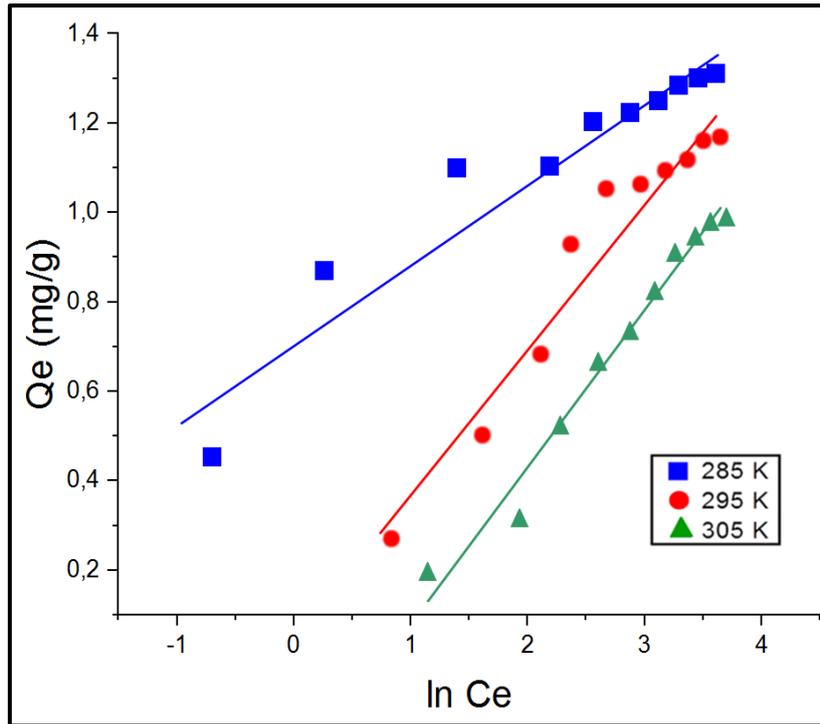


Figure 3.7 : Application du modèle de Tempkin pour l'adsorption du bore par le grignon d'olive. ($m = 1\text{g}$, $t = 180\text{mn}$, $V = 100\text{mL}$, pH_{eq} .)

d) Modèle de Dubinin-Radushkevich

L'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) est dérivée de la théorie du remplissage des micropores, développée à partir de l'analyse expérimentale des processus de sorption à l'intérieur des charbons actifs. En ce qui concerne la thermodynamique du procédé, la principale caractéristique de cette approche est liée au fait que la capacité de sorption dépend de la quantité adsorbée à la surface du matériau, à la différence du modèle de Langmuir.

$$\ln Q_e = \ln Q_m - K \varepsilon^2 \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (9)$$

C_e Concentration à l'équilibre du bore en solution (mol L^{-1})

Q_m Capacité d'adsorption (mol g^{-1})

R Constante universelle des gaz parfaits $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

T temperature (K).

Le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de ε^2 donne une droite de pente K et d'ordonnée à l'origine, $\ln Q_m$.

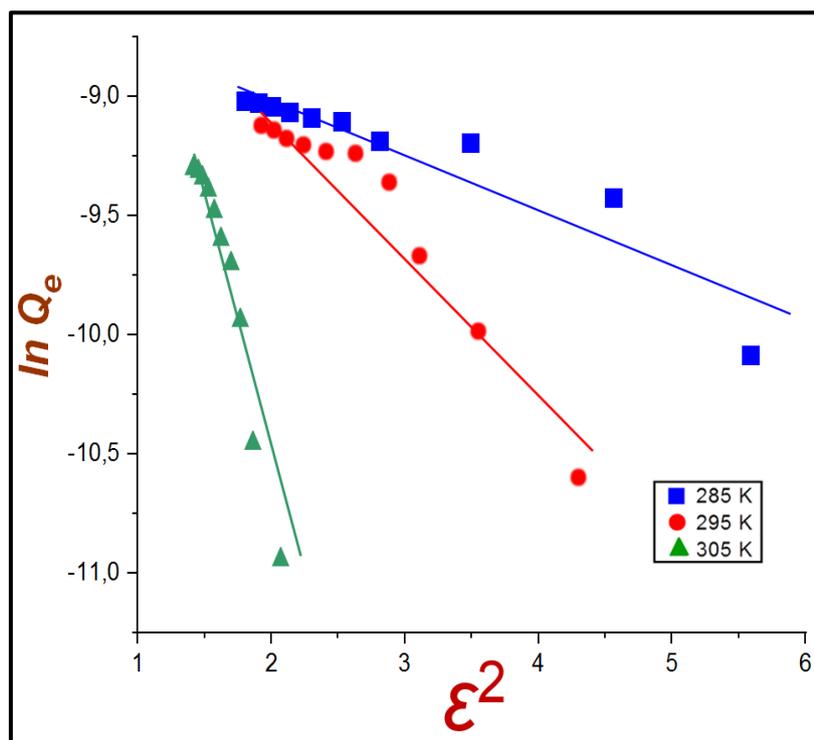


Figure 3.8 : Linéarisation de Dubinin-Radushkevich

Tableau 3.2 : Paramètres des isothermes d'adsorption du bore sur le grignon d'olive.

Modèles	Températures			
	Paramètres	285 K	295K	305 K
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0.935	12.125	25.69
	Q_m (mg g ⁻¹)	1.727	1.71	1.323
	R^2	0.981	0.991	0.980
Freundlich	K_f (mg g ⁻¹)	0.677	0.221	0.099
	n	4.88	1.984	1.5
	R^2	0.83	0.90	0.953
Tempkin	K_T	1.51	0.94	0.48
	B (J mol ⁻¹)	0.175	0.336	0.343
	R^2	0.985	0.964	0.994
Dubinin Radushkevich	K_{DR} (mol ² /kJ ²)	-0.241	-0.610	-2.625
	Q_m (mol g ⁻¹)	1.99	4.04	0.00443
	R^2	0.873	0.931	0.953

3.1.4. Conclusion

Le tableau 3.2 présente les valeurs des constantes des modèles considérés, extrapolées à partir de leurs équations. En ajustant les points expérimentaux et en se basant sur les valeurs du coefficient R^2 , il apparaît que celui de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption ($R^2 \geq 0,98$). Ainsi, le polluant pourrait être adsorbé en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions polluant-polluant. Cette hypothèse indique que l'ordre augmente pendant l'adsorption pour donner, en fin de compte, une distribution bien organisée des molécules du polluant au niveau des sites d'adsorption.

3.1.5. Cinétique d'adsorption

Des études antérieures (Ho et Mckay, 1998 ; Ho et al., 2005) ont rapportées que l'adsorption de polluants sur des biosorbants se déroulait fréquemment par un processus de chimisorption. La fixation du polluant a lieu par réaction entre les groupements fonctionnels superficiels de l'adsorbant et les ions du polluant à travers la complexation ou l'échange ionique avec les charges de la surface de l'adsorbant. La réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux de transfert de masse. Cette hypothèse n'empêche pas d'envisager d'autres processus régissant l'interaction entre les molécules du polluant et celle de l'adsorbant. Une possibilité, qui pourraient se dérouler simultanément, fait intervenir le transport du polluant à partir du volume de la solution vers la surface du solide, la diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intraparticulaire (Ho et Mckay, 1998).

La figure 3.9 montre l'effet de la concentration initiale en bore sur les quantités adsorbées à différents temps de contact. Pour les trois concentrations utilisées, la rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 90 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de polluant retenues et celles désorbées.

La rétention globale est comparable pour les trois concentrations avec une adsorption qui diminue lorsque la concentration diminue, avec des ordres de grandeurs de 1,24 mg/g, 1,07 mg/g et 0,94 mg/g respectivement pour les concentrations 30, 20 et 10 mg/L. La majeure partie du bore fixé par l'adsorbant est obtenue dans les 90 premières minutes.

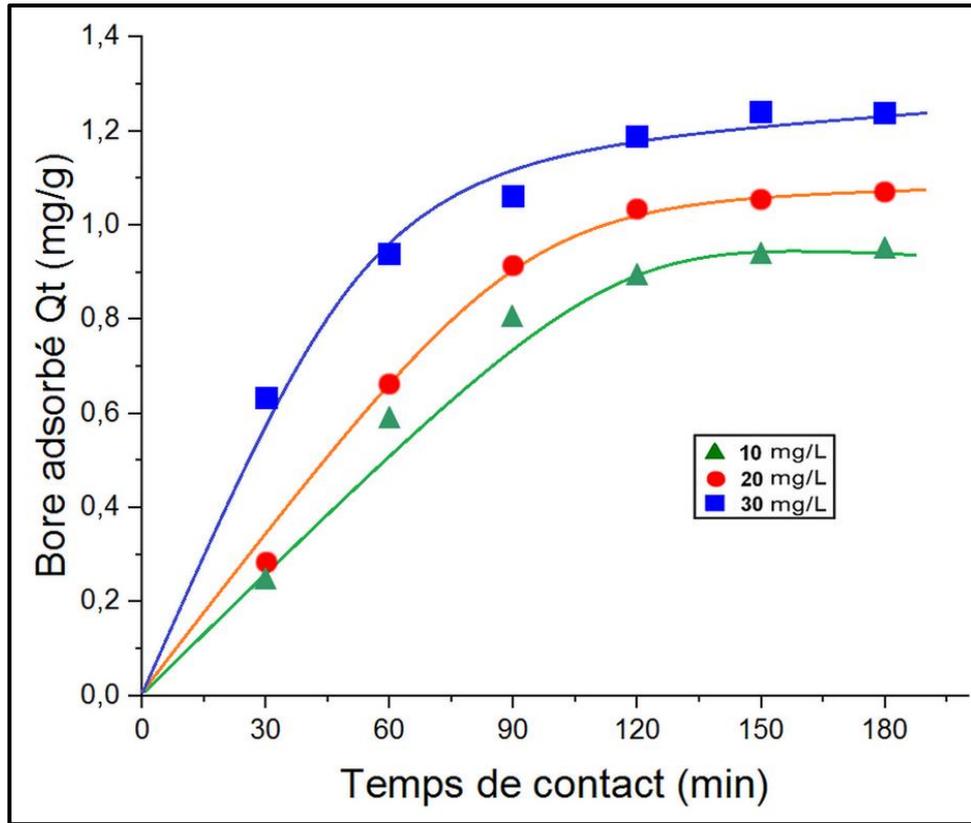


Figure 3.9 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du bore par le grignon d'olive ($m = 1\text{ g}$, $V = 50\text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{eq.}}$)

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les ordres concernant l'adsorption sur les biomasses les plus cités dans la littérature sont :

- *Le pseudo-premier ordre* exprimé par l'équation de Lagergren
- *Le pseudo-second ordre* exprimé par l'équation (Ho et Mckay, 1999)

3.1.5.1. Cinétique de pseudo-premier ordre

Elle est exprimée par l'équation :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (10)$$

Après intégration l'équation devient :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (11)$$

Le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ vs. t donne une droite avec une pente égale à $-K_1 / 2,303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log(Q_e)$.

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ vs. t . Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre K_1 et les coefficients de régression R^2 pour les trois concentrations utilisées sont données sur le tableau 3.3. Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement fortes et comprises entre 0,95 et 0,985. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du bore ne s'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il suit l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

3.1.5.2. Cinétique de pseudo-deuxième ordre

Le pseudo-second ordre exprimé par l'équation

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t)^2 \quad (12)$$

Après intégration on obtient la forme linéaire

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (13)$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant la droite $1/Q_t$ vs t .

Avec Q_t et Q_e : les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre.

K_2 : constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-second ordre.

La figure 3.11 montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du bore. Les tracés des droites t / Q_t vs. t , pour les trois concentrations initiales en bore, permet de déterminer, par extrapolation, les constantes du pseudo-second ordre, à différents temps de contact . Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-second ordre K_2 et les coefficients de régression R^2 pour les trois concentrations utilisées sont données sur le tableau 3.3. Au vu de ces résultats, il apparait que la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont élevées mais inférieures à celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre (sauf pour la concentration en bore de 30 mg/L). Les quantités fixées à

l'équilibre Q_e sont de l'ordre de 1.33, 1.51 et 1.56 mg/g respectivement pour les concentrations 10,20 et 30mg L⁻¹.

3.1.5.2. Modèle de ELOVICH

Le modèle d'Elovich a été utilisé sous sa forme simplifiée (Chien et Clayton, 1980):

$$Q_t = (1/\beta) \ln \alpha\beta + (1/\beta) \ln t \quad (14)$$

Où : Q_t , la concentration du soluté adsorbé au temps t (mg. g⁻¹)

α , la constante de vitesse initiale (mg/g.min)

β , la constante d'adsorption (g/mg)

En portant Q_t en fonction de $\ln t$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination de β et α , respectivement.

3.1.5.3. Processus de diffusion

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (le bore dans notre cas) sur une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe). La troisième concerne la diffusion intraparticulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et le polluant. Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption.

3.1.5.3.1. Processus de diffusion intra-particulaire

Conformément aux travaux de Srivastava et al. (2006), l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$Q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (15)$$

K_p constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ; C : constante.

La figure 3.13 présente les tracés de ce modèle pour les trois concentrations étudiées (10, 20 et 30 mgL⁻¹). Les valeurs de la constante de diffusion K_p , ainsi que celles de R^2 sont données sur le tableau 3.3. À partir de cette figure et des valeurs R^2 il est aisé de voir que la diffusion intra-particulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption du bore sur le grignon d'olive, en particulier dans les 90 premières minutes.

Tableau 3.3 : Constantes de la cinétique de l'adsorption du bore sur le grignon d'olive

Modèles	Concentrations initiales en Bore			
	Paramètres	10 mgL ⁻¹	20 mgL ⁻¹	30 mgL ⁻¹
Pseudo-1^{er} ordre	K_1 (min ⁻¹)	0.0349	0.0323	0.0334
	Q_e (mg/g)	0.94	1.07	1.24
	R^2	0.974	0.985	0.950
Pseudo-2^{ème} ordre	K_2 (g/mg min)	0.011	0.01	0.0155
	Q_e (mg/g)	1.33	1.51	1.56
	R^2	0.969	0.964	0.996
Elovich	α (mg/g min)	0.027	0.032	0.092
	β (g/mg)	2.46	2.175	2.85
	R^2	0.963	0.960	0.977
Diffusion	K_p (mg/g min ^{1/2})	0.019	0.1	0.077
Intraparticulaire	C	-0.145	-0.156	0.286
	R^2	0.90	0.90	0.926

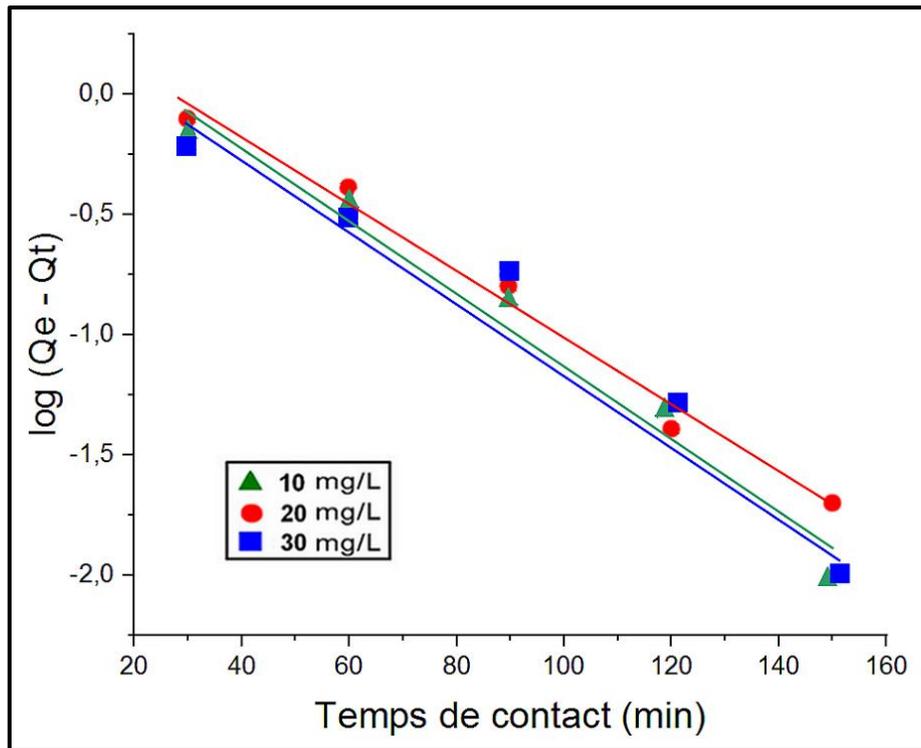


Figure 3.10 : Application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du bore par le grignon d'olive

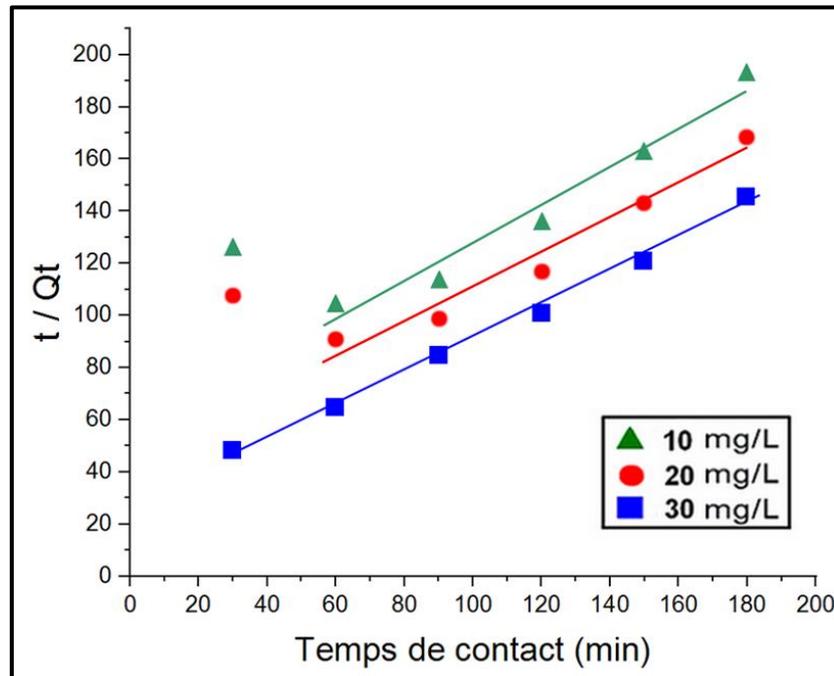


Figure 3.11 : Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du bore par le grignon d'olive

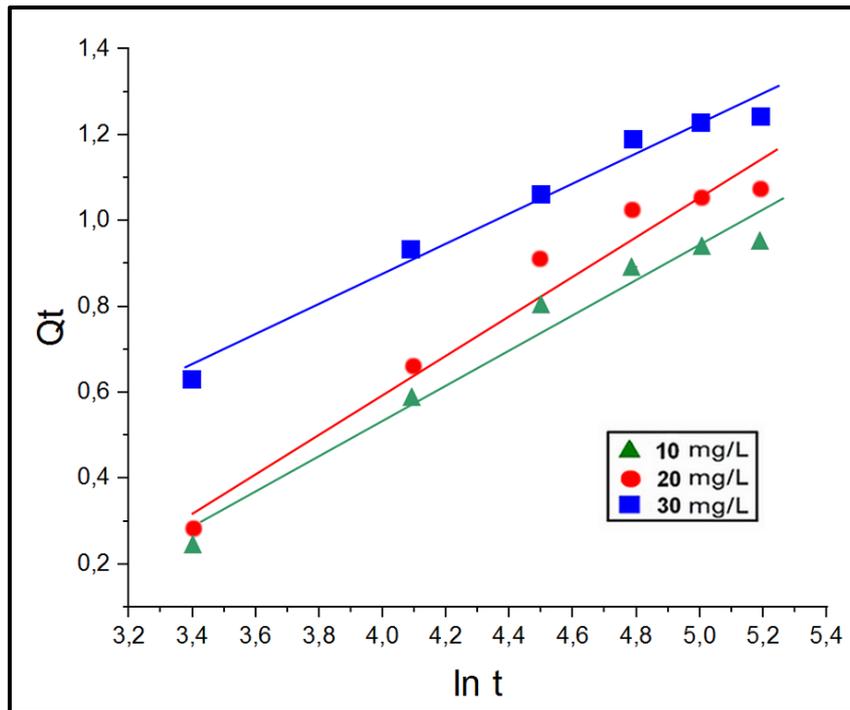


Figure 3.12 : Application du modèle d'Elovich pour l'adsorption du bore par le grignon d'olive

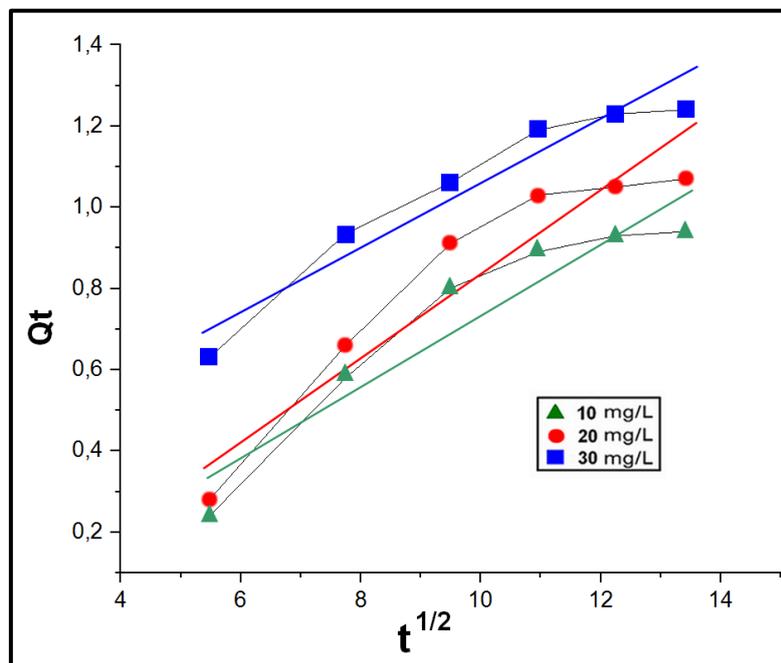


Figure 3.13 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du bore sur le grignon d'olive

3.1.6. Analyse FTIR

Afin de définir plus précisément les caractéristiques du processus d'adsorption du bore et de son mécanisme, une analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour obtenir des informations sur la surface du grignon, avant et après adsorption de bore.

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont les principaux composants du grignon en plus d'autres constituants mineurs tels que l'huile et la protéine (Aldhaheri et al., 2004). Les spectres d'absorption infrarouge du grignon révèlent plusieurs bandes d'absorption spécifiant la nature complexe de ce matériau.

Le spectre FTIR de GO obtenu dans cette étude est très proche de ceux rapportés dans plusieurs études précédentes (Rizzi et al., 2017a ; Martín-Lara et al., 2008; Pagnanelli et al., 2003, Yapici et al., 2011) et montrent la présence de divers groupements fonctionnels. Il convient cependant de noter que le chevauchement des bandes dans les spectres entraîne des difficultés dans les attributions.

- La large bande à 3340 cm^{-1} peut être attribuée au chevauchement des groupes amino et des vibrations d'étirement des hydroxyles (Rizzi et al., 2017a ; Blázquez et al., 2009; yapici et al., 2011).
- Les pics à 2925 et 2854 cm^{-1} sont dus aux vibrations d'étirement C-H (Rizzi et al., 2017a).
- Les pics à 1745 cm^{-1} peuvent être attribués à la vibration d'étirement C = O des groupes carboxyliques (yapici et al., 2011) mais peuvent également correspondre aux vibrations d'étirement des groupes carbonyle des esters (Martín-Lara et al., 2009).
- Le pic à 1650 cm^{-1} est attribué à la flexion (δ) de H_2O adsorbée et / ou de $\text{COO}-\text{C}=\text{O}$, et à la liaison peptidique C – N des protéines (Martín-Lara et al., 2009; Nuhoglu et Malkoc, 2009 ; yapici et al., 2011).
- Les pics à 1592 - 1540 - 1520 cm^{-1} peuvent être attribués au groupe amine secondaire (Rizzi et al., 2017a, yapici et al., 2011).
- Les pics à 1465 - 1418 - 1378 - 1337 cm^{-1} peuvent être attribués à la vibration de flexion de O – H, liée aux groupes hydroxyle présents dans la lignine, l'hémicellulose et la cellulose. (Martín-Lara et al., 2009).
- Le pic à 1275 cm^{-1} peut être attribué à l'étirement $-\text{SO}_3$ (yapici et al., 2011).
- Le pic à 1507 cm^{-1} est dû à l'étirement du cycle aromatique C – C.

- Les pics à 1316, 1241 cm^{-1} et à 1164 cm^{-1} peuvent être dus à la vibration de déformation de C = O des groupes carboxyliques, à l'étirement de la vibration d'OH des phénols ou à l'étirement C – O des groupes éther (Martín-Lara et al., 2009; Rizzi et al., 2017a).
- Les larges bandes à 1120–1000 cm^{-1} représentent les vibrations C-O-C et OH caractéristiques des polysaccharides et, parmi eux, de la cellulose (Blázquez et al., 2009; Rizzi et al., 2017a).

Comme attendu, le spectre IR de GO montre la présence de O – H, COOH, C = O, C – N, C – H, –NH₂ et S – OH en tant que groupes fonctionnels. La diversité de ces groupes fonctionnels indique la nature complexe du biosorbant étudié.

Dans la région de l’empreinte digitale, entre 900 et 1800 cm^{-1} , il n'y a pas de différences significatives entre les spectres avant et après adsorption du bore. Le spectre du grignon contenant du bore a montré une légère diminution de l'intensité des bandes à 1456 cm^{-1} et 1058 cm^{-1} et seulement un très petit décalage dans les nombres d’onde. Les spectres FTIR du grignon, dans la région de 2800 à 3800 cm^{-1} , avant et après l'adsorption du bore, sont montrés dans la figure 3.14. Comme on peut le constater, la position de toutes les bandes d'absorption observées est restée pratiquement inchangée après la biosorption du bore. Des variations d'intensité ont toutefois été observées. Les interactions chimiques entre la surface et les espèces de bore peuvent être responsables de ces changements. Les constituants du grignon portent des groupes hydroxyle abondants, principalement cellulosiques et phénoliques. Ils sont reflétés par le fort et large pic d'absorption observé autour de 3414 cm^{-1} . Comme le montre la figure 3.14, une augmentation progressive de l’intensité de la bande O – H est observée dans les échantillons de grignon à teneur croissante en bore. Karahan et al. en étudiant l'adsorption de bore sur la bentonite, ont observé un phénomène similaire (Karahana et al., 2006). Cela pourrait signifier que le procédé d’adsorption du bore augmente le nombre de groupements hydroxyle et, donc, que le bore réagit avec les sites actifs à la surface de l'adsorbant en formant de nouveaux groupements hydroxyle superficiels.

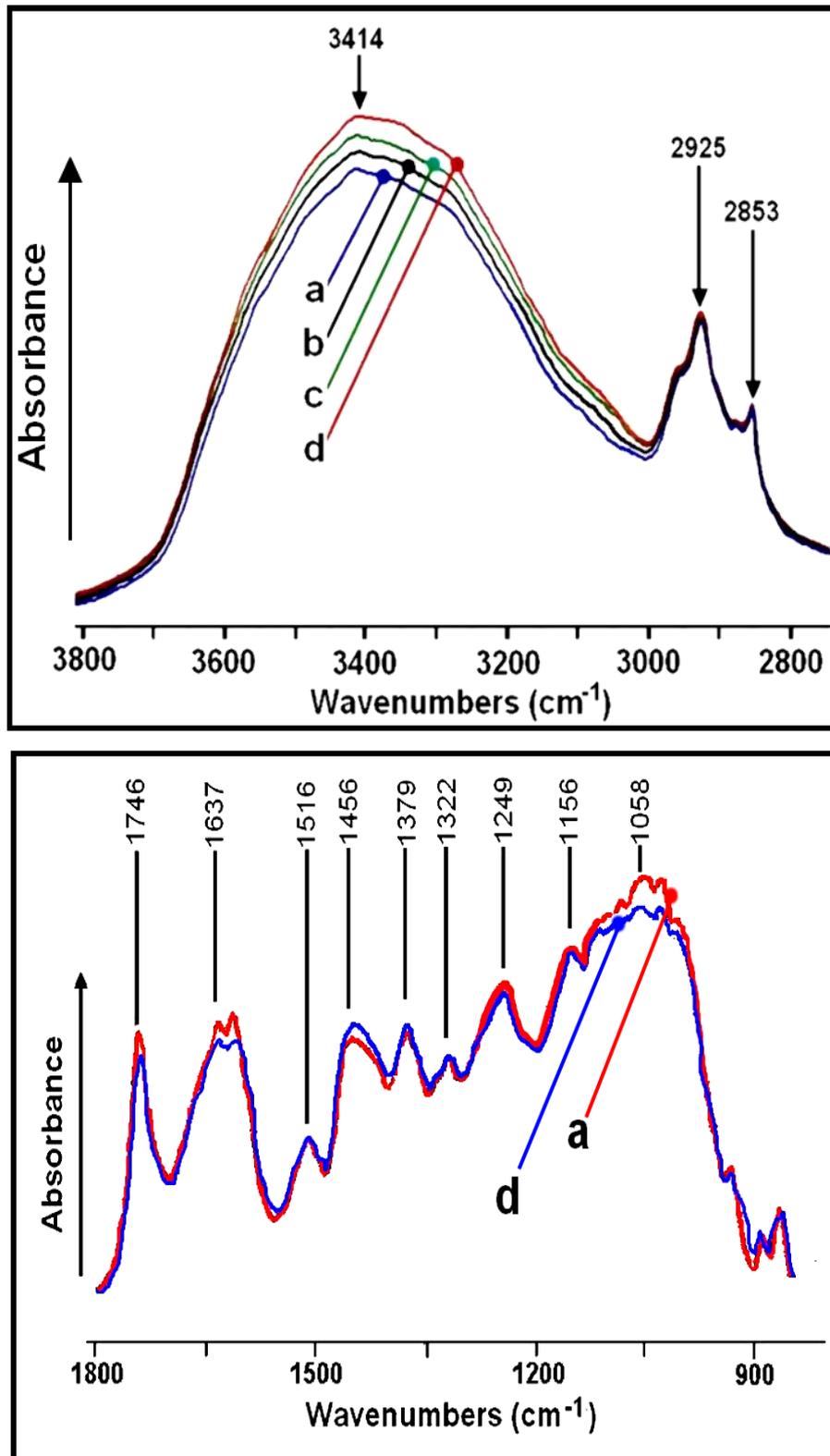


Figure 3.14: Spectres FTIR combinés du grignon avant et après l'adsorption du bore à différents niveaux de concentrations initiales C_0 de Bore
a) 0 mgL^{-1} b) 30 mgL^{-1} c) 60 mgL^{-1} d) 90 mgL^{-1}

3.1.7. Conclusion

L'étude des mécanismes de l'adsorption du bore sur le grignon d'olive a fait l'objet de ce travail. L'adsorption du bore par le grignon d'olive est un phénomène exothermique qui augmente avec l'augmentation du pH, atteint un maximum autour de pH 8.5 et diminue avec l'augmentation ultérieure du pH. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du polluant sur l'adsorbant.

L'étude de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit préférentiellement le modèle de pseudo-premier ordre. Mais à la lumière de ces résultats, il ressort que les modèles d'adsorption de la réaction de surface de pseudo-ordre 1 et pseudo-ordre 2, d'Elovich et de diffusion intraparticulaire sont suivis par le système (bore-grignon) à toutes les concentrations étudiées (coefficients de corrélation supérieurs à 0,90 dans tous les cas). La capacité d'adsorption du grignon augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du bore dans la solution. Par ailleurs, la diffusion intraparticulaire semble être une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption, en particulier dans les 90 premières minutes de la réaction.

Le modèle de Langmuir exprime le mieux le type d'adsorption ; les molécules du polluant sont alors adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions polluant-polluant, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface du biosorbant.

3.2. ADSORPTION DE LA RHODAMINE B SUR LE GRIGNON D'OLIVE

3.2.1. Effet du pH

Les essais d'adsorption sont réalisés sous agitation par la mise en contact de l'adsorbant avec des solutions de RhB à différents pH. Des essais préliminaires ont montré que l'équilibre d'adsorption est atteint en 120 min, par conséquent, pour garantir que l'équilibre a été pleinement atteint, un temps de contact de 180 min est utilisé dans tous les essais d'adsorption. Des concentrations initiales de RhB de 300 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} et 700 mg L^{-1} , une concentration GO de 3 g L^{-1} et la température ambiante ($22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) ont été utilisées.

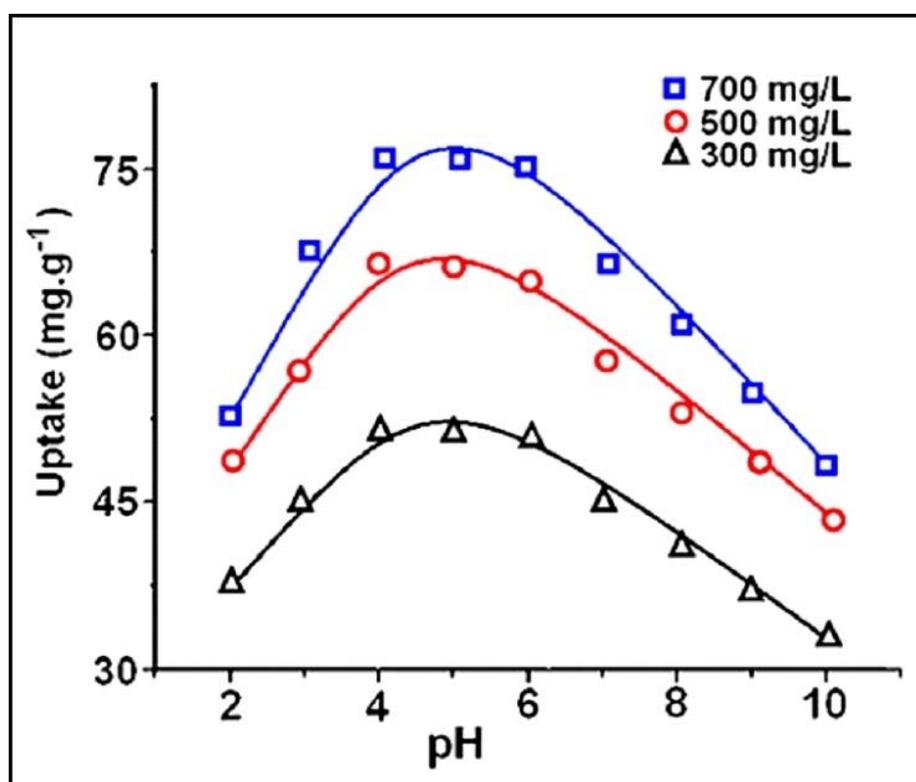


Figure 3.15 : Effet du pH sur l'adsorption de RhB sur le grignon d'olive à $22 \text{ }^\circ\text{C}$ et diverses concentrations initiales de RhB

L'influence du pH initial de la solution sur l'absorption de RhB a été évaluée dans une large gamme de valeurs de pH (pH 2,0 à pH 10,0). D'après la figure 3.15, on peut observer que la capacité d'adsorption de GO dépend de manière significative du pH de la solution. Les résultats montrent qu'une valeur de pH optimale pour l'adsorption du colorant est d'environ 4,0

pour toute la gamme des concentrations initiales de RhB étudiées. Une augmentation (ou une diminution) du pH de la solution par rapport au pH optimal entraîne une diminution drastique des quantités de colorant retenues par l'adsorbant.

Cette adsorption dépendante du pH pourrait être expliquée en fonction de deux facteurs principaux : premièrement le point de charge zéro (pH_{pzc}) de l'adsorbant et deuxièmement la taille de la particule de colorant. En effet, la variation du pH modifie les propriétés de surface du sorbant et entraîne la formation de différentes formes ioniques du colorant (Isa et al., 2007).

La charge de surface joue un rôle clé dans l'adsorption (Sergeeva et Sobolev, 2018). La charge de surface GO est modifiée par la protonation / déprotonation des groupements de surface. En dessous de $pH = pH_{pzc}$, la surface est chargée positivement ; au-delà de cette valeur, elle est chargée négativement.

Le colorant RhB a un pka de 3,7 et peut exister sous forme cationique ou zwitterionique (Inyinbor et al., 2016). Lorsque le pH de la solution est inférieur à 3,7, la molécule de RhB existe sous forme cationique (Figure 1.5a). À un pH supérieur au pka , le carboxyle aromatique s'ionise et la forme zwitterions de RhB se forme (Figure 1.5b).

La grande capacité d'élimination des colorants sur GO à pH 4 est probablement due au changement du caractère de surface du sorbant. Les molécules de colorants chargées négativement en solution sont attirés électrostatiquement par la surface chargée positivement du sorbant. Avec l'augmentation des niveaux de pH, le nombre de groupes chargés positivement de GO diminue de manière significative, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption du colorant anionique.

A $pH > 4$, le RhB existe sous sa forme zwitterionique, facilitant ainsi l'agrégation des monomères de Rhodamine B. L'attraction entre les groupes carboxyle et xanthène des molécules de RhB conduit à la formation de molécules plus grosses (dimère) de RhB (Venkatraman et al., 2012 ; Kooh et al., 2016a). Ces grandes espèces subissent un empêchement stérique et deviennent incapables de pénétrer dans la structure poreuse de l'adsorbant. Ce phénomène entraîne une diminution de la capacité d'adsorption du matériau. Par conséquent, l'efficacité d'élimination diminue fortement lorsque le pH est supérieur à 4.

Lorsque le pH diminue de 4,0 à 2,0, la répulsion électrostatique entre les molécules de RhB cationique et la surface de GO chargée positivement conduit à une diminution de l'adsorption.

Des observations similaires ont été signalées dans des études antérieures (Hou et al., 2011 ; Bhattacharyya et al., 2014).

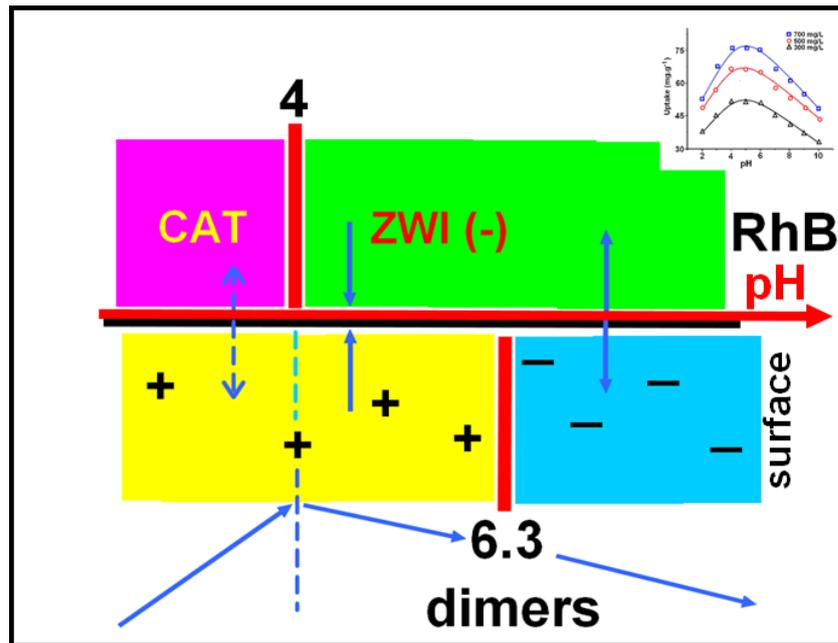


Figure 3.16 : Effet du pH sur l'adsorption de RhB sur le grignon d'olive

3.2.2. Effet de la température

Comme illustré sur la figure 3.17, l'effet de la température sur la capacité d'adsorption a été étudié en comparant les isothermes d'adsorption à 278 K, 295 K et 313 K. Cette figure montre que dans le processus d'adsorption de RhB, l'augmentation de la température a pour effet d'augmenter la capacité d'adsorption. La décoloration la plus élevée a été obtenue à 313K. Avec l'augmentation de la température de 278K à 313K, l'adsorption maximale augmente de 60,5 à 86,2 mg g⁻¹.

Une augmentation de la capacité d'adsorption de RhB avec l'élévation de la température est une indication que le processus d'adsorption de RhB sur GO est endothermique.

3.2.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats expérimentaux traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées par une méthode discontinue. Les isothermes d'adsorption sont créés en ajoutant 0,3 g GO à 100 ml d'une solution mère de RhB dans un récipient fermé conservé dans un environnement thermostaté. Après agitation de

l'échantillon pendant 180 min (vitesse d'agitation de 200 tr / min sur une table d'agitation), la suspension est centrifugée à 5000 tr / min pendant 30 min. Le surnageant est ensuite pipeté et analysé pour déterminer la concentration finale de RhB. Le graphique de la quantité de RhB adsorbé à l'équilibre (Q_e) en fonction de la concentration d'équilibre de RhB (C_e) à température constante représente l'isotherme d'adsorption et fournit une estimation approximative de la capacité d'adsorption de l'adsorbant (Figure 3.17).

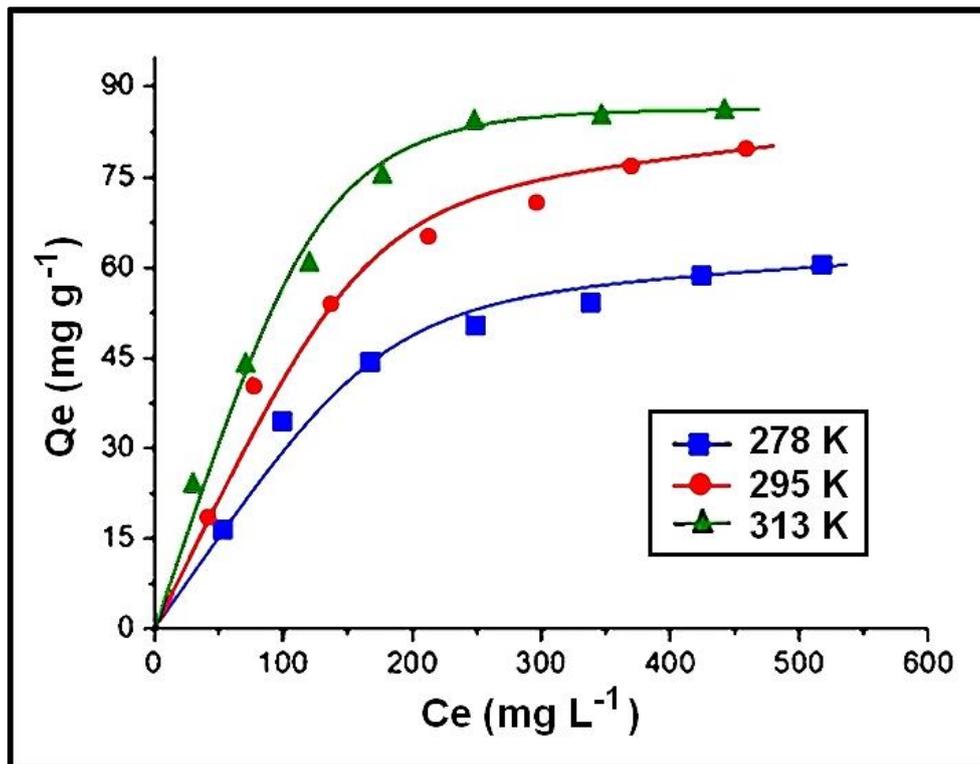


Figure 3.17 : Isothermes d'adsorption de RhB sur le grignon d'olive

Les isothermes montrent une augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Une concentration initiale élevée de RhB signifie un nombre élevé de molécules de RhB en compétition pour les sites d'adsorption, d'où des capacités de sorption plus grandes obtenues à des concentrations initiales élevées (Banerjee et Chattopadhyaya, 2017). La figure 3.17 a révélé que, aux faibles concentrations d'analyte ($C_e < 200 \text{ mg L}^{-1}$), la quantité de RhB retenue sur GO est directement proportionnelle à la quantité restée en solution. De plus, cette figure montre que, aux concentrations supérieures d'analyte ($C_e > 200 \text{ mg L}^{-1}$), la capacité de sorption de RhB à l'équilibre s'approche progressivement d'une valeur correspondant à un plateau. L'augmentation de la quantité de colorant adsorbé ultérieurement devient négligeable car les sites d'adsorption superficiels se sont saturés. Ce plateau représente la capacité d'absorption expérimentale maximale Q_{mexp} de l'adsorbant pour

RhB à différentes valeurs de température. À partir de la figure 3.17, il est trouvé que Q_{mexp} est de 60,5, 79,8 et 86,2 mg g⁻¹ à des valeurs de température de 278, 295 et 313 K, respectivement.

Dans cette étude, deux modèles isothermes bien connus (Langmuir et Freundlich) ont été utilisés pour décrire l'équilibre entre les molécules adsorbées sur le solide et les espèces en solution à différentes températures (278, 295, 313 K).

- **Modèle de Langmuir :**

Selon Langmuir à l'équilibre, a décrit l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (16)$$

La forme linéarisée de cette équation est exprimée comme :

$$C_e / Q_e = (1 / Q_m) C_e + 1 / Q_m K_L \quad (17)$$

Avec :

Q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre (mg / g).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg / L).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg / g).

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté / adsorbant (L / mg).

- **Modèle de Freundlich :**

Le modèle empirique basé sur la relation entre la quantité adsorbée Q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e , selon la relation suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (18)$$

La forme linéaire de l'équation isotherme d'adsorption de Freundlich est :

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (19)$$

Avec :

K_F et n : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un soluté donné.

Généralement, pour estimer les paramètres des isothermes d'adsorption, la méthode des moindres carrés linéaires et des coefficients de détermination linéaires (R^2) sont préférés (Crini et Litchfouse, 2018). Le tableau 3.4 montre les deux modèles isothermes utilisés, ainsi que tous les paramètres et valeurs R^2 obtenus à partir des données expérimentales. Comme le démontrent les coefficients plus élevés des valeurs de détermination (R^2), les données expérimentales d'équilibre sont mieux adaptées au modèle isotherme de Langmuir, à toutes les températures et dans la plage de concentration étudiée de RhB.

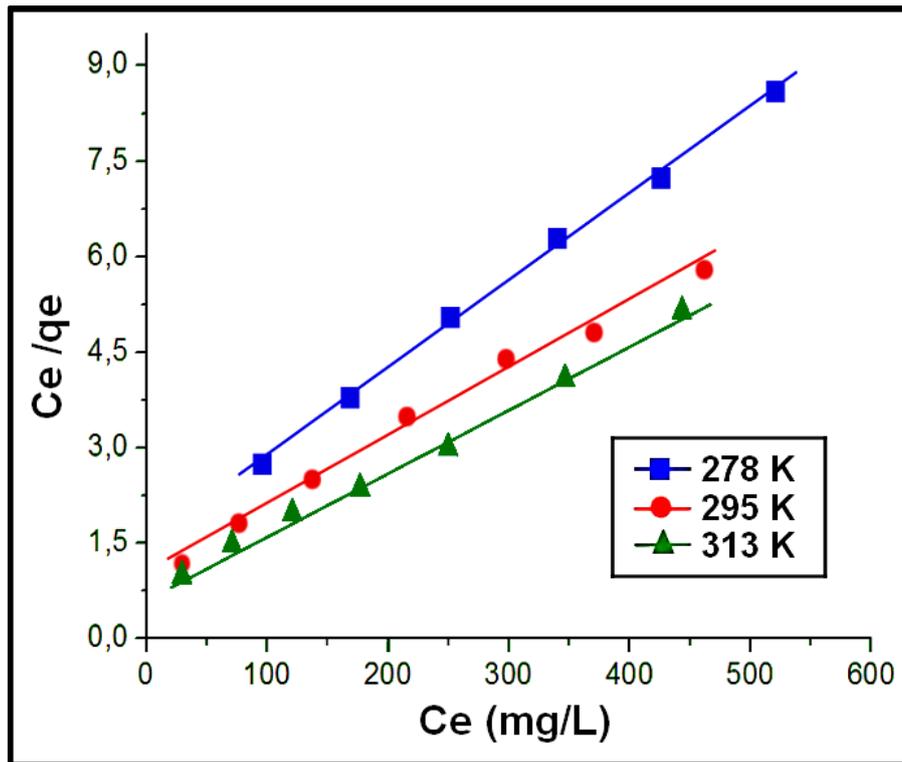


Figure 3.18 : Linéarisation de Langmuir

La capacité d'adsorption maximale (Q_m) calculée à l'aide du modèle isotherme de Langmuir, à des valeurs de température de 278, 295 et 313 K, s'est avérée être respectivement de 72,8, 95 et 106 mg g^{-1} .

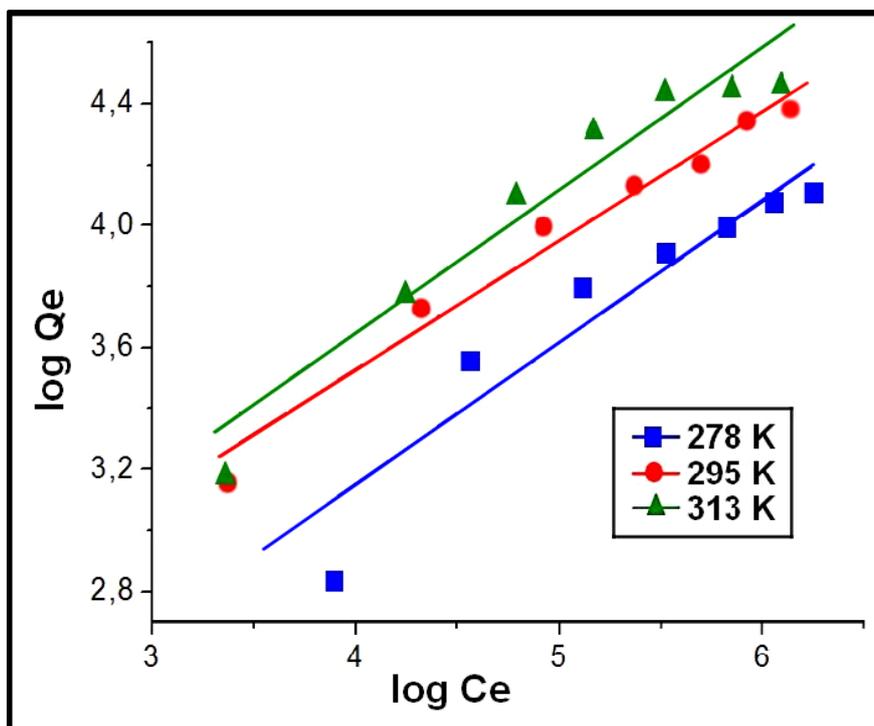


Figure 3.19 : Linéarisation de Freundlich

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption (figure 3.18 et figure 3.19) nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich calculées par régression linéaire (Tableau 3.4).

Tableau 3.4 : Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de RhB sur le grignon d'olive

<i>Models</i>	<i>Paramètres</i>	<i>278 K</i>	<i>295 K</i>	<i>313 K</i>
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0,0092	0,0096	0,011
	Q_m (mg g ⁻¹)	72,8	95	106
	R^2	0,997	0,99	0,99
Freundlich	K_f (mg g ⁻¹)	3,035	6,230	5,576
	n	2,013	2,353	2,098
	R^2	0,884	0,977	0,926

3.2.4. Étude cinétique d'adsorption

Pour interpréter les données expérimentales, il est nécessaire de reconnaître les étapes impliquées dans le processus d'adsorption qui régissent le taux global d'élimination du RhB.

Dans cette étude, la cinétique d'adsorption a été étudiée à 20 ° C, pH initial naturel et sept concentrations initiales différentes de RhB ($C_0 = 100$ à 700 mg L⁻¹). Les modèles cinétiques de l'adsorption de RhB sur GO ont été analysés à l'aide de modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, d'équation d'Elovich et de diffusion intraparticulaire. Le meilleur modèle d'ajustement a été choisi sur la base du coefficient de régression linéaire R^2 . Les résultats de l'adsorption de RhB à toutes les concentrations initiales étudiées sont présentés sur la figure 3.20 et le tableau 3.5.

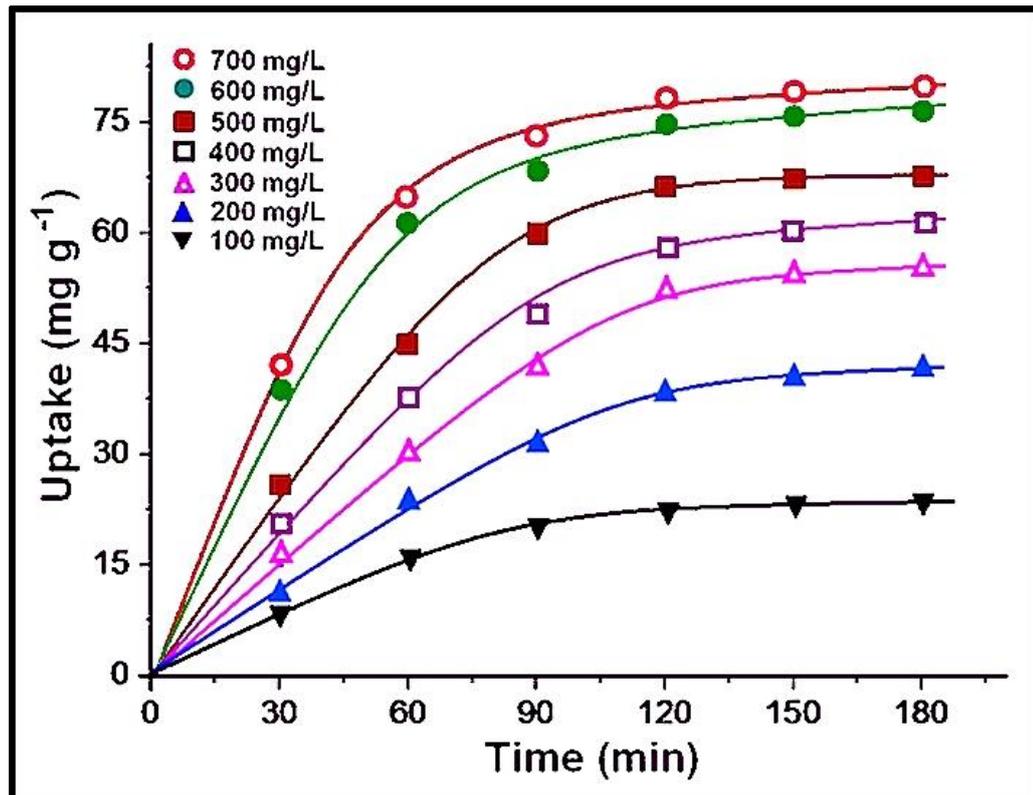


Figure 3.20 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale de colorant sur l'élimination du RhB sur le grignon d'olive (à 293 K et pH initial naturel)

En analysant le profil dynamique de la biosorption de RhB sur GO, présenté sur la figure 3.20, on peut le diviser en trois étapes majeures :

1. Augmentation linéaire et rapide de l'adsorption dans les 60 premières minutes. Cela peut être dû à la disponibilité d'un nombre élevé de sites d'adsorption vacants au cours de cette étape du procédé.
2. Au cours de la deuxième étape du processus (60-120 min), la vitesse du processus de biosorption ralentit. Le nombre de sites inoccupés utilisés pour l'adsorption s'est affaibli et par conséquent, la vitesse de l'adsorption devient considérablement plus lente
3. Après environ 120 minutes, un régime de plateau est atteint. L'équilibre est établi et l'adsorption devient ensuite quasi négligeable.

3.2.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il est supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (Cavet 2003). La constante de vitesse d'adsorption du premier

ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (Allen et al., 1989). La loi de vitesse s'écrit :

$$dQ_t/dt = K_1(Q_e - Q_t) \quad (20)$$

Avec : Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g).

t : Temps de contact (min).

K_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (20) donne :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - K_1 t / 2.303 \quad (21)$$

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés sur la figure 3.21. Les résultats présentés sur cette figure montrent que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la décoloration des solutions de rhodamine B par le support étudié.

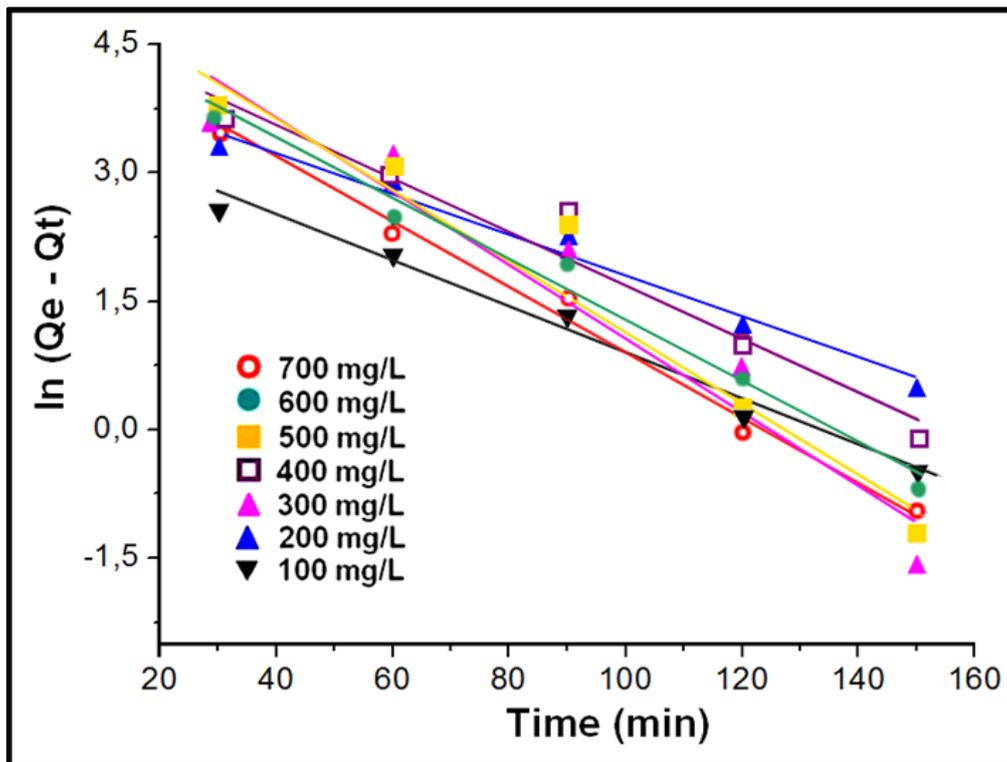


Figure 3.21 : Linéarisation Pseudo-Premier ordre

3.2.4.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ho et McKay, 1999). Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie plus faible :

$$dQ_t/dt = K_2(Q_e - Q_t)^n \quad (22)$$

L'intégration de l'équation (22) donne :

$$t/Q_t = (1/K_2 Q_e^2) + (t/Q_e) \quad (23)$$

Avec : K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo-second ordre K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction de t . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.22.

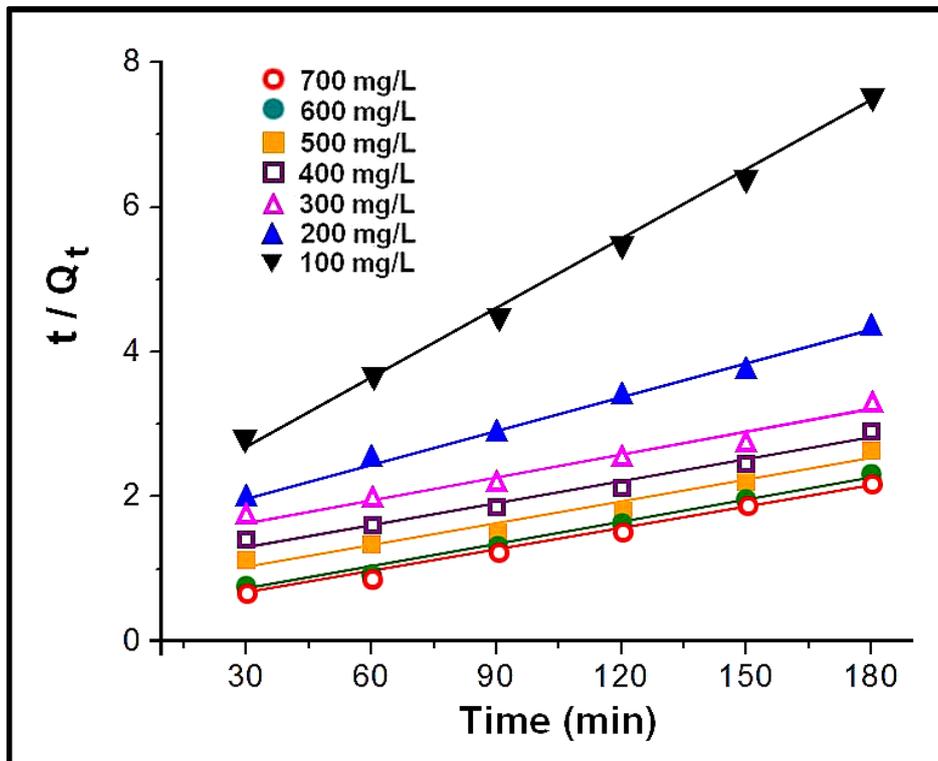


Figure 3.22 : Linéarisation pseudo-second ordre

Les résultats montrent une variation linéaire de t/Q_t en fonction de t . Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre. Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau 3.5. À partir de ces résultats on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination R^2 qui sont très proches de l'unité.

Tableau 3.5 : Paramètres cinétiques pour la biosorption de RhB sur GO

<i>Modèles cinétiques</i>	<i>Paramètres</i>	<i>Concentration initiale [RhB]₀ (mg L⁻¹)</i>						
		<i>100</i>	<i>200</i>	<i>300</i>	<i>400</i>	<i>500</i>	<i>600</i>	<i>700</i>
Pseudo-Premier ordre	K_1 (min ⁻¹)	0,0633	0,052	0,043	0,070	0,098	0,069	0,082
	Q_e (mg g ⁻¹)	37,5	69,2	264	148	227	135	128,9
	R^2	0,919	0,955	0,848	0,94	0,954	0,953	0,962
Pseudo-second ordre	K_2	0,0010	0,0004	0,0002	0,0003	0,0003	0,0005	0,0005
	Q_e (mg g ⁻¹)	32,8	68,8	123,4	119,9	119,8	101,4	104,4
	R^2	0,998	0,995	0,995	0,993	0,985	0,975	0,981
Modèle d'Elovich	α	1,057	1,317	1,541	1,909	2,382	4,982	5,210
	β	0,126	0,061	0,041	0,039	0,037	0,043	0,043
	R^2	0,996	0,977	0,977	0,991	0,975	0,956	0,955
diffusion intra-particulaire	K_p	1,66	3,52	5,12	5,33	5,39	4,57	4,54
	C	2,98	-3,11	-8,61	-4,66	2,08	24,34	21,55
	R^2	0,941	0,96	0,939	0,935	0,873	0,829	0,846

On peut noter que, dans les conditions utilisées dans cette étude, les valeurs du coefficient de détermination (R^2) du modèle de pseudo-second ordre sont supérieures aux valeurs correspondantes pour les autres modèles, notamment le modèle de premier ordre. Par ailleurs, les valeurs des capacités d'adsorption évaluées à partir du modèle cinétique du pseudo-second ordre sont proches des données expérimentales. Par conséquent, on peut conclure que le

processus correspond au modèle de pseudo-second ordre sur la plage de concentration étudiée. Cette conclusion confirmerait que l'étape limitant la vitesse de la biosorption RhB sur GO est un processus de sorption chimique. Par conséquent, le processus d'adsorption impliquerait la formation de liaisons chimiques entre la surface de l'adsorbant et les molécules du polluant (Ho et McKay, 1999; Robati, 2013). La même tendance a été observée, par ailleurs, pour l'adsorption de RhB sur divers biomatériaux ligno-cellulosiques tels que les déchets de thé (Pirbazari et al., 2014), la noix de coco (Hameed et al., 2008), les graines de tournesol (Józwiak et al., 2020) et l'*Azolla pinnata* (Kooh et al., 2016b).

Le modèle de pseudo-second ordre ne peut pas déterminer le mécanisme du processus, par conséquent, des études complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre le mécanisme de sorption. Dans cet objectif les isothermes des modèles intra-particulaires et d'Elovich ont également été appliqués aux données expérimentales.

3.2.4.3. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat-adsorbant (Elovich et al. 1962). Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$dQ/dt = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (24)$$

L'intégration de l'équation (24) donne :

$$Q_t = (1/\beta) \ln \alpha \beta + (1/\beta) \ln t \quad (25)$$

Où α et β sont les constantes d'Elovich.

La figure 3.23 montre l'évolution de Q_t par rapport à $\ln t$ pour la cinétique d'adsorption de la rhodamine B par le grignon d'olive.

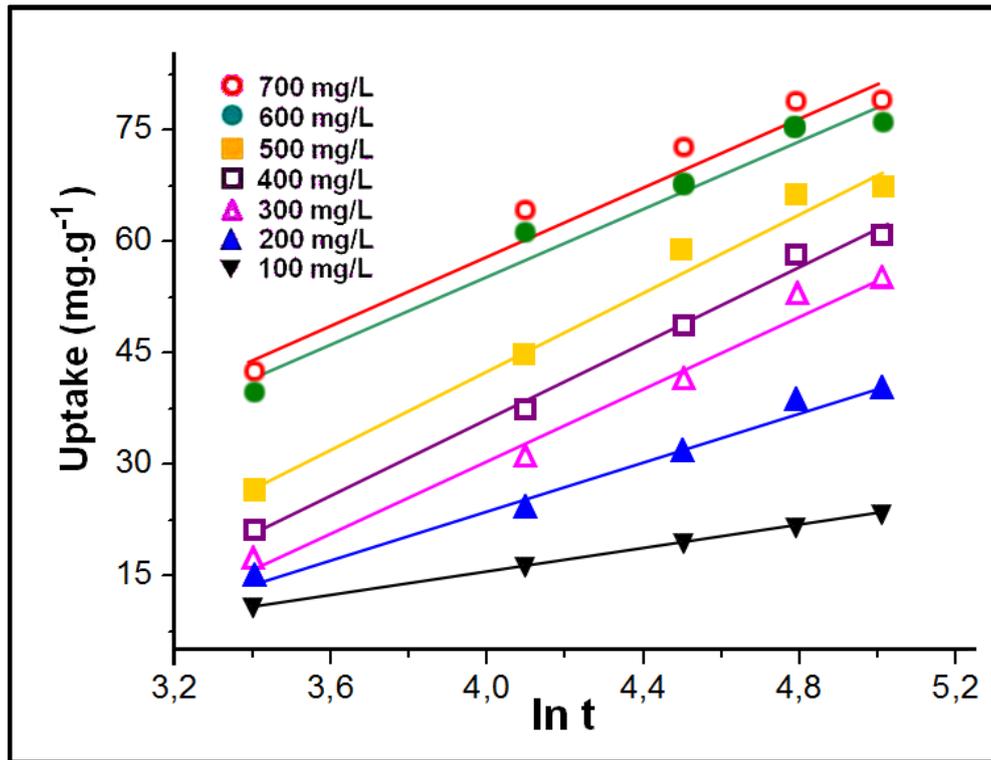


Figure 3.23 : Linéarisation Elovich

Les valeurs du coefficient de détermination pour ce modèle sont élevées et attestent son applicabilité. Ce fait, associé à la conformité au modèle de Langmuir, confirme que la fixation de la RhB par le GO a lieu en grande partie par chimisorption

3.2.4.4. Modèle de diffusion intra-particulaire

L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$Q_e = K_p t^{1/2} + C \quad (26)$$

Où K_p : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g h}^{1/2}$) et C constante.

Les valeurs R^2 du modèle intra-particulaire sont des nombres relativement faibles (inférieurs ou égaux à 0,96). Cela implique que le mécanisme de diffusion intra-particulaire (figure 3.24) ne joue pas un rôle significatif dans l'adsorption de RhB sur GO.

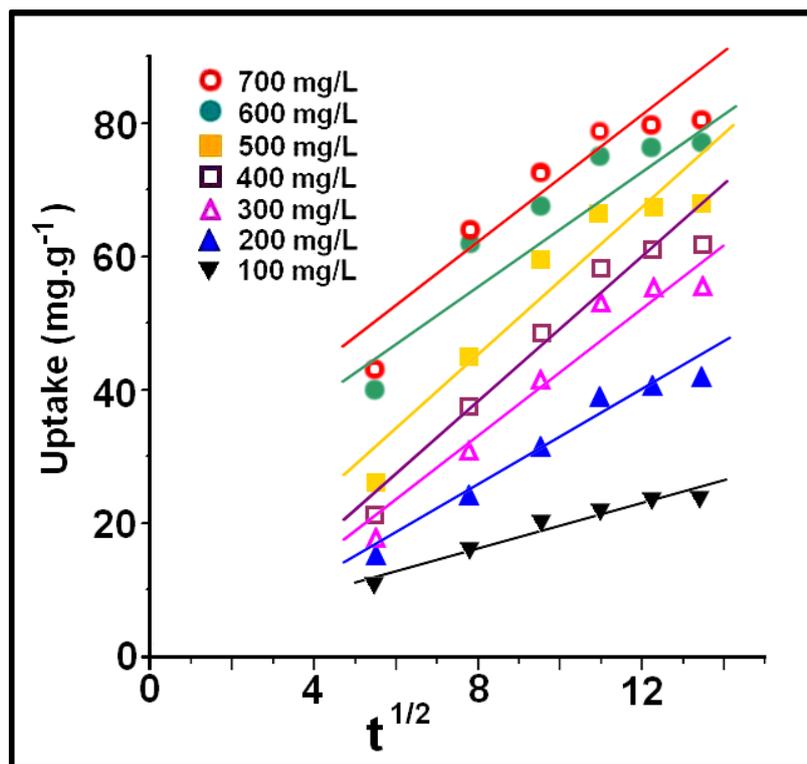


Figure 3.24 : Linéarisation intra-particulaire

3.2.5. Spectroscopie FTIR

Afin de définir plus précisément les caractéristiques du processus d'adsorption de la Rhodamine B et de son mécanisme de fixation, une analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour obtenir des informations sur la surface de GO, avant et après adsorption de RhB.

L'attribution des différentes bandes d'absorption de ce spectre a été donné au chapitre précédent.

La figure 3.25 et la figure 3.26 montrent les spectres FTIR d'échantillons GO avant et après l'adsorption de RhB.

L'altération de certaines bandes, en particulier celles caractérisant les groupes carboxyle, amide et hydroxyle, suggère que ces groupes sont impliqués dans la liaison de RhB.

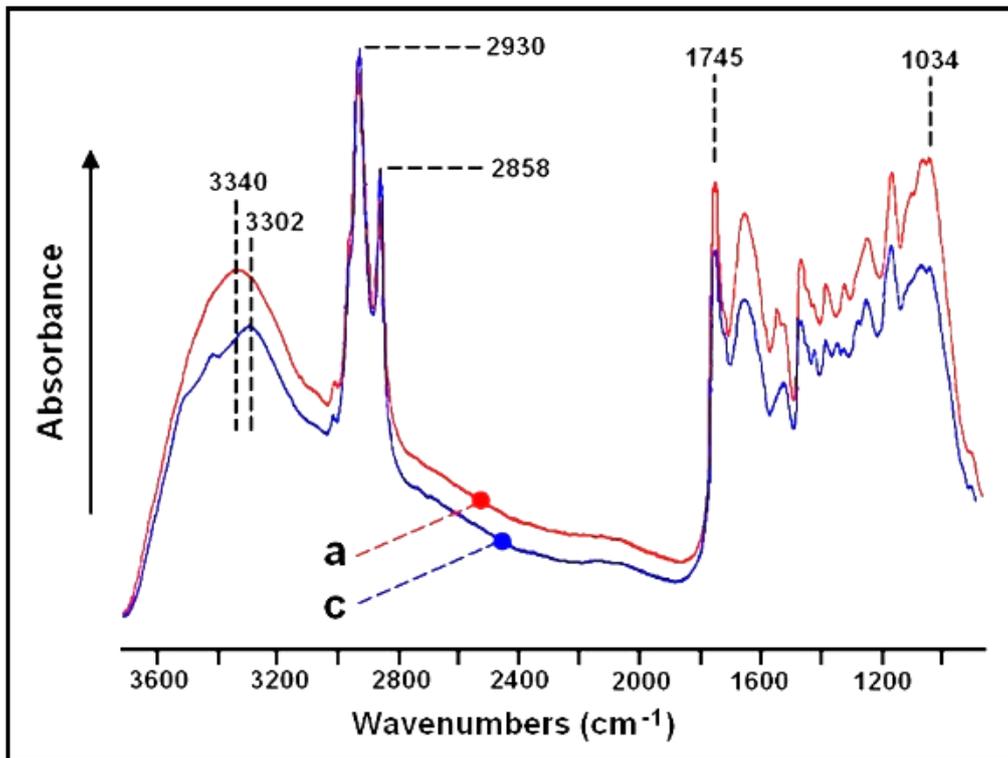


Figure 3.25 : Spectres FTIR combinés de GO avant et après l'adsorption de RhB à différentes concentrations initiales de RhB : a) avant adsorption ; c) $[\text{RhB}]_0 = 700 \text{ mg L}^{-1}$

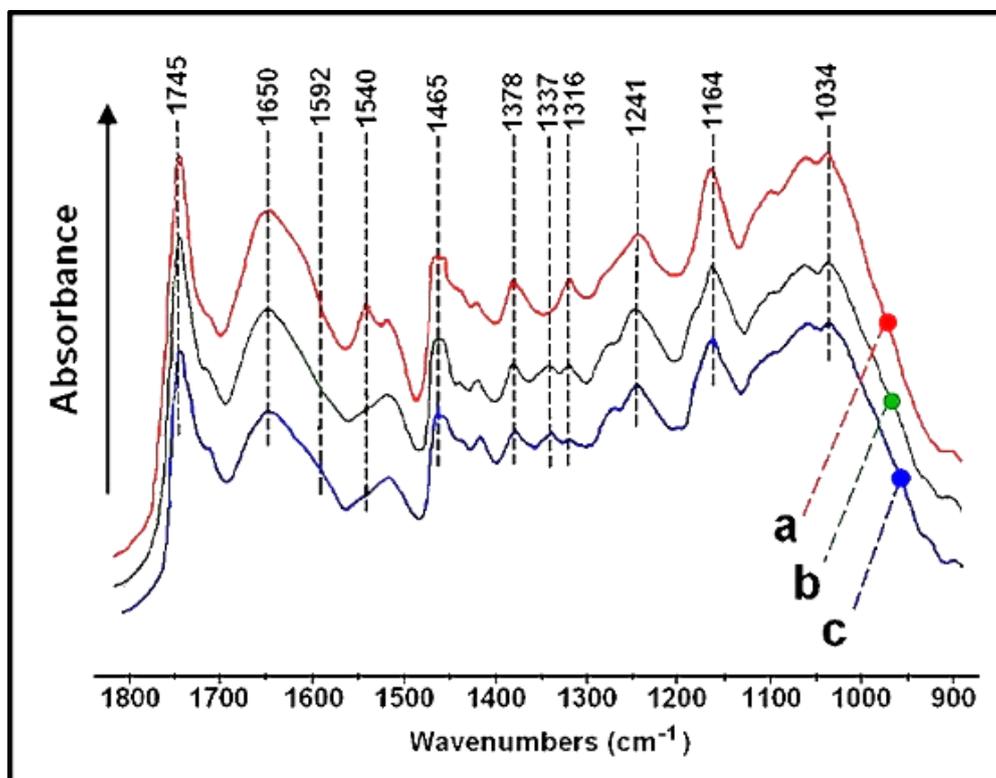


Figure 3.26 : Spectres FTIR combinés de GO avant et après l'adsorption de RhB à différentes concentrations initiales de RhB : a) avant adsorption ; b) $[\text{RhB}]_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$; c) $[\text{RhB}]_0 = 700 \text{ mg L}^{-1}$.

Dans la région 3000-3700 cm^{-1} , la large bande à 3340 cm^{-1} observée dans le spectre IR de GO est due aux vibrations d'étirement des groupes $-\text{NH}_2$ (amine secondaire) et à la vibration d'étirement des groupes O-H. La figure 3.25 montre que l'intensité de la bande à 3340 cm^{-1} diminue avec l'augmentation de la teneur en solution de RhB de 0 à 700 mg L^{-1} . On a également pu observer que la bande à 3340 cm^{-1} a glissé (shift) à 3302 cm^{-1} après l'adsorption de RhB. Kooh et al. (2016a) ont observé un glissement similaire. Cela signifie que le processus d'adsorption du RhB s'accompagne de la consommation partielle des groupes amide et hydroxyle de surface présents sur la biomasse et cela indique que le processus de biosorption peut se produire par liaisons chimiques entre certains de ces groupes actifs et RhB (Kooh et al., 2016a).

Dans la région de 1000-1800 cm^{-1} , un examen attentif des spectres FTIR de GO avant et après l'adsorption de RhB à différentes concentrations initiales a révélé plusieurs différences (Figure 3.26). On peut noter que les principaux pics et leur nombre d'onde observés pour le grignon d'olive sont préservés, même si les spectres montrent des changements significatifs des intensités relatives des bandes infrarouges. L'intensité plus faible des bandes d'absorbance indique une interaction dans le processus d'adsorption (D'Souza et al., 2008 ; Yapici et al., 2011). En effet, avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, les intensités des pics d'absorption tels que la bande à environ 1745 cm^{-1} (groupes carboxyliques), 1650 cm^{-1} (groupes carbonyle), 1465 cm^{-1} (flexion O-H) a diminué progressivement après la liaison du RhB par l'adsorbant. La bande d'absorption à 1540 cm^{-1} (groupe amine secondaire) a totalement disparu après la biosorption du colorant. Ceci indique que les groupes carboxyle, hydroxyle et amine secondaire jouent un rôle significatif dans l'adsorption de RhB.

3.2.6. Comparaison avec d'autres matériaux

Par rapport à certaines données de la littérature (tableau 3.6), il est évident que le grignon d'olive présente un bon potentiel d'élimination du polluant RhB. Cependant, il est encore nécessaire d'étudier plus profondément et de tester l'utilité pratique de ce matériau à une échelle étendue.

Tableau 3.6: Capacité d'adsorption maximale de certains adsorbants pour RhB

<i>Adsorbants</i>	<i>Q_m (mg g⁻¹)</i>	<i>Référence</i>
Montmorillonite traitée à l'acide	188.67	Bhattacharyya et al. (2014)
Déchets de noix de dika brutes	212.77	Inyinbor et al. (2015)
Zéolites bêta (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	27.97	Cheng et al. (2018)
Graine d'Argemone mexicana	17.29	Khamparia and Jaspal (2016)
Kaolinite	21.65	Bhattacharyya et al. (2014)
Montmorillonite	181.81	Bhattacharyya et al. (2014)
Grignon d'olive	79.8	Cette étude

3.2.7. Conclusion

À la lumière des résultats obtenus dans cette étude, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

1. Les études cinétiques ont indiqué que l'équilibre de l'adsorption de RhB sur GO est atteint au bout de 120 minutes de contact.
2. Le pH optimal correspondant à l'adsorption maximale est de 4.
3. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de Langmuir décrivent le mieux le processus d'adsorption.
4. L'adsorption du colorant sur le grignon d'olive est un processus d'adsorption endothermique.
5. La comparaison des spectres FTIR de GO avant et après l'adsorption de RhB fournit une preuve directe pour montrer que les groupements fonctionnels superficiels hydroxyle, carboxyle et amino jouent un rôle significatif dans la liaison de RhB.
6. Le grignon d'olive a une bonne capacité d'adsorption du RhB et pourrait être utilisé comme biosorbant innovant et peu coûteux pour éliminer ce colorant toxique de ses solutions aqueuses

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail s'est fixé pour objectif la détermination du potentiel d'adsorption en bore et en rhodamine B d'un sous-produit agricole abondant et bon marché : le grignon d'olives. Ce biosorbant naturel, s'est avéré efficace comme adsorbant des deux polluants avec une bonne capacité d'adsorption par rapport aux adsorbants conventionnels comme le charbon actif et les argiles. La disponibilité de ce matériau à l'échelle locale pourrait faire la différence et offrir de nouveaux supports d'adsorption qui peuvent contribuer à la dépollution des eaux usées.

L'adsorption du bore par le grignon d'olive est un phénomène exothermique qui augmente avec l'augmentation du pH, atteint un maximum autour de pH 8.5 et ensuite diminue. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du polluant sur l'adsorbant.

Le modèle de Langmuir exprime le mieux l'adsorption du bore par le grignon. Les espèces du polluant en solution sont donc adsorbées en monocouches, sans qu'il n'y ait d'interactions polluant-polluant. Ceci a pour résultat l'augmentation de leur ordre de distribution sur la surface du biosorbant.

L'analyse des résultats expérimentaux révèle que l'adsorption de la rhodamine B par le grignon d'olive est conforme au modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par ailleurs, le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire le phénomène.

La capacité d'adsorption du grignon d'olives en rhodamine-B reste contrôlée par les conditions de mise en œuvre. Les études cinétiques ont montré que le procédé de sorption atteint l'équilibre au bout de 120 minutes. La capacité de sorption maximale en rhodamine par le grignon d'olives est de 79.8 mgg^{-1} . Ce résultat est atteint à 285 K, à un pH de 4 et avec un temps de contact de 120 minutes.

L'étude par spectroscopie infrarouge démontre que l'adsorption du bore sur les grignons d'olives, implique les groupes hydroxyles superficiels de l'adsorbant comme sites de liaison. De même, la comparaison des spectres FTIR du GO avant et après l'adsorption de la RhB fournit une preuve directe de l'implication des groupements fonctionnels superficiels hydroxyle, carboxyle et amino dans la liaison de RhB.

Il a été montré que, bien que la capacité d'élimination des polluants étudiés par le grignon d'olive soit inférieure à celle d'adsorbants chimiques commerciaux classiques, plus coûteux, son utilisation peut constituer une alternative respectueuse de l'environnement et

économiquement rentable. Cependant, des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer le meilleur moyen d'utiliser et de recycler les matériaux adsorbants.

Cette étude ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des eaux polluées, des effluents industriels et domestiques qui porte sur la nécessité de :

- Tester et comparer les performances d'autres modèles de matériaux « verts »
- Étudier la devenir des biosorbants chargés en polluants et leur recyclage
- Étudier la mise en forme pratique, en continu, des matériaux dans un pilote expérimental.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abo-Farha S. A., Abdel-Aal A. Y., Ashour I. A., Garamon S. E., (2009). Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 190-194.
- Ahalya N., Ramachandra T.V., Kanamadi R.D., (2003). Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ*, **7**, 71–79.
- Ahmad T., Danish M., Rafatullah M., Ghazali A., Sulaiman O., Hashim R. and Ibrahim M.N., (2012). The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **19**, 1464–1484.
- Aldhaheri A., Alhadrami G., Aboalnaga N., Wasfi I. and Elridi M., (2004). Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits. *Food Chem*, **86**, 93–97.
- Al-Ghouti M. A., Li J., Salamh Y., Al-Laqtah N., Walker G. and Ahmad M.N., (2010). Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, **176**, 510–520.
- Allen S.J., McKay G., Khander K. Y. H., (1989). Equilibrium adsorption isotherms for basic dyes onto lignite. *J. Chemical Technology and Biotechnology*, **45**, 291-302.
- Anjaneyulu Y., Chary N. S., Raj D. S. S., (2005). Decolourization of industrial effluents—available methods and emerging technologies—a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **4**, 245-273.
- Azri C., Obay I., Medhioub Kh., (1999). Un moyen de lutte contre la pollution issue de la combustion des grignons d'olives. *Techniques Sciences Méthodes*, **9**- 82-92.
- Baban A., Yediler A., Ciliz N. K., (2010). Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes. *CLEAN—Soil, Air, Water*, **38**, 84-90.
- Babu B. R., Parande A. K., Raghu S., Kumar T. P., (2007). Cotton textile processing: waste generation and effluent treatment. *Journal of Cotton Science*, **11**, 141–153.
- Badruk M., Kabay N., Demircioglu M., Mordogan H., Ipekoglu U., (1999). Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. I. Batch sorption-elution studies, *Sep. Sci. Technol*, **34**, 2553–2569.
- Banerjee S., Chattopadhyaya M.C., (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low-cost agricultural by-product. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**, 1629-1638.
- Basson W.D., Böhmer R.G., et Stanton D.A., (1969). *Analyst* **94**, 1135.
- Bhatnagar A., Minocha A.K., (2010). Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **76**, 544–548.

- Bhattacharyya K.G., SenGupta S., Sarma G.K., (2014). Interactions of the dye rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. *Applied Clay Science*, **99**, 7-17.
- Bicak N., Bulutcu N., Senka B.F., Gazi M., (2001). Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron specific column extraction. *Reactive & Functional Polymers*, **47**, 175-184.
- Bicak N., Ozbelge O., Yilmaz L., Senkal B.F., (2000). Crosslinked polymer gels for boron extraction derived from N-glucidol-N-methyl-2-hydroxypropyl methacrylate, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 577–584.
- Bin Darwish N., Kochkodan V. and Hilal N., (2015). Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin, *Desalination*, **370**, 1–6.
- Blázquez G., Hernáinz F., Calero M., Martín-Lara M.A., Tenorio G., (2009). The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. *Chemical Engineering Journal*, **148**, 473-479.
- Blazquez G., Hernainz F., Calero M., Ruiz-Nune, L.F., (2005). Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry*, **40**, 2649–2654.
- Borrely S. I., Cruz A. C., Del Mastro N. L., Sampa M. H. O., Somessari E. S., (1998). Radiation processing of sewage and sludge. A review. *Progress in Nuclear Energy*, **33**, 3-21.
- Bousher A., Shen X., Edyvean R. G., (1997). Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials. *Water Research*, **31**, 2084-2092.
- Brown P.H., Hu H., (1997). Does boron play only a structural role in the growing tissues of higher plants? *Plant Soil*, **196**, 211–215.
- Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309.
- Bryjak M., Koltuniewicz A., Trochimczuk A., (2004). Report for NATO science programme, Development of an Innovative Treatment Process for Geothermal Wastewater.
- Capelle R., (1964). *Anal. Chim. Acta* **24**, 555.
- Cardenas-Robles A., Martinez E., Rendon-Alcantar I., Frontana, C., GonzalezGutierrez L., (2013). Development of an activated carbon-packed microbial bioelectrochemical system for azo dye degradation. *Bioresource Technology*, **127**, 37-43.
- Carmen Z., Daniela S., (2012). Textile organic dyes—characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents—a critical overview. In *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention Environmental and Analytical Update*, 55-86.
- Cavet R., (2003). *Le sol - Propriétés et fonction; Tome 1: Edition France Agricole.*
- Chakraborty S., Purkait M. K., DasGupta S., De S., & Basu J. K., (2003). Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD. *Separation and Purification Technology*, **31**, 141-151.

- Chen G., (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and purification Technology, **38**, 11-41.
- Cheng Z.L., Liu Y.L., (2018). Study on adsorption of rhodamine B onto Beta zeolites by tuning SiO₂/Al₂O₃ ratio. Ecotoxicology and Environmental Safety, **148**, 585-592.
- Chien S.H. and Clayton W.R. (1980) Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. Soil Science Society of America Journal, **44**, 265-268.
- Chillón Arias M.F., Valero i Bru L., Prats Rico D., Pedro V., Galvañ, (2011). Comparison of ion exchange resins used in reduction of boron in desalinated water for human consumption, Desalination, **278**, 244–249.
- Choy K. K., McKay G., Porter J. F., (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. Resources Conservation and Recycling, **27**, 57-71.
- Colour Index (1971) Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colourists.
- Crini G., Lichtfouse E., Wilson L., Morin-Crini N., (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters, **17**, 195-213.
- Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., (2003), Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. J. Photochem Photobiol. **157**, 111-116.
- Dascalu T., Acosta-Ortiz S. E., Ortiz-Morales M., Compean I., (2000). Removal of the indigo color by laser beam–denim interaction. Optics and Lasers in Engineering, **34**, 179-189.
- Demey H., Vincent T., Ruiz M., Sastre A.M. and Guibal E., (2014). Development of a new chitosan/Ni (OH)₂- based sorbent for boron removal, Chem. Eng. J., **244**, 576–586.
- Demirbas, A., (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **72**, 243-251.
- Demirbas A., (2008). “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review”. Journal of Hazardous Materials, **157**, 220–229.
- Donghee P., Seong-Rin L., Yeoung-Sang Y, Jong M P., (2007). Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. Chemosphere, **70**, 298–305.
- D'Souza L., Devi P., Divya Shridhar M.P., Naik C.G., (2008). Use of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to study cadmium-induced changes in Padina Tetrastomatica (Hauck). Analytical Chemistry Insights, **3**, 135-143.
- Duri B. A., McKay G., Geundi M. E., Wahab M. A., (1990). Three-resistance transport model for dye adsorption onto bagasse pith. Journal of Environmental Engineering, **116**, 487-502.

- Dutta S., Gupta B., Srivastava S.K. and Gupta A.K., (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Mater. Adv*, **2**, 4497-4531.
- Edzwald J.K., Haarhoff J., (2011). Seawater pretreatment for reverse osmosis: chemistry, contaminants, and coagulation, *Water Res*, **45**, 5428–5440.
- EFSA, (2005). Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) to review the toxicology of a number of dyes illegally present in food in the EU, European Food Safety Authority, *The EFSA Journal*, **263**, 1-71.
- Elisee N.B., Dominique R., Carmen M.N., Gerald J.Z., (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**, 7823-7833.
- Elovich S. Y. and Larionov O. G, (1962). Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR , Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, **2**, 2.
- Farhat A., Farrukh A, Arafat H., (2013) Analytical techniques for boron quantification supporting desalination processes: A review. *Desalination*, **310**, 9–17.
- Foo K. Y., Hameed B. H. (2010). Decontamination of textile wastewater via TiO₂ /activated carbon composite materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, **159**, 130-143.
- Fu Y and Viraraghavan T., (2001). Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresour Technol*, **79**, 251-62.
- García-Soto M.M. de la Fuente, Munoz Camacho E., (2009). Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide — modelization and mechanism, *Desalination*, **249**, 626–634.
- Georgiou D., Aivazidis A., Hatiras J., Gimouhopoulos K., (2003). Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Water Research*, **37**, 2248-2250.
- Ghaly A.E., Ananthashankar R., Alhattab M. and Ramakrishnan V.V., (2014). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *Chemical Engineering & Process Technology*, **5**, 182.
- Ghayeni S. S., Beatson P. J., Schneider R. P., & Fane A. G., (1998). Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration-reverse osmosis (ME-RO): preliminary performance data and microbiological aspects of system operation. *Desalination*, **116**, 65-80.
- Guomin C., Guoping Y., Mei S., Yongjian W., (2009). Chemical industrial wastewater treated by combined biological and chemical oxidation process. *Water Science and Technology*, **59**, 1019–1024.
- Gupta G. S., Singh A. K., Tyagi B. S., Prasad G., Singh V. N., (1992). Treatment of carpet and metallic effluents by China clay. *Journal of chemical technology and biotechnology*, **55**, 277-284.

- Hameed B.H., Mahmoud D.K., Ahmad A.L., (2008). Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 499–506.
- Hasany S. M. and Chaudhary M.H., (1996). Sorption Potential of Haro River Sand for the Removal of Antimony from Acidic Aqueous Solution, *Applied Radiation and Isotopes*, **47**, 467-471.
- Hashem A., Abdel-Halim E.S., El-Tahlawy Kh.F., Hebeish A., (2005). Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid. *Adsorp. Sci. Technol*, **23**, 367–380.
- Hashem A., Akasha R.A., Ghith A., Hussein D.A., (2007). Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal. *Energy Edu. Sci. Technol*, **19**,69–86.
- Hilal N., Kim G.J., Somerfield C., (2011). Boron removal from saline water: a comprehensive review. *Desalination*, **273**, 23 – 35.
- Ho Y.S., McKay G., (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**, 451-465.
- HO Y.S., MCKAY G., (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans IChemE*, **76**, 183-191.
- Ho Y. S., Porter J.F. and McKay G., (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air, and Soil Pollution*, **141**, 1–33.
- HO Y.S., CHIANG TH.,et HSUEH YU., (2005) .Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Proc. Biochem.*, **40**, 119-124.
- Hou M.F., Ma C.X., Zhang W.D., Tang X.Y., Fan Y.N., Wan H.F., (2011). Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 1118-1123.
- Houmani M., Tisserand J.L., (1999). Complémentation d'une paille de blé avec des blocs multinutritionnels : effets sur la digestibilité de la paille et intérêt pour des brebis taries et des agneaux en croissance. *Annales de Zootechnie*, 199-209.
- Huamán Pino, G., Souza de Mesquita L M., Torem M L., Saavedra Pinto GA., (2006). Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering*, **19**, 380–387.
- Inukai Y., Tanaka Y., Matsuda T., Mihara N., Yamada K., Nambu N., Itoh O., Doi T., Kaida Y., Yasuda S., (2004). Removal of boron (III) by N-methylglucamine-type cellulose derivatives with higher adsorption rate, *Anal. Chim. Acta*, **511**, 261–265.
- Inyinbor A.A., Adekola F.A., Olatunji G.A., (2015). Adsorption of rhodamine B dye from aqueous solution on *Irvingia gabonensis* biomass: kinetics and thermodynamics studies. *South African Journal of Chemistry*, **68**, 115-125.

- Inyinbor A.A., Adekola F.A., Olatunji G.A., (2016). Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp. *Water Resources and Industry*, **15**, 14-27.
- Irawan Ch., Liu J.C., Wu Ch.-Ch., (2011). Removal of boron using aluminum-based water treatment residuals (Al-WTRs), *Desalination*, **276**, 322–327.
- Isaacs-Paez E. D., Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Martinez-Rosales J.M. and Flores-Cano J.V., (2014). Adsorption of boron on calcined Al-Mg layered double hydroxide from aqueous solutions. Mechanism and effect of operating conditions, *Chem. Eng. J.*, **245**, 248–257.
- Isa M.H., Lang L.S., Asaari F.A.H., Aziz H.A., Ramli N.A., Dhas J.P.A., (2007). Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. *Dyes and Pigments*, **74**, 446-453.
- Ismadji S. and Bhatia S. K., (2001). Characterization of activated carbons using liquid phase adsorption. *Carbon*, **39**, 1237-1250.
- Jauhiainen, J., Martín-Gullón, I., Conesa Juan, A., Font, R., (2005). Emissions from pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 512-517.
- Jay Murray F., human A., (1995). health risk assessment of boron (boric acid and borax) in drinking water, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **22**, 221–230.
- Jiang J. Q., Graham N. J., (1998). Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation- a review. *Water Sa*, **24**, 237-244.
- Józwiak T., Filipkowska U., Brym S., Kopeć L., (2020). Use of aminated hulls of sunflower seeds for the removal of anionic dyes from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **17**, 1211-1224.
- Kabay N., Güler E., Bryjak M., (2010). Boron in seawater and methods for its separations — a review, *Desalination*, **261**, 212–217.
- Kabay N., Yilmaz I., Bryjak M., Yuksel M., (2006). Removal of boron from aqueous solutions by hybrid ion exchange-membrane process, *Desalination*, **198**, 158–165.
- Kabay N., Yilmaz I., Yamac S., Samatya S., Yuksel M., Yuksel U., Arda M., Saglam A., Iwanaga T., Hirowatari K., (2004). Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory tests, *React. Funct. Polym.*, **60**, 163–170.
- Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S., (2003) Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour Technol*, **87**, 129-132.
- Khamparia S., Jaspal D., (2016). Investigation of adsorption of Rhodamine B onto a natural adsorbent Argemone Mexicana. *Journal of Environmental Management*, **183**, 786-793.

- Karahan S., Yurdakoç M., Seki Y. and Yurdakoç K., (2006). Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, **293**, 36–42.
- Kasi J. K., Kasi A. K., Bokhari M., Afzulpurkar N., (2013). Synthesis of Unique Structures of Carbon Nanotube at Anodic Aluminum Oxide Template. *Applied Mechanics and Materials*, **421**, 319-323.
- Kattri S. D., Singh, M. K., (1999). Adsorption of basic dyes from aqueous solution by natural adsorbent. *Indian journal of Chemical Technology*, **6**, 112-116.
- Kaur R., Wani S. P., Singh A. K., Lal, K., (2012). Wastewater production, treatment and use in India. In National Report presented at the 2nd regional workshop on Safe Use of Wastewater in Agriculture.
- Kent F. C., Farahbakhsh K., Mahendran B., Jaklewicz M., Liss S. N., & Zhou H. (2011). Water reclamation using reverse osmosis: Analysis of fouling propagation given tertiary membrane filtration and MBR pretreatments. *Journal of Membrane Science*, **382**, 328-338.
- Kepa U., Stanczyk-Mazanek E., Stepniak L., (2008). The use of the advanced oxidation process in the ozone hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. *Desalination*, **223**, 187-193.
- Kıpcak I., Ozdemir M., (2012). Removal of boron from aqueous solution using calcined magnesite tailing, *Chem. Eng. J*, **189**, 68–74.
- Kooh M.R.R., Dahri M.K. and Lim L.B.L., (2016a). The removal of rhodamine B dye from aqueous solution using *Casuarina equisetifolia* needles as adsorbent. *Cogent Environmental Science*, **2**, 1140553.
- Kooh M.R.R., Lim L.B.L., Lim L.L., Dahri M.K., (2016b). Separation of toxic rhodamine B from aqueous solution using an efficient low-cost material, *Azolla pinnata*, by adsorption method. *Environmental Monitoring and Assessment*, **188**, 108-123.
- Lagergren S., Sven K. (1898). *Vetenskapsakad Handl*, 24, 1.
- Lai K. C., Chen J. W., Chen W. T., Wan T. J., Wen J. C., Shu, C. M., (2014). Applications of the Taguchi Method for Key Parameter Screening in Electrodialysis Reversal Used for High Salinity Wastewater. *CLEAN–Soil, Air, Water*, **42**, 1751-1758.
- Langmuir I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of American Chemical Society*, **40**, 1361-1403.
- Lee I. H., Kuan Y. C., Chern J. M., (2007). Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, **38**, 71-84.
- Limousin, G., gaudet J-P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M., (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, **22**, 294-275.
- Li X., Liu R., Wu S., Liu J., Cai S., Chen D., (2011). Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica-polyallylamine composites and its adsorption mechanism, *J. Colloid Interface Sci*, **361**, 232–237.

- Loizou E., Kanari P.N., Kyriacou G., Aletrari M., (2010). Boron determination In the Multi element national water monitoring program: the absence of legal limits, *J. Verbr. Lebensm*, **5**, 459–463.
- Mall I. D., Mishra N., Mishra I. M., (1994). Removal of organic matters from sugar mill effluent using bagasse fly-ash activated carbon. *Research and Industry*, **39**, 115-119.
- Marston C., Busch M., Prabhakaren S., (2005). A boron selective resin for seawater desalination, in: *Proceedings of European Desalination Society Conference on Desalination and the Environment*, Santa Margherita Ligure, Italy.
- Martín-Lara M.A., Hernáinz F., Calero C., Blázquez G., Tenorio G., (2009). Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal*, **44**, 151-159.
- Martín-Lara M.A., Pagnanelli F., Mainelli S., Calero M., Toro L., (2008). Chemical treatment of olive pomace: effect on acid-basic properties and metalbiosorption capacity. *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 448-457.
- McKay G., El-Geundi M., Nassar M. M., (1997). Equilibrium studies for the adsorption of dyes on bagasse pith. *Adsorption science & technology*, **15**, 251-270.
- McLeod K.W., Ciravolo T.G., (1998). Boron tolerance and potential boron removal by bottomland tree seedlings, *Wetlands*, **18**, 431–436.
- Melnik L.A., Butnik I.A., Goncharuk V.V., (2008). Sorption–membrane removal of boron compounds from natural and waste waters: ecological and economic aspects. *J. Water Chem. Technol*, **30**, 167–179.
- Melnyk L., Goncharuk V., Butnyk I., Tsapiuk E., (2005). Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption membrane process, *Desalination*, **185**, 147–157.
- Mignani, M., Nosenzo G., & Gualdi A., (1999). Innovative ultrafiltration for wastewater reuse. *Desalination*, **124**, 287-292.
- Mohd R., Sulaiman O., Hashim R., (2010). Anees Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 70–80.
- Mollah M. Y., Morkovsky P., Gomes J. A., Kesmez M., Parga J., & Cocco D. L., (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, **114**, 199-210.
- Morisada S., Rin T., Ogata T., Kim Y.H. and Nakano Y., (2011). Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel, *Water Res.*, **45**, 4028-4034.
- MOWR., (2000). *Annual Report on Wastewater Generation*, India.
- Nadav N., (1999). Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin, *Desalination*, **124**, 131–135.

- Namasivayam C., Sumithra S., (2005). Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe (III)/Cr (III) hydroxide, an industrial solid waste. *Journal of Environmental Management*, **74**, 207-215.
- Nassar M. M., El-Geundi M. S., (1991). Comparative cost of color removal from textile effluents using natural adsorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **50**, 257-264.
- Naveed S., Bhatti I., Ali K., (2006). Membrane technology and its suitability for treatment of textile waste water in Pakistan. *Journal of Research (Science)*, **17**, 155-164.
- Neal C., Fox K.K., Harrow M.L., Neal M., (1998). Boron in the major UK rivers entering the North Sea, *Sci. Total Environ*, **210**, 41–51.
- Nefzaoui, A., Hellings, P., Vanbelle, M., (1983). Ensiling of olive pulp with ammonia: Effects on voluntary intake and digestibility measured by sheep.
- Nefzaoui A., (1984). Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier. *In : Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Étude FAO production et santé animales* 43, Rome.
- Niaounakis M., Halvadakis C.P., (2004). Olive mill waste management -literature review and patent survey. Typothito, George Dardano Publications, Athens.
- Nigam P., Armour G., Banat, I. M., Singh, D., Marchant, R., (2000). Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dyeadsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, **72**, 219-226.
- Nor N. M., Lau L. C., Lee K. T., Mohamed A. R., (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**, 658-666.
- Nuhoglu Y., Malkoc E., (2009). Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology*, **100**, 2375-2380.
- Ogugbue C. J., and Sawidis T., (2011). Bioremediation and detoxification of synthetic wastewater containing triarylmethane dyes by *Aeromonas hydrophila* isolated from industrial effluent. *Biotechnology research international*, 2011.
- Oladipo A.A., Gazi M., (2016). Hydroxyl-enhanced magnetic chitosan microbeads for boron adsorption: parameter optimization and selectivity in saline water. *React. Funct. Polym*, **109**, 23 – 32.
- Orlando U.S, Okuda T., Nishijima W., (2003). Chemical properties of anion exchangers prepared from waste natural materials, *React. Funct. Polym*, **55**, 311–318.
- Özcan A. S., Erdem B., Özcan A., (2004). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 44-54.

- Pagnanelli F., Mainelli S., Veglio F., Toro, L., (2003). Heavy metal removal by olive pomace: Biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science*, **58**, 4709-4717.
- Pirbazari A.E., Saberikhah E., Badrouh M., Emami M.S., (2014). Alkali treated Foumanat tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue adsorption from aqueous solution. *Water Resources and Industry*, **6**, 64-80.
- Poots V. J. P., McKay G., Healy J. J., (1976). The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents- I peat. *Water Research*, **10**, 1061-1066.
- Power P.P., Woods W.G., (1997). The chemistry of boron and its speciation in plants. *Plant Soil*, **193**, 1 -13.
- Rainey C.J., Nyquist L.A., Christensen R.E., Strong P.L., Dwight Culver B., Coughlin J.R., (1999). Daily boron intake from the American diet, *J. Am. Diet. Assoc.*, **99**, 335–340.
- Ramón M. E., Gupta A., Corbet C., Ferrer D. A., Movva H. C., Carpenter G., Banerjee S. K., (2011). CMOS-compatible synthesis of large-area, high-mobility graphene by chemical vapor deposition of acetylene on cobalt thin films. *ACS Nano*, **5**, 7198-7204.
- Reemtsma T., Jekel M., (2006). *Organic pollutants in the water cycle: properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds*. John Wiley & Sons.
- Rigane H., Hachicha R., Ammar E., Medhioub Kh. (2002). Essais d'amendements des sols par les composts de grignons épuisés pour des cultures en pépinières. *TSM*, **1**, 71-77.
- Rizzi V., D'Agostino F., Fini P., Semeraro P., (2017a). An interesting environmental friendly cleanup: The excellent potential of olive pomace for disperse blue adsorption/desorption from wastewater. *Dyes and Pigments*, **140**, 480-490.
- Rizzi V., D'Agostino F., Gubitosa J., Fini F., Petrella A., Agostiano A., Semeraro P., Cosma P., (2017b). An alternative use of olive pomace as a wide-ranging bioremediation strategy to adsorb and recover disperse orange and disperse red industrial dyes from wastewater. *Separations*, **4**, 29-41.
- Robati D., (2013), Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **3**, 1-6.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, **77**, 247-255.
- Ruiz M., Tobalina C., Demey-Cedeno H., Barron-Zambrano J.A. and Sastre A.M., (2013). Sorption of boron on calcium alginate gel beads, *React. Funct. Polym.*, **73**, 653–657.
- Sabarudin A., Oshita K., Oshima M., Motomizu S., (2005). Synthesis of cross-linked chitosan possessing N-methyl-D-glucamine moiety (CCTS-NMDG) for adsorption /concentration of boron in water samples and its accurate measurement by ICP-MS and ICP-AES. *Talanta*, **66**, 136-144.

- Sahin S., (2002). A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron removal, *Desalination* **143**, 35–43.
- Sanfeliu C., Martínez-Máñez R., Sancenón F., Soto J., Puchol V., Amorós P., Marcos M.D., (2012). Low-cost materials for boron adsorption from water. *J. Mater. Chem*, **22**, 25362-25372.
- Sarp S., Thesis M.S., (2006). Ege University, Izmir, Turkey.
- Sasaki K., Takamori H., Mariyama S., Yoshizaka H., Hirajima T., (2011). Effect of Saw dust on borate removal from groundwater in bench-scale simulation of permeable reactive barriers including magnesium oxide, *J. Hazard. Mater*, **185**, 1140–1447.
- Senkal B.F., Bicak N., (2003). Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron. *React. & Funct. Polym*, **55**, 27–33.
- Sergeeva I.P., Sobolev V.D., (2018). The effect of surface charge on adsorption of a cationic polyelectrolyte. *Colloid Journal*, **80**, 86-90.
- Simonnat M.O., Castel C., Nicolai M., Rosin C., Sardin M., Jauffret H., (2000). Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective. *Water Res*, **34**, 109–116.
- Singh A.K., Tiwari P.N., (2001). Adsorption of Malachite green from aqueous solution using low cost adsorbent. *Proceedings of National Conference on Recent Advance in Waste Management, Banaras Hindu University, Varanasi, India*, 271–274.
- Soetaert W., Vandamme E.J., (2010) The scope and impact of industrial biotechnology. *Industrial Biotechnology: Sustainable Growth and Economic Success*.
- Soloman P. A., Basha C. A., Velan M., Ramamurthi V., Koteeswaran K., Balasubramanian, N., (2009). Electrochemical degradation of Remazol Black B dye effluent. *CLEAN–Soil, Air, Water*, **37**, 889-900.
- Srivastava V.C., swamy M.M., Malli D., prasad b et. mishra I.M., (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, **272**, 89-104.
- Sudipta Sarkar, Arup K. SenGupta, and Prakhar Prakash., (2010). The Donnan Membrane Principle: Opportunities for Sustainable Engineered Processes and Materials. *Environ. Sci. Technol*, **44**, 1161–1166
- Takano J., Miwa K., Fujiwara T., (2008). Boron transport mechanisms: collaboration of channel and transports, *Trends Plant Sci*, **13**, 451–457.
- Temkin M .J., Pyzhev V., (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta physiochim USSR*, **12**, 217-225.
- Tu K.L., Ngheim L.D., Chivas A.R., (2011). Coupling effects of feed solution pH and ionic strength on the rejection of boron by NF/RO membranes. *Chem. Eng. J*, **168**, 700–706.

- Tu K.L., Ngheim L.D, Chivas A.R., (2010). Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination, *Sep. Purif. Technol*, **75**, 87–101.
- Üstün G. E., Solmaz S. K. A., Birgül A., (2007). Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange a case study. *Resources, Conservation and Recycling*, **52**, 425-440.
- Venkatraman B.R., Gayathri U., Elavarasi S., Arivoli S., (2012). Removal of Rhodamine B dye from aqueous solution using the acid activated *Cynodon dactylon* carbon. *Der Chemica Sinica*, **3**, 99-113.
- Verma A. K., Dash R. R., Bhunia P., (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, **93**, 154-168.
- Viraraghavan T., Mihial D. J., (1995). Colour removal using peat. *Fresenius Environmental Bulletin*, **4**, 346-351.
- Wei Y.-T., Zheng Y.-M., Chen J.P., (2011). Design and fabrication of an innovative and environmental friendly adsorbent for boron removal, *Water Res*, **45**, 2297–2305.
- WHO, (2011). Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th edition World Health Organization 978 92 4 154815 1.
- WHO (2002). Water Pollutants. World Health Organization: biological agents, dissolved chemicals, non-dissolved chemicals, Sediments, Heat. WHO CEHA, Amman, Jordan.
- Wiesmann U., Choi I. S., Dombrowski E. M., (2007). Fundamentals of biological wastewater treatment. John Wiley & Sons.
- Wyness A.J., Parkaman R.H., Neal C., (2003). A summary of boron surface water quality data throughout the European Union, *Sci. Total Environ*, **314**, 255–269.
- Yapici S., Eroglu H., Varoglu E., (2011). Bio-sorption of Tl-201 radionuclide on olive pomace. *Applied Radiation and Isotopes*, **69**, 614-622.
- Zaharia C., Suteu D., (2013). Coal fly ash as adsorptive material for treatment of a real textile effluent: operating parameters and treatment efficiency. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 2226-2235.
- Zewail T. M., Yousef N. S., (2015). Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. *Alexandria Engineering Journal*.
- Zouboulis A. I., Moussas P. A., Vasilakou F., (2008). Polyferric sulphate: Preparation, characterisation and application in coagulation experiments. *Journal of Hazardous materials*, **155**, 459-468.