REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE DE DOCTORAT

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Docteur en : Sciences et Génie de l'environnement

Spécialité : Génie des procédés et environnement

Présentée par : Ouzani Assia

Valorisation des biomolécules issues de la faune Algérienne. Application environnementale

---

Présentée devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Grade	Institution d'affiliation	Désignation
MAHDI Youcef	Professeur	Université de Médéa	Président
MAACHOU Hamida	Professeur	Université de Médéa	Directeur de thèse
ZOUAMBIA Yamina	Professeur	Université de Médéa	Co- Directeur de thèse
BATANA Fatima Zohra	MCA	Université de Laghouat	Examinateur 1
KHALLADI Razika	Professeur	Université de Médéa	Examinateur 2
KREA Mohamed	Professeur	Université de Médéa	Invité

Année académique : 2025/2026

Dédicaces

Après de nombreuses années, Dieu m'a permis d'achever enfin cet humble manuscrit. Je le dédie à deux personnes qui me sont très chères.

À mon père, je ne trouve sincèrement pas les mots pour te rendre justice. Tu as été mon soutien et mon compagnon tout au long de ma carrière universitaire. Je voudrais te dire que tu as mon plus grand respect et ma plus grande appréciation, et que tu as mes remerciements et ma gratitude les plus profonds. Que Dieu te bénisse.

À la lumière de ma vie, ma mère, tu as été la première motivation de ma vie. Accepte mon amour et mon respect, et que Dieu accepte tout l'amour et le respect que tu as pour elle. Que Dieu te garde au-dessus de nos têtes.

À mes sœurs et à mon frère, et mon marie je vous remercie pour votre aide et je vous souhaite un avenir plein de joie et de bonheur.

REMERCIEMENTS

A la fin de ce travail, je dois remercier ALLAH tout puissant de m'avoir accordé la force et le courage et d'avoir éclairé mon chemin pour réaliser ce modeste travail et atteindre mon but.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma directrice de thèse, Pr. Maachou, H. Pour la confiance qu'elle m'a accordée, pour ses compétences scientifiques et sa rigueur qui m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Je tiens également à remercier Pr. Zoumbia Y, ma co-encadrante. Qui m'a vraiment soutenue par ses conseils et ses encouragements tout au long de ce travail. Je vous exprime ma profonde gratitude pour l'aide que vous m'avez apporté.

Je tiens à remercier sincèrement et chaleureusement les membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail. Je remercie également Pr. Mahdi Youcef, président du jury, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Ainsi que Pr. Khalladi Razika et Dr. Batana Fatima Zohra pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je voudrais exprimer ma gratitude, mes remerciements et mon profond respect à tous les ingénieurs de laboratoire, à la fois dans le Pol et à Ouzera, qui ont joué un rôle dans l'exécution de cette étude.

Nos remercions tous les enseignants qui nous ont guidés tout au long de notre vie universitaire.et remerciement toutes les personnes qui nous sont aidées, pour terminer ce travail. A tous mes collègues et amies qui nous ont soutenu et encouragé pour terminer ce travail.

Merci beaucoup

Résumé

L'objectif du présent travail est de développer un adsorbant à partir d'une biomasse d'origine animale, en l'occurrence l'os de poulet. Les biomasses ainsi préparées ont été utilisées pour l'élimination de deux colorants organiques, le bleu de méthylène (BM) et la fuchsine basique (FB), présents dans les effluents industriels. Quatre formes de la biomasse ont été étudiées : l'os de poulet à l'état natif (BioNat), calciné (BioCal), carbonisé (BioCar) et traité par une solution de NaOH (BioTrai). Ces biomasses ont été analysées par plusieurs techniques d`analyses physicochimiques : IRTF, DRX et MEB. Les capacités maximales de biosorption de la FB obtenues ont été de 111 mg/g, 100 mg/g, 125 mg/g et 166,66 mg/g pour BioNat, BioCal, BioCar et BioTrai, respectivement. En ce qui concerne le BM, les capacités maximales de biosorption ont atteint 111,11 mg/g, 144,28 mg/g, 90,90 mg/g et 83,33 mg/g, respectivement, dans des conditions expérimentales optimisées (t=60 min, C=10 mg/L, m=0,05 g). Les isothermes de biosorption sont décrites à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich. Le mécanisme de la biosorption des deux colorants (FB et BM) sur les différentes biomasses utilisées est établi, en se basant sur les paramètres thermodynamiques ($\Delta H°$ et$\Delta S°$) et l'énergie de Gibbs.

Dans le cas de mélanges binaires, tant en conditions équimolaires que non équimolaires, les résultats obtenus présentent des différences significatives, ce qui met en évidence l'influence de la concentration d'un polluant sur l'adsorption de l'autre au sein du même système. Le modèle de Langmuir s'est révélé être le plus adapté pour décrire les isothermes d'adsorption du mélange binaire FB/BM, tandis que la cinétique d'adsorption de ce système est mieux représentée par le modèle du pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique du système binaire FB/BM en conditions équimolaires révèle un processus d'adsorption à la fois exothermique et spontané. En revanche, dans des conditions non équimolaires, le processus d'adsorption se manifeste comme étant endothermique et non spontané.

Les résultats de l'étude de régénération du système colorant/adsorbant indiquent que l'eau distillée constitue le solvant le plus efficace pour la régénération de l'adsorbant (BioNat). Par ailleurs, la réutilisation de la biomasse au cours de trois cycles successifs permet de maintenir des taux d'élimination élevés du bleu de méthylène (BM), atteignant respectivement 95,49 %, 95,37 % et 94,77 %, ce qui témoigne de la stabilité et de la performance durable de l'adsorbant.

Les mots clé

Adsorption ; Biomasse ; Os de poulet ; Bleu de méthylène (BM) ; Fuchsine basique (FB) ; Régénération.

Abstract

The objective of the present work is to develop a new adsorbent from an animal-based biomass, namely chicken bone. The prepared biomasses were used for the removal of two organic dyes—methylene blue (MB) and basic fuchsine (BF)—present in industrial effluents. Four forms of the biomass were studied: native (BioNat), calcined (BioCal), carbonized (BioCar), and treated with a NaOH solution (BioTrai) chicken bone. These biomasses were characterized by FTIR, XRD, and SEM analysis techniques. The maximum biosorption capacities of FB were 111 mg/g, 100 mg/g, 125 mg/g, 166.66 mg/g for BioNat, BioCal, BioCar and BioTrai respectively, while those of BM biosorption were 111.11 mg/g, 144.28 mg/g, 90.90 mg/g and 83.33 mg/g respectively under the optimized conditions (t=60 min, C=10 mg/L, m=0,05 g). Biosorption isotherms are described using the Langmuir and Freundlich models. The biosorption mechanism of the two dyes (FB and BM) on the different biomasses used is established, based on the thermodynamic parameters (ΔH° and ΔS°) and the Gibbs energy.

In binary mixture under equimolar and non-equimolar conditions, the results are completely different, which confirms the effect of a pollutant concentration on the other one in the same mixture. The Langmuir model is the most appropriate to represent the adsorption isotherms of the FB/BM binary mixture, while the pseudo-second-order kinetic model best describes the adsorption dynamics of this system. The thermodynamic study of the FB/BM system under equimolar conditions reveals an exothermic and spontaneous adsorption process, unlike that observed under non-equimolar conditions, which is endothermic and non-spontaneous.

The results of the dye/adsorbent system regeneration study show that distilled water is the best solvent for adsorbent regeneration. Reusing biomass allows achieving very good MB removal rates, with percentages of 95.49%, 95.37% and 94.77% for the three successive cycles.

Key words

Adsorption; Biomass; Chicken bones; Methylene blue (BM); Basic fuchsin (FB); Regeneration.

الملخص

يهدف هذا البحث إلى إزالة صبغتين عضويتين هما أزرق الميثيلين (BM) والفوشين القاعدي (FB) الموجودتين في المياه الصناعية المعادلة، وذلك باستخدام كتل حيوية مستخرجة من الدجاج.

تمت دراسة أربع صور من الكتلة الحيوية: عظم الدجاج في حالته الطبيعية(BioNat) ، المعدّل بالكربنة(BioCar) ، المعدّل بالتسخين (BioCal)، والمعالج بمحلول هيدروكسيد الصوديوم .(BioTrai) وقد تم تحليل هذه الكتل الحيوية بواسطة عدة تقنيات فيزيائية–كيميائية، وهي: التحليل بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه(FTIR) ، حيود الأشعة السينية(XRD) ، والمجهر الإلكتروني الماسح.(SEM)

بلغت القيم العظمى لسعات الامتزاز لصبغة الفوشين القاعدي (FB) لكل من BioNat و BioCalو BioCarو BioTraiعلى التوالي: 166.66 ملغ/غ، 125 ملغ/غ، 100 ملغ/غ، و111 ملغ/غ. أما بالنسبة لأزرق الميثيلين(BM) ، فقد بلغت السعات القصوى للامتزاز الحيوي 144.28 ملغ/غ، 111 ملغ/غ، 90.90 ملغ/غ، و83.33 ملغ/غ على التوالي.

وقد تم تحديد متساويات الحرارة تحت ظروف تجريبية مثلىt = 60 min) ، C = 10 mg/L، .(m = 0.05 gوتم وصف عملية الامتزاز باستخدام نموذجي لانغمويز (Langmuir) وفريندلش .(Freundlich) كما تم تحديد المعلمات الثرموديناميكيةΔH°) ، ΔS°، (ΔG°لامتزاز الصبغتين اعتمادًا على أنواع الكتلة الحيوية المختلفة.

أظهرت النتائج وجود فروق واضحة في حالة المزيج الثنائي سواء في الظروف متساوية المولارية أو غير متساوية المولارية، مما يبرز تأثير تركيز أحد الملوثين على امتزاز الآخر داخل نفس النظام. وكان نموذج لانغمويز الأنسب لوصف متساويات حرارة امتزاز المزيج الثنائي.FB/BM

كما تم تمثيل حركية الامتزاز بشكل أفضل بواسطة نموذج الرتبة الثانية الزائفة .(Pseudo-second order) وأظهرت الدراسة الثرموديناميكية لنظام FB/BM في الظروف متساوية المولارية أن عملية الامتزاز كانت تلقائية وطاردة للحرارة، في حين كانت في الظروف غير متساوية المولارية غير تلقائية وماصة للحرارة.

وأظهرت نتائج دراسة تجديد نظام الصبغة/الممتز أن الماء المقطر يعدّ المذيب الأكثر كفاءة في عملية التجديد. كما أن إعادة استخدام الكتلة الحيوية خلال ثلاث دورات متتالية سمح بالحفاظ على نسب إزالة مرتفعة لأزرق الميثيلين(BM) ، بلغت على التوالي 95.49% و95.37% و94.77%، مما يدل على ثبات وأداء جيد للمادة الممتزة.

الكلمات المفتاحية

لامتزاز؛ الكتلة الحيوية؛ عظام الدجاج؛ أزرق الميثيلين(BM) ؛ الفوشين القاعدي(FB) ؛ تجديد الممتز.

Liste des figures

N° de figure	Intitulé	Page
Figure I.1	Structure chimique des colorants azoïques	09
Figure I.2	Structure des colorants anthraquinoniques	09
Figure I.3	Structure chimique des colorants triphénylméthanes	10
Figure I.4	Structure chimique des colorants indigoïdes	10
Figure I.5	Structure chimique des colorants xanthines	11
Figure I.6	Structure chimique des colorants nitrés et nitrosés	11
Figure I.7	Structure chimique des colorants phtalocyanines	12
Figure I.8	Adsorption physique et chimique	20
Figure I.9	Étapes du phénomène d'adsorption	21
Figure I.10	Classification des isothermes d'adsorption	24
Figure I.11	Différentes voies de régénération	30
Figure I.12	Phénomène de la désorption	31
Figure I.13	Structure de l'os long	37
Figure I.14	Représentation schématique de la structure de HA	39
Figure I.15	Déférentes sources de l`hydroxyapatite	40
Figure II.1	Etapes de la préparation des biomasses	45
Figure III.1	Biomasses native (a), calcinée (b), traitée à NaOH(c), carbonisée (d)	53
Figure III.2	Spectres IRTF de BioNat (a), BioCal (b), BioTrai (c) et BioCar (d)	55
Figure III.3	Diagramme DRX des biomasses native (a), calcinée (b) et traitée à NaOH (c)	57
Figure III.4	Micrographies MEB de BioNat (a), BioTrai (b), BioCal (c)	59
Figure III.5	Courbes d'étalonnage de FB (a) et de BM (b)	60
Figure III.6	Évolution de la cinétique d'adsorption de la fuchsine basique (a) et du bleu de méthylène (b) sur les quatre types de biomasses étudiées	61
Figure III.7	Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine basique (FB) sur les quatre biomasses selon : (a) le modèle du pseudo-premier ordre, (b) le modèle du pseudo-second ordre, et (c) le modèle de diffusion intra-particulaire	62

Figure III.8	Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les quatre biomasses selon les modèles : (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-second ordre, et (c) diffusion intra-particulaire	63
Figure III.9	Influence de la dose d'adsorbant sur la quantité adsorbée de FB (a) et BM (b)	65
Figure III.10	Influence de la concentration initiale en fuchsine basique (a) et bleu de méthylène (b) sur la capacité d'adsorption	67
Figure III.11	Modèle d`isotherme d'adsorption de la FB (Langmuir (a) et Freundlich (b)) et du BM (Langmuir (c) et Freundlich (d))	69
Figure III.12	Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption de la FB (a) et du BM (b)	72
Figure III.13	Effet du temps de contact sur l'adsorption compétitive de FB/BM :1/1 (a) et FB/BM :1/3 (b)	73
Figure III.14	Modèles cinétiques appliqués à l'adsorption en mélange équimolaire de la FB et du BM: (a) modèle de pseudo-premier ordre, (b) modèle de pseudo-second ordre et (c) modèle de diffusion intra-particulaire	75
Figure III.15	Modèles cinétiques appliqués à l'adsorption en mélange non équimolaire de la FB et du BM: (a) modèle de pseudo-premier ordre, (b) modèle de pseudo-second ordre, et (c) modèle de diffusion intra-particulaire	76
Figure III.16	Isothermes d'adsorption de la FB et du BM dans un mélange équimolaire : Langmuir (a) et Freundlich (b)	78
Figure III.17	Isothermes d'adsorption de la FB et du BM dans un mélange non équimolaire : Langmuir (a) et Freundlich (b)	78
Figure III.18	Thermodynamique d`adsorption FB ET BM en mélange équimolaire	80
Figure III.19	Etude thermodynamique d'adsorption de FB (a) et BM (b) dans un mélange non équimolaire	80
Figure III.20	Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination de la fuchsine basique et du bleu de méthylène en solution binaire (C_0 = 40 mg/L, V = 30 mL, t = 60 min, T = 25 °C)	82
Figure III.21	Effet de la concentration initiale de la FB et du BM en du mélange de colorants sur (a) la capacité d'adsorption à l'équilibre et (b) l'efficacité d'élimination dans les conditions suivantes : V = 30 mL, m = 0,06 g, t = 60 min, T = 25 °C	83

Figure III.22	Influence de la température du système binaire sur la capacité d'adsorption de la FB et du BM (a) et le rendement d'élimination (b)	84
Figure III.23	Effet du temps de désorption du BM dans l'eau distillée sur la capacité (a) et le rendement de désorption (b)	85
Figure III.24	Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'élution	85
Figure III.25	Rendement d'élimination du BM en fonction du nombre de cycle de réutilisation de la biomasse	86

Liste des tableaux

N° de tableau	Intitulé	Page
Tableau I.1	Classification tinctoriale des colorants	13
Tableau I.2	Propriétés physico-chimiques de fuchsine basique et bleu de méthylène	14
Tableau I.3	Valeurs des paramètres de rejets d'effluents textiles	16
Tableau I.4	Principales différences entre la chimie-sorption et la physisorption	21
Tableau III.1	Caractéristiques physico-chimiques des biomasses	54
Tableau III.2	Paramètres de biomasse déterminés à partir des diagrammes DRX par rapport au HAP standard	58
Tableau III.3	Longueurs d'onde d'absorption maximales, des équations d'étalonnage et des coefficients de détermination (R^2) pour le FB et le BM	60
Tableau III.4	Paramètres cinétiques d'adsorption de FB par les 4 biomasses	63
Tableau III.5	Paramètres cinétiques d'adsorption de BM par les 4 biomasses	64
Tableau III.6	Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de la FB sur les différentes biomasses	69
Tableau III.7	Paramètres des modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les quatre biomasses (BioNat, BioCal, BioTrai et BioCar)	70
Tableau III.8	Comparaison des capacités d'adsorption de BioNat, BioCal, BioTrai et BioCar avec d'autres adsorbants	70
Tableau III.9	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la FB	72
Tableau III.10	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM	72
Tableau III.11	Paramètres cinétiques d'adsorption de la FB et du BM dans le système binaire équimolaire	76
Tableau III.12	Paramètres de cinétique d`adsorption de la FB et du BM dans le système binaire non équimolaire	77
Tableau III.13	Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich relatifs à l'adsorption de la FB et du BM en mélange équimolaire	79
Tableau III.14	Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich correspondant à l'adsorption de la FB et du BM en mélange non équimolaire	79

Tableau III.15	Paramètres thermodynamiques associés à l'adsorption de la FB et du BM en mélange équimolaire	81
Tableau III.16	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la FB et du BM dans un mélange non équimolaire	81

Liste des abréviations

FB Fuchsine basique

BioCal Biomasse calcinée

C_i Concentration initiale du colorant (mg L^{-1})

C_e Concentration du colorant à l'équilibre (mg L^{-1})

C_0 Concentration initiale du colorant (mg L^{-1})

FTIR Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

hkl Plans d'indices de Miller

k_1 Constante de l'équation PFO (L min^{-1}) k_2

Constante de l'équation PSO (L min^{-1}) K_f

Constante de Freundlich (g L mg^{-1})

K_{id} Constante de diffusion intra-particulaire ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$)

K_L Constante de Langmuir (L mg^{-1})

K_d Coefficient de distribution

BM Bleu de méthylène

M Masse molaire du MB

m Masse du biosorbant (g)

BioNat Biomasse native

N Nombre d'Avogadro

n Constante de Freundlich

PFO Pseudo-premier ordre

PSO Pseudo-second ordre

Q_e Quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

Q_t	Quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1})
R^2	Coefficient de corrélation
R_L	Facteur de séparation sans dimension
R	Constante des gaz parfaits (J mol^{-1} K^{-1})
T	Température (°C ou K)
V	Volume de la solution (L)
XRD	Diffraction des rayons X
β	Largeur à mi-hauteur (FWHM)
ΔH°	Enthalpie libre (kJ mol^{-1})
ΔS°	Entropie (J mol^{-1} K^{-1})
ΔG°	Énergie libre (kJ mol^{-1})

Table des matières

DEDICACES

REMERCIEMENTS

RESUME

LISTES DES FIGURES ET TABLEAUX

NOMENCLATURE

Introduction générale ……1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction....4

I.2. Pollution de l'eau....4

I. 2.1. Définition.....4

I.2.2. Sources de pollution....4

I.2.3. Principaux polluants....5

I.2.4. fets de la pollution de l`eau....6

I.3. Généralité sur les effluents textiles....7

I.3.1.. Définition des colorants....8

I.3.2. Classification des colorants....8

I.4. Les colorants étudiés....14

I.5. Toxicité des colorants....14

I.5.1. Impact des colorant sur l`environnement....14

I.5.2. Impacte des colorant sur la santé humaine....15

I.6. Législation environnementale....15

I.7. Élimination des effluents textile....16

I.7.1. Méthodes biologiques....16

I.7. 2. Traitement chimique....17

I.7.3. Procédés physico-chimiques....18

I.8. Phénomène d`adsorption....19

I.8.1. Définition....19

I.8.2. Types d`adsorption....20

I.8.3. Description du mécanisme d'adsorption.....21

I.8.4. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....22

I.8.5.Applications de l'adsorption....22

I.8.6. ficacité de l'Adsorption....23

I.8.7. Isothermes d'adsorption....23

I.8.8. Cinétique d`adsorption. 26
I.9. Etude thermodynamique 28
I.10. Régénération 29
I.10.1. Régénération par désorption 30
I.10.2. Régénération thermique 31
I.10.3. Régénération non thermique 31
I.10.4. Régénération électrochimique 32
I.10.5. Régénération biologique 32
I.10.6. Régénération chimique. 32
I.11. Généralité sur les adsorbants et les bio-adsorbant 33
I.11.1. Bioadsorbant 34
I.11.2. Critères de choix d'un adsorbant 34
I.12. Valorisation des déchets animales 35
I.12.1. Définition d`os 36
I.12.2. Composition de l`os 36
I.12.3. Hydroxyapatites 37
Chapitre II: Matériels et méthodes
II.1. Introduction 43
II.2. réparation des adsorbants 43
II.2.1. réparation de la biomasse native 43
II.2.2. aration de la biomasse calcinée 43
II.2.3. réparation de biomasse carbonisée 43
II.2.4. aration de la biomasse traitée par NaOH 43
II.3. Caractérisation des biomasses préparée 46
II.3.1. ropriétés physicochimiques des biomasses 46
II.3.2. Caractérisation structurale des biosorbants. 46
II.3.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 46
II.3.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) 47
II.3.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) 47
II.3.2.4. Détermination de la surface spécifique 47
II.4. Adsorption des polluants organiques par les biomasses 48
II.4.1. Technique utilisée pour déterminer la concentration des colorants 48
II.4.2. Elaboration des courbes d'étalonnage. 49
II.4.3. Protocol d`adsorption des colorants. 49
II.4.4. odélisation de la cinétique d'adsorption 49

II.4.5. tude paramétrique de l'adsorption 50
II.4.5.1. ffet du temps de contact 50
II.4.5.2. Influence de la quantité de biosorbant 50
II.4.5.3. Influence de la concentration initiale du colorant 50
II.4.5.4. Influence du pH de la solution 51
II.4.5.5. Influence de la température 51
II.4.6. odélisation des isothermes d'adsorption 51
II.5. Régénération des biomasses 51
II.5.1. ffet du temps de désorption 52
II.5.2. Réutilisation de la Biomasse Récupérée 52
II.6. Etude de l'adsorption compétitive dans le mélange binaire 52
Chapitre III: Résultats et discussions
III.1. Caractérisation des biomasses 53
III.1.1. Aspect général des biomasses 53
III.1.2. riétés physicochimiques 54
III.1. Caractérisation structurelle par IRTF 54
III.1.4. Diffraction des rayons X (DRX) 56
III.1.5. icroscope électronique à balayage 58
III.2. Etude du processus d'adsorption 59
III.2.1. Courbe d'étalonnage 59
III.2.2. Cinétique d'adsorption 60
III.2.3. délisation de la cinétique d'adsorption. 61
III.2.4. ude paramétrique 64
III.2.4.1. Influence de la concentration en adsorbant 64
III.2.4.2. Influence de la concentration initiale du colorant 66
III.2.5. délisation des isothermes 67
III.2.6. ude thermodynamique 70
III.3. Adsorption dans les systèmes binaire 73
III.3.1. Cinétique d'adsorption compétitive 73
III.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption 74
III.3.3. délisation des isothermes 77
III.3.4. ude thermodynamique 79
III.3.5. e paramétrique du système binaire FB/BM 81
III.3.5.1. Influence de la masse d'adsorbant 81
III.3.5.2. Influence de concentration initiale d'adsorbat FB/BM. 82

III.2.5.3. Influence de température. 84
III.4. Capacité de désorption et réutilisation de l'adsorbant……..84
III.4.1. fet du temps de désorption……...84
III.4.2. fet de la nature de l'éluant……85
III.4.3. Réutilisation de la biomasse……86
Conclusion générale ……87

Introduction générale

L'eau est l'élément le plus important de la planète, car toute vie en dépend. Elle joue un rôle essentiel dans tous les phénomènes biologiques qui se produisent dans la biosphère, qu'il s'agisse de plantes, d'animaux ou d'êtres humains. La disponibilité d'une eau douce et propre est essentielle à la survie des écosystèmes ainsi qu'au maintien de la santé humaine. Toutefois, malgré son importance cruciale, le monde fait face à de graves défis liés à la pollution des ressources hydriques.

Au cours des dernières années, la pollution de l'environnement et la dégradation des ressources en eaux souterraines ont atteint des proportions catastrophiques et sont devenues l'un des problèmes environnementaux les plus préoccupants pour les gouvernements, les organisations et les particuliers qui doivent travailler ensemble pour préserver et protéger les sources d'eau de la pollution et garantir une eau propre et saine aux générations futures. Cette pollution est étroitement liée à l'activité humaine et se compose de différents types de déchets : Les déchets industriels (Métaux lourds, colorants et produits chimiques.), produits phytosanitaires (surfactants et produits agricoles), (Produits pharmaceutiques : produits vétérinaires et molécules thérapeutiques telles que les antibiotiques, les anticancéreux et les hormones de synthèse). Ces substances sont devenues une préoccupation majeure car leur présence, même à des concentrations de l'ordre du nanogramme, peut avoir des effets néfastes sur les organismes vivants [1]. De plus, le secteur textile utilise d'importantes quantités d'eau et de produits chimiques lors des procédés de traitement humide des tissus. La présence de colorants, même à des concentrations très faibles, reste perceptible dans l'eau et pose un problème esthétique et environnemental. Actuellement, plus de 100 000 types de colorants sont recensés sur le marché, avec une production annuelle excédant 700 000 tonnes. En raison de leur composition chimique, les colorants résistent à la décoloration lorsqu'ils sont exposés à la lumière, à l'eau, et à de nombreux produits chimiques. En raison de leur structure moléculaire complexe et de leur nature synthétique, l'élimination de la couleur de ces colorants s'avère particulièrement difficile. Les colorants synthétiques comprennent une variété de types, tels que les colorants acides, basiques, dispersés, azoïques, diazoïques, anthraquinoniques et les pigments minéraux complexes. De plus, la décoloration des colorants textiles ne se produit pas lors du séchage en conditions aérobies [2, 3].

Les effluents issus de l'industrie textile se caractérisent par une forte intensité de couleur, principalement attribuée aux colorants résiduels n'ayant pas été fixés par les fibres durant la

teinture. Ces colorants, étant souvent très persistants et difficilement dégradables, peuvent s'accumuler dans l'environnement et présenter une toxicité importante pour les organismes vivants. Il est donc crucial de développer des procédés de dépollution adaptés pour protéger les écosystèmes [2]. Le traitement de ces effluents peut comprendre diverses méthodes telles que des procédés physiques, thermiques, chimiques ou biologiques. Cependant, ces techniques n'éliminent pas toujours complètement les colorants et la qualité de l'eau traitée peut encore être insuffisante pour être réutilisée ou renvoyée dans le milieu récepteur. Il est donc nécessaire d'intégrer une étape visant à l'élimination complète des colorants.

Les technologies les plus couramment utilisées dans le traitement des eaux usées comprennent l'osmose inverse, l'adsorption, la sédimentation, la séparation membranaire [4, 5] et la photocatalyse [6]. Chaque méthode présente des atouts particuliers et son choix dépend du type de polluants à traiter ainsi que des objectifs du procédé de dépollution. L'adsorption est l'une des technologies les plus couramment utilisées pour cette tâche, en raison de sa simplicité et de ses performances. Elle s'est avérée être une méthode simple et peu coûteuse, dotée d'une grande capacité d'élimination des polluants que ce soit organiques ou inorganiques [7].

Un certain nombre d'études ont montré que l'utilisation de matériaux biologiques pour éliminer les colorants des solutions aqueuses, connue sous le nom de biosorption, fait actuellement l'objet d'une grande attention [8]. En orientant et en approfondissant la recherche vers l'utilisation de produits biodégradables et recyclables, l'utilisation de biosorbants (provenant des déchets agricoles ou animale) s'est avérée plus efficace et plus économiques.

Ce travail explore la valorisation d'un résidu d'origine animale, en l'occurrence l'os de poulet, en tant que biosorbant pour l'élimination en mode batch du bleu de méthylène et de la fuchsine basique présents dans une solution aqueuse en système mono-composé simple ainsi qu'un mélange de ces colorants. Le choix de l'os de poulet repose sur sa disponibilité, ses caractéristiques physico-chimiques intéressantes et son coût réduit, en faisant une alternative prometteuse pour l'élimination de colorants couramment utilisés. L'objectif principal est de maîtriser la rétention des polluants au cours du contact entre le biosorbant et les colorants, en optimisant la température, la concentration initiale des colorants, la quantité de biosorbant utilisée, le pH de la solution et la durée de l'interaction. L'ajustement de ces facteurs vise à améliorer l'efficacité d'adsorption et à mettre en évidence le potentiel de l'os de poulet comme solution de traitement rentable et efficace pour les eaux contaminées par des colorants synthétiques.

La présente thèse est structurée comme suit :

Le **premier chapitre** est dédié à une revue bibliographique approfondie visant à mieux cerner la problématique étudiée. La **première section** de ce chapitre propose un aperçu général sur la pollution de l'eau, en abordant ses principales sources, ses impacts, ainsi que les colorants textiles, leur classification, leur toxicité et leur impact sur l'environnement. Les différentes méthodes d'élimination de ces colorants sont également présentées. La **deuxième section** est centrée sur le procédé d'adsorption. Elle en décrit les principes fondamentaux, notamment les interactions physico-chimiques entre les phases liquide et solide, le mécanisme d'adsorption, ainsi que les notions d'équilibre. Elle inclut aussi une analyse des principaux modèles d'isothermes, de la cinétique du processus, et des paramètres thermodynamiques impliqués. La **troisième section** traite des méthodes de régénération de l'adsorbant, en détaillant les protocoles expérimentaux employés pour restaurer son efficacité. Enfin, la **quatrième section** introduit les notions essentielles liées à l'hydroxyapatite : sa structure, ses origines, ses principales propriétés, ainsi que ses domaines d'application.

Le **deuxième chapitre** est consacré à la description du matériel utilisé et des méthodologies mises en œuvre au cours de ce travail. Il détaille la préparation du biosorbant à partir d'os de poulet, suivie de sa caractérisation à l'aide de différentes techniques analytiques, notamment la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR - FT) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ce chapitre présente également les protocoles expérimentaux adoptés pour les étapes d'adsorption et de désorption, ainsi que les procédures de régénération et de réutilisation du matériau adsorbant.

Le **troisième chapitre** est dédié à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'adsorption en système mono-composé. Pour une interprétation approfondie des données, une modélisation a été réalisée en appliquant différents modèles isothermes, notamment ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich, afin d'estimer les paramètres caractéristiques de chacun. Par ailleurs, les résultats issus de l'adsorption compétitive dans un système binaire, impliquant un mélange des deux colorants, sont également examinés. Cette étude comparative avec le système à soluté unique permet d'évaluer les effets d'interaction entre les colorants et d'approfondir la compréhension de leur comportement d'adsorption en mélange. Enfin, les résultats de la régénération de l'adsorbant et la possibilité de le réutiliser pour l'adsorption sont également discutés.

La thèse est finalement clôturée par une conclusion, qui rappelle les principaux résultats, et quelques perspectives.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Ce chapitre se structure autour de trois grandes sections. La première aborde la problématique de la pollution de l'eau en présentant sa définition, ses origines, ses conséquences, ainsi qu'un aperçu des principales familles de colorants. Elle met en lumière leur toxicité, leurs effets sur l'environnement et la santé humaine, et passe en revue les différentes méthodes de traitement des eaux usées colorées selon le type de colorant concerné. La deuxième section se focalise sur la méthode de traitement adoptée dans cette étude : l'adsorption. Elle examine les divers matériaux adsorbants employés, les procédés de régénération associés, et propose une analyse théorique des modèles isothermes et des cinétiques d'adsorption. Enfin, la dernière section est dédiée à l'hydroxyapatite, avec une présentation de sa structure, de ses caractéristiques, de ses origines et de ses domaines d'application.

I.2. Pollution de l'eau

I. 2.1. Définition

La pollution de l'eau constitue un enjeu environnemental majeur, ayant des conséquences importantes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine à l'échelle mondiale. Elle provient de multiples sources, notamment les rejets industriels, les activités agricoles, les déchets urbains et l'exploitation minière. Ces différentes activités introduisent dans les milieux aquatiques des substances dangereuses telles que des composés chimiques toxiques, des métaux lourds, des pesticides et des microplastiques. Cette contamination altère la qualité de l'eau, menaçant la faune et la flore aquatiques, la diversité biologique, ainsi que la santé des populations qui consomment cette eau. Pour faire face à cette problématique, il est essentiel de mettre en œuvre des stratégies efficaces de prévention, de réglementation et de traitement, tout en renforçant la sensibilisation et les actions de protection des ressources en eau douce en vue de leur préservation pour les générations futures.

I.2. 2. Sources de pollution

La pollution de l'eau provient de multiples sources, incluant à la fois les activités humaines et certains processus naturels. Parmi les principales causes identifiées, on peut citer [1] :

- **Activités industrielles** : Les installations industrielles sont responsables du rejet de diverses substances nocives telles que des produits chimiques, des colorants, des métaux lourds et d'autres résidus industriels directement dans les milieux aquatiques, contribuant ainsi fortement à leur contamination.
- **Agriculture** : L'usage massif de pesticides et d'engrais chimiques dans les pratiques agricoles entraîne souvent leur infiltration dans les eaux de surface et les nappes phréatiques, générant une pollution par les nitrates, phosphates et autres composés agrochimiques.
- **Déchets plastiques** : Les objets en plastique jetés dans la nature, comme les sacs, bouteilles ou emballages, finissent souvent dans les cours d'eau. En se fragmentant, ils se transforment en microplastiques, mettant en péril les écosystèmes aquatiques.
- **Les eaux usées** : Ces eaux renferment divers polluants tels que des agents pathogènes (bactéries, virus), des médicaments, et des substances chimiques issues de l'usage domestique. En l'absence de traitement adéquat, leur rejet dans l'environnement accentue la dégradation de la qualité de l'eau.

I. 2.3. Principaux polluants

Les principaux polluants présents dans les eaux usées industrielles et domestiques comprennent une variété de composés chimiques et biologiques. Parmi ces polluants, les colorants industriels, les métaux lourds, les composés organiques constituent des menaces majeures pour l'environnement et la santé humaine.

La pollution par les matières en suspension (MES) est due à la présence de fines particules solides dans les eaux usées provenant d`activités industrielles, agricoles et domestiques. Ces particules, qui comprennent les sédiments, les débris organiques et les microplastiques, entraînent une élévation de la turbidité de l'eau, limitent la pénétration de la lumière solaire et pertrbent ainsi le processus de photosynthèse chez les végétaux aquatiques. Elles peuvent également transporter des contaminants chimiques et microbiologiques, ce qui a un impact négatif sur les animaux aquatiques et la santé humaine [5].

Les polluants sont classés en deux principales catégories qui sont les polluants organiques et minéraux et les polluants microbiologiques.

a) Polluants organiques et minéraux [2]

Composés Organiques **:** La matière organique provient principalement des organismes vivants (végétaux, animaux, etc.) et de l'industrie chimique. Elle est constituée en grande partie de carbone et renferme divers composés, notamment des sucres, des protéines, des

acides organiques tels que l'acide lactique et l'acide acétique, ainsi que des acides gras et des macromolécules comme l'amidon et la cellulose.

Composés Minéraux : La matière minérale se distingue par son absence en carbone. Elle contient divers composés, parmi lesquels figurent les métaux lourds, l'ammoniac, les nitrates, les phosphates et le dioxyde de carbone (CO_2). Des métaux lourds comme le plomb, le mercure, le cadmium ou encore le chrome sont fréquemment présents dans les rejets industriels et se retrouvent dans les eaux usées. Ces métaux sont toxiques même à faible concentration et peuvent accumuler dans la chaîne alimentaire, ce qui présente de graves risques pour la santé des écosystèmes et d'homme [4].

b) Polluants microbiologiques

La pollution microbiologique est causée par des déchets organiques contenant des germes pathogènes (virus, bactéries, parasites) véhiculés par l'eau. Elle est majoritairement issue des effluents hospitaliers, des pratiques agricoles, des eaux usées domestiques ainsi que des déjections animales. Lorsqu'elles sont insuffisamment traitées, ces eaux usées représentent une menace sérieuse pour l'environnement et la santé humaine [3].

c) Colorants industriels

Les colorants employés dans les secteurs du textile, du papier, du cuir et de l'agroalimentaire figurent parmi les principaux contaminants présents dans les eaux usées industrielles. Le bleu de méthylène et la fuchsine basique sont des exemples typiques de colorants que l'on retrouve souvent dans les effluents industriels. Ces colorants ne sont pas seulement désagréables d'un point de vue esthétique, ils peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques et présenter des risques pour la santé humaine.

I.2.4. Effets de la pollution de l`eau

La contamination des ressources en eau entraîne des conséquences néfastes sur les écosystèmes, la santé des populations et les activités économiques [6].

I.2.4. Impact sur l'environnement

a) Altération des écosystèmes aquatiques : La présence de polluants dans l'eau peut provoquer la mortalité des poissons et d'autres espèces aquatiques, perturbant l'équilibre des milieux naturels et entraînant une diminution de la biodiversité.

b) Destruction des habitats : La pollution de l'eau peut altérer ou détruire des environnements sensibles comme les récifs coralliens, les zones humides et les

estuaires, provoquant la disparition d'habitats essentiels pour de nombreuses espèces animales et végétales.

c) Perturbation des cycles naturels : La pollution de l'eau peut perturber les cycles naturels tels que le cycle de l'eau et le cycle des nutriments, affectant ainsi les processus biologiques et écologiques dans les écosystèmes aquatiques**.**

I.2.4.2. Impact sur la santé humaine

a) Les maladies d'origine hydrique : La présence d'agents pathogènes notamment des bactéries, des virus et des parasites dans l'eau contaminée peut provoquer des maladies telles que la diarrhée, le choléra, la typhoïde ou encore la dysenterie. Ces infections d'origine hydrique peuvent s'avérer particulièrement dangereuses, voire fatales, notamment chez les enfants en bas âge, les personnes âgées ou les individus immunodéprimés.

b) Problèmes de santé à long terme : L'exposition à des polluants présents dans l'eau peut également être associée à des problèmes de santé à long terme tels que le cancer, les troubles neurologiques et les maladies respiratoires.

c) Impact sur la sécurité alimentaire : La pollution de l'eau peut également affecter la sécurité alimentaire en contaminant les sources d'eau utilisées pour l'irrigation des cultures et l'approvisionnement en eau potable des animaux d'élevage. Cela peut entraîner une contamination des aliments et des produits agricoles, mettant ainsi en danger la santé des consommateurs.

I.2.4.3. mpact sur l`économie

Coûts de traitement de l'eau : La présence de polluants dans l'eau oblige à recourir à des procédés de traitement avant sa consommation, ce qui engendre des dépenses considérables pour les autorités publiques, les industries et les particuliers.

I.3. Généralités sur les effluents textiles

Les industries du textile et du tannage consomment une grande quantité d'eau, à savoir 4 808 700 m^3/an provenant des réseaux de distribution publics et 763 000 m^3/an provenant de puits ou de forages privés [7].

La pollution des eaux usées provenant des industries du textile et du tannage pose d'importants problèmes environnementaux. Outre les problèmes de couleur, les températures élevées et les fortes concentrations de DBO5 (demande biologique en oxygène sur 5 jours)

et de DCO (demande chimique en oxygène), les eaux usées de ces industries contiennent souvent des solides en suspension, des métaux lourds, des colorants synthétiques et d'autres produits chimiques toxiques [4].

I.3.1. éfinition des colorants

Un colorant est une substance pouvant être d'origine animale, végétale, minérale ou issue de synthèse chimique. La production de colorants représente un secteur clé de l'industrie chimique moderne, destiné à apporter de la couleur à une large gamme de matériaux tels que les textiles, le papier, le cuir, le bois, les plastiques et les élastomères. Ils sont également largement utilisés dans la fabrication de peintures, d'encres, de vernis, ainsi que comme agents colorants dans les domaines alimentaire et pharmaceutique. Par ailleurs, leur utilisation s'étend à la cosmétique, à la coloration des métaux (comme l'aluminium anodisé), aux applications biologiques (coloration de coupes microscopiques) et même à des fins thérapeutiques, notamment en tant qu'agents antiseptiques ou antimicrobiens [8].

L'industrie des colorants synthétiques a vu le jour en 1856 grâce au chimiste britannique William Henry Perkin. En cherchant à produire de la quinine synthétique pour le traitement du paludisme, Perkin fit par hasard la découverte du premier colorant de synthèse, qu'il baptisa « mauve » (un colorant basique dérivé de l'aniline). Il fit breveter sa trouvaille et lança rapidement une production industrielle, ouvrant la voie à d'autres innovations similaires. Cette avancée fut renforcée par la mise en évidence de la structure moléculaire du benzène en 1865 par August Kekulé. Ainsi, dès le début du 20ème siècle, les colorants synthétiques avaient en grande partie supplanté les colorants d'origine naturelle [9].

La croissance de l'industrie à l'échelle mondiale a largement contribué à la demande de colorants, de pigments et d'intermédiaires, l'augmentation remarquable du nombre et de la variété des colorants a nécessité une classification obligatoire basée sur leur composition, leur source, leur couleur, leur solubilité et les méthodes d'application utilisées.

I.3.2. ssification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur méthode d'application sur les matériaux à teinter ou en fonction de leur structure chimique, en particulier en tenant compte du type de chromophore qu'ils contiennent.

I.3.2.1. ssification chimique

✓ **Les colorants azoïques**. Ces colorants, représentant plus de 60 % de tous les colorants, sont les plus couramment utilisés. Ils se caractérisent par la présence d'un groupe fonctionnel (-N=N-) qui lie deux radicaux alkyles ou aryles (Figure I.1), qu'ils soient symétriques ou asymétriques [10].

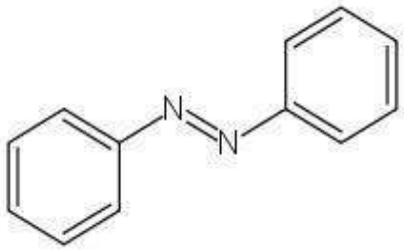


Figure I.1 : Structure chimique des colorants azoïque

✓ **Les colorants anthraquinoniques**

D'un point de vue commercial, ces colorants occupent la deuxième place après les colorants azoïques en termes d'importance. Leurs structures, dérivées de l'anthracène, présentent un chromophore constitué d'un noyau quiconque auquel peuvent se lier des groupes hydroxyles ou aminés (Figure I.2) [11].

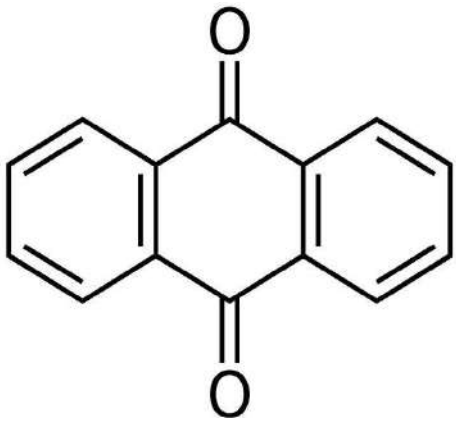


Figure I.2 : Structure chimique des colorants anthraquinoniques

✓ **Les colorants triphénylméthanes**

Les colorants triarylméthane sont des dérivés de l'hydrocarbure triarylméthane. Les colorants acides triarylméthane contenant au moins deux groupes SO_3H sont utilisés pour teindre la laine et la soie. Les colorants contenant un seul groupe SO_3H sont utilisés comme indicateurs (par exemple, la phénolphtaléine). La figure I.3 donne la structure des colorants

triphénylméthanes. Les colorants basiques triarylméthane sont largement utilisés dans la fabrication d'encres d'impression, d'écriture et de timbrage [12].

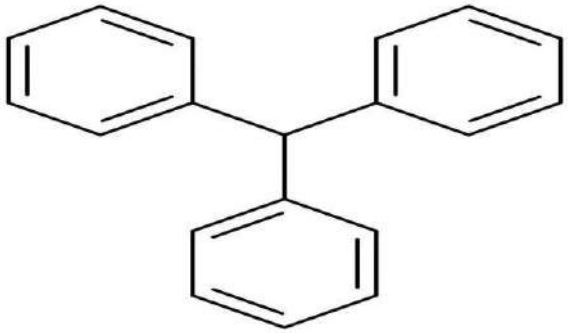


Figure I.3 : Structure chimique des colorants triphenylmethanes

✓ **Les colorants indigoïdes**

Les colorants de type indigoïde (Figure I.4) sont couramment employés dans le secteur textile pour la teinture de fibres naturelles telles que le coton, le lin, la laine, entre autres. Ils sont également utilisés dans d'autres applications, comme la coloration du plastique et du papier.

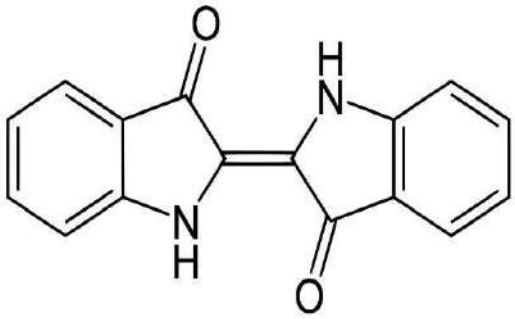


Figure. I.4 : Structure chimique des colorants indigoïdes

✓ **Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des molécules organiques tricycliques formées de deux anneaux benzéniques fusionnés avec un cycle pyranique (Figure I.5). Ils sont particulièrement connus pour leurs propriétés fluorescentes. Leur utilisation s'étend à divers domaines, notamment les encres, les teintures textiles, les produits cosmétiques, les colorants alimentaires, ainsi que de nombreuses applications industrielles et scientifiques. La fluorescéine est l'exemple le plus connu de cette classe de colorants, réputée pour son intense fluorescence [13].



Figure I.5 : Structure chimique des colorants xanthines

✓ **Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés représentent une classe de colorants parmi les plus anciennes, bien que leur utilisation reste aujourd'hui restreinte. Ils se caractérisent par la présence d'un groupe nitré (-NO_2) attaché à un groupe donneur d'électrons, tel que les groupes hydroxyle ou aminé comme le montre la figure I.6 [8].

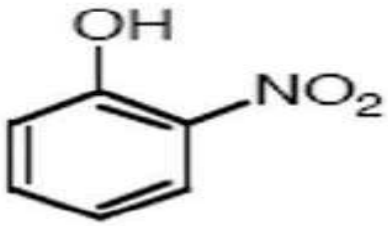


Figure I.6 : Structure chimique des colorants nitres et nitroses

✓ **Les phtalocyanines**

Les phtalocyanines sont des colorants organiques de la famille des macrocycles, caractérisés par leur structure complexe qui inclut un atome métallique central (Figure I.7). Leur fabrication implique la réaction du dicyanobenzène avec un halogénure métallique tel que le cuivre, le nickel, le cobalt, le platine, etc. Ces colorants sont connus pour leur couleur intense, bleue ou verte, et ils sont largement utilisés dans divers secteurs industriels tels que l'industrie des encres et les peintures ainsi qu'en photoélectricité [14].

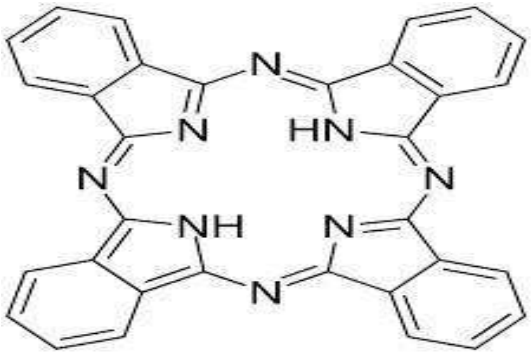


Figure I.7 : Structure chimique des colorants phtalocyanines

I.3.2. 2. Classification tinctoriale

La classification des pigments est basée sur la nature du groupe chromophore auxiliaire, qui détermine le type de liaison entre le pigment et le substrat. Cette classification permet de mieux comprendre les propriétés colorantes des pigments et leurs applications potentielles dans divers domaines industriels [15]. Le tableau I.1 résume la classification tinctoriale des colorants.

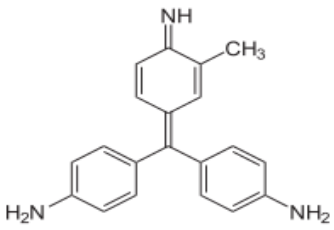
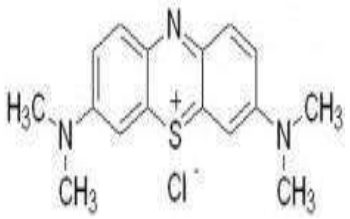
Tableau I.1 : Classification tinctoriale des colorant [15]

Colorants	Caractérisation générales
Colorants réactifs	Se distinguent par la présence de groupes chromophores appartenant principalement aux familles des azoïques, des anthraquinones et des phtalocyanines.
Colorants à mordant	Les colorants à mordant sont des colorants qui nécessitent l'usage d'un mordant pour se fixer durablement sur les fibres textiles. Un mordant est une substance chimique, souvent un sel métallique comme l'alun (sulfate double d'aluminium et de potassium), qui forme un complexe avec le colorant et le fixe sur le tissu.
Colorants directs	Les colorants à affinité élevée pour les fibres cellulosiques, tels que le coton, sont souvent utilisés pour teindre ces matériaux sans nécessiter l'application d'un mordant. Prix modéré, facilité d'application mais faible solidité aux traitements de lavage.
Colorants dispersés	- Ce sont des composés non ioniques, employés sous forme de dispersion aqueuse pour la teinture. - Bien qu'insolubles dans l'eau, ils présentent une bonne solubilité dans la phase organique des fibres. Ils peuvent contenir des groupes fonctionnels de nature acide ou basique.
Colorants acides ou anioniques	- Sont des colorants solubles dans l'eau. - Ils ont une forte affinité pour les fibres textiles.
Colorants basiques o	- Solubles dans l'eau - Possèdent une faible résistance à la lumière
Colorants de cuve	- utilisés pour l'application de la teinture indigo, qui nécessite la préparation d'un pot de teinture présentant une bonne résistance à la dégradation de teinture présentant une bonne résistance à la dégradation. - Insoluble dans l'eau

I.4. Les colorants étudiés

Dans le cadre de cette étude, notre attention s'est portée sur deux colorants couramment utilisés dans l'industrie textile : la fuchsine basique et le bleu de méthylène. Le tableau I.2 présente un résumé de leurs principales propriétés physico-chimiques.

Tableau I.2 *:* Propriétés physico-chimiques de fuchsine basique et bleu de méthylène

Colorant	**fuchsine basique**	**bleu de méthylène**
Famille		**Colorant basique**
Formule brute	**$C_{20}H_{20}N_3 \cdot HCl$**	**C16H18CIN3S**
La masse molaire	**337,86 g/mol**	**319.85 g/mol**
Solubilité dans L'eau (g/L)	**2 650 $g \cdot L^{-1}$ d'eau à 25 °C**	**40**
λ_{max}	**548 nm**	**665 nm**
Structure		

I.5. Toxicité des colorants

I.5.1. mpact des colorants sur l`environnement

Les colorants ont un impact significatif sur l'environnement à différents stades de leur cycle de vie, y compris la production, l'utilisation et l'élimination. Leur rejet dans l'écosystème est une source majeure de pollution et une nuisance inesthétique pour la vie aquatique, représentant ainsi un risque évident pour l'homme et la société. Les colorants peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement aquatique, le sol et l'eau. Dans les milieux aquatiques, les colorants peuvent présenter une toxicité pour les organismes vivants, provoquant des

déséquilibres écologiques et une baisse de la biodiversité. Par ailleurs, leur présence altère la qualité de l'eau en la rendant impropre à la consommation et en diminuant sa transparence, ce qui entrave la pénétration de la lumière et nuit à la photosynthèse des plantes aquatiques ainsi qu'à l'ensemble de la vie aquatique.

Les particules de sol peuvent absorber les pigments présents dans le sol, ce qui peut affecter la composition chimique et la structure du sol. Cela peut entraîner une baisse de la fertilité du sol et affecter la croissance des plantes qui y poussent. Par ailleurs, les colorants peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement vers les rivières et les nappes phréatiques, contribuant ainsi à la contamination des ressources en eau. L'accumulation de substances organiques dans ces milieux aquatiques peut engendrer une altération du goût de l'eau, favoriser le développement excessif de bactéries, générer des odeurs désagréables et provoquer l'apparition de teintes anormales [16].

I.5.2. mpact des colorants sur la santé humaine

Les colorants peuvent également avoir des effets néfastes sur la santé humaine, en particulier lorsqu'ils sont utilisés dans des produits de consommation courante tels que les aliments, les cosmétiques. Certains colorants peuvent pénétrer dans l'organisme par absorption cutanée, inhalation ou ingestion, ce qui peut provoquer des effets toxiques sur divers organes et systèmes biologiques. En particulier, certains colorants synthétiques sont associés à des risques cancérigènes, notamment le développement de tumeurs au niveau des voies urinaires, en particulier dans la vessie, sous forme bénigne ou maligne [17].

I.6. Législation environnementale

Une législation environnementale est nécessaire pour réglementer et minimiser l'impact des activités industrielles sur l'environnement, y compris les industries du textile et du tannage. En Algérie, la gestion des rejets issus de l'industrie textile dans les milieux aquatiques est encadrée par le règlement n° 06-141. Le tableau I.3 présente les seuils réglementaires à ne pas dépasser pour ces effluents [18].

Tableau I.3: Valeurs des paramètres de rejets d'effluents textiles

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES
Température	°C	30	35
pH	-	6,5 – 8,5	6 – 9
DBO5	mg/l	150	200
DCO	/	250	300
Matière décantable	/	0,4	0,5
Matière non dissoute	/	30	40
Oxydabilité	/	100	120
Permanganate	/	20	25

I. 7. Élimination des effluents textiles

Différents procédés de traitement de l'eau peuvent être utilisés pour purifier l'eau. Ces méthodes peuvent être regroupées en trois catégories principales : chimique, biologique et physique. Dans le cadre de cette recherche, nous étudierons plus en détail les processus physiques, en mettant l'accent sur l'adsorption individuelle et l'adsorption compétitive.

L'adsorption est un processus par lequel les particules solides ou liquides sont piégées ou retenues à la surface d'un matériau adsorbant, comme le charbon actif. L'adsorption individuelle implique l'adsorption de contaminants spécifiques, tandis que l'adsorption compétitive se produit lorsque plusieurs contaminants sont présents et se disputent l'adsorption sur le matériau adsorbant.

I.7.1. Méthodes biologiques

a) Traitement anaérobie

Le traitement biologique anaérobie est une méthode utilisée pour éliminer les colorants azoïques et d'autres colorants solubles dans l'eau, le traitement anaérobie se déroule en l'absence d'oxygène moléculaire libre. Il implique une réaction d'oxydation-réduction avec de l'hydrogène [19].

b) Traitement aérobie

Le traitement aérobie est un processus biologique utilisé pour traiter les eaux usées en présence d'oxygène. Le processus utilise des micro-organismes aérobies pour décomposer la matière organique contenue dans les eaux usées, produisant du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau (H_2O) et de la biomasse.

I.7.2. Traitement chimique

a) Procédés d'oxydation classique

Les procédés d'oxydation classique sont des méthodes de traitement de l'eau qui consistent à utiliser des agents oxydants afin d'éliminer les contaminants. Ces procédés peuvent être utilisés pour décomposer les colorants et d'autres polluants organiques présents dans l'eau [20]. Les principaux agents oxydants sont :

- Ozonation : L'ozone (O_3) est un puissant oxydant qui peut être utilisé pour décomposer les colorants et d'autres polluants organiques présents dans l'eau. L'ozone se décompose rapidement en oxygène, ne laissant aucun sous-produit nocif.
- Chloration : L'ajout de chlore ou de composés chlorés à l'eau pour former des agents oxydants puissants tels que l'hypochlorite de sodium, qui peuvent décomposer les contaminants organiques.
- Traitement à l'oxygène : L'oxygène dissous dans l'eau peut agir comme un oxydant pour décomposer les contaminants organiques. Cela peut être réalisé en ajoutant de l'oxygène pur ou en aérant l'eau pour favoriser la dissolution de l'oxygène atmosphérique.
- Traitement à l'eau oxygénée : L'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) est un autre agent oxydant couramment utilisé pour le traitement de l'eau. Elle se décompose en eau et en oxygène, ne laissant aucun sous-produit nocif.

b) Procédé d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée sont généralement plus efficaces que les procédés d'oxydation classique pour éliminer les polluants organiques de l'eau en raison de la production de radicaux hydroxyles [21]. Les procédés d'oxydation avancée peuvent être subdivisés en quatre groupes [22].

- **Procédés d'oxydation chimique en phase homogène** : Cela inclut l'utilisation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en combinaison avec des ions ferreux (Fe^{2+}) ou de l'ozone (O_3) pour produire des radicaux hydroxyles (OH•) qui oxydent les polluants.
- **Procédés photocatalytiques**. La photocatalyse regroupe deux principaux types de processus : la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène. La photocatalyse homogène, également appelée procéder photo-Fenton, repose sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement. Dans ce processus, la lumière UV est utilisée pour activer un catalyseur, souvent du fer (Fe^{2+}), qui réagit avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour former des radicaux hydroxyles (•OH) hautement réactifs. Ces radicaux sont capables de décomposer les polluants organiques présents dans l'eau en produits moins toxique. La photocatalyse hétérogène pour la dépollution des eaux usées reposent sur l'irradiation UV de matériaux semi-conducteurs en poudre, tels que le dioxyde de titane (TiO_2) ou l'oxyde de fer (Fe_2O_3), dispersés dans l'eau. Lorsque ces matériaux sont exposés à la lumière UV, ils génèrent également des radicaux hydroxyles (•OH) qui peuvent dégrader les polluants organiques [23].
- **Procédés d`oxydations électrochimiques**

  Les procédés électrochimiques sont une catégorie de méthodes avancées utilisées pour traiter les eaux usées et éliminer divers polluants. Ils utilisent des réactions électrochimiques pour décomposer les contaminants.

I.7.3. Procédés physico-chimiques

Les techniques physico-chimiques de traitement de l'eau reposent sur l'association de mécanismes physiques et de réactions chimiques afin de retirer les polluants. Elles sont particulièrement répandues dans le traitement des eaux usées d'origine industrielle. Parmi les méthodes les plus fréquemment mises en œuvre, on retrouve notamment :

- **La coagulation et la floculation** : La coagulation et la floculation chimiques dans le traitement des eaux usées impliquent l'ajout de produits chimiques tels que le sulfate d'aluminium ou le chlorure ferrique à l'eau à traiter. L'ajout des produits chimiques pour modifier l'état physique et neutralisent la charge des particules en suspension et

favorisent leur agrégation pour former des flocs plus gros, qui peuvent ensuite être éliminés par décantation ou filtration [21, 22, 24].

- **Les techniques membranaires :** Les procédés membranaires sont des techniques de séparation qui reposent sur l'utilisation de membranes semi-perméables, permettant d'éliminer les impuretés de l'eau ou de séparer des composants spécifiques d'un mélange. Cette séparation dépend de plusieurs paramètres, tels que la taille, la forme et la structure des molécules, leur polarité, leur solubilité, la présence de co-solutés, ainsi que des caractéristiques propres à la membrane (matériau, configuration), des conditions opératoires, et du risque de colmatage. Les principales méthodes membranaires comprennent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse [23].
- **L'adsorption :** est un processus crucial et polyvalent dans de nombreuses applications industrielles et environnementales, avec une importance particulière dans le traitement et la purification de l'eau.
- **Échange d'ions :** L'échange d'ions est l'un des traitements les plus couramment utilisés au monde pour les eaux usées chargées en métaux lourds. Ce procédé repose sur un échange réciproque d'ions entre une phase solide et une phase liquide, où un matériau insoluble (résine) retire des ions d'une solution électrolytique et libère en retour d'autres ions de même charge en quantités chimiquement équivalentes [25]. Il existe deux types de résines échangeuses d'ions : anioniques et cationiques. Ces résines captent les ions présents dans l'eau brute par exemple, le radium, le baryum et les remplacent par des ions sodium.

I.8. Phénomène d`adsorption

I.8.1. éfinition

L'adsorption est un processus physico-chimique qui se manifeste par une accumulation de substances à l'interface entre deux phases non miscibles, généralement un fluide et un solide. Ce phénomène de surface survient lorsque des molécules présentes dans un liquide ou un gaz (appelées adsorbat) interagissent avec une surface solide (l'adsorbant). Ces interactions entraînent la rétention des molécules à la surface du solide, formant ainsi une couche plus concentrée, désignée sous le nom de phase adsorbée [26]. De nombreux paramètres physico-chimiques influencent le processus d'adsorption, parmi lesquels l'affinité entre le colorant et l'adsorbant, la surface spécifique du matériau utilisé, la granulométrie, la température, le

pH du milieu ainsi que la durée de contact. Grâce à sa grande efficacité et sa flexibilité, l'adsorption est largement utilisée dans divers domaines industriels et environnementaux, notamment pour le traitement et la purification des eaux [27].

I.8.2. Types d`adsorption

L'adsorption est dite chimique ou physique en fonction de la nature des interactions reliant la soluté (l'adsorbat) à la surface du solide (l'adsorbant).

a) Chimisorption (Adsorption Chimique)

Ce type d'adsorption implique la formation de liaisons chimiques fortes. Elle se produit généralement à des températures plus élevées et est souvent irréversible.

b) Adsorption physique

L'adsorption physique est caractérisée par des forces de van der Waals faibles. Elle se produit généralement à basse température et est réversible. La figure I.8 illustre l'adsorption chimique et physique et le tableau I.4 montre les principales différences entre elles.

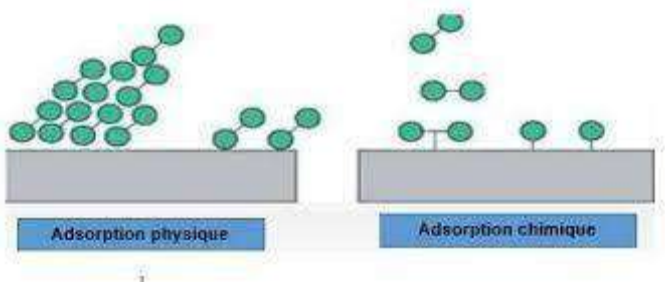


Figure I.8 : Adsorption physique et chimique

Tableau I.4 : Principales différences entre la chimie-sorption et la physisorption [3, 28]

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Nature de l`adsorption	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Rapide	Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 40 kJ/mole	Chaleur de chimisorption, 80-240 kJ/mol
Température	Favorisée par un abaissement de la température	L'absorption se produit à des températures élevées
Désorption	Facile	Difficile

I.8.3. escription du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se déroule en quatre étapes essentielles. Le soluté traverse plusieurs phases avant d'être adsorbé. La figure I.9 illustre les différentes étapes du processus d'adsorption

1- **La diffusion externe** : Les molécules de soluté migrent depuis la phase liquide environnante vers la zone adjacente à la surface de l'adsorbant.

2- **La diffusion interne :** Le soluté diffuse à travers le film liquide entourant les particules pour atteindre la surface de l'adsorbant**.**

3- **Diffusion de surface :** Une fois parvenu à la surface de l'adsorbant, l'adsorbat migre à l'intérieur de la particule, en se déplaçant dans les pores sous l'influence du gradient de concentration, ce qui constitue la troisième étape du processus d'adsorption. (Étape lente)

4- **Adsorption dans un micropore** : c'est la 4eme étape d'adsorption (Figure I.9).

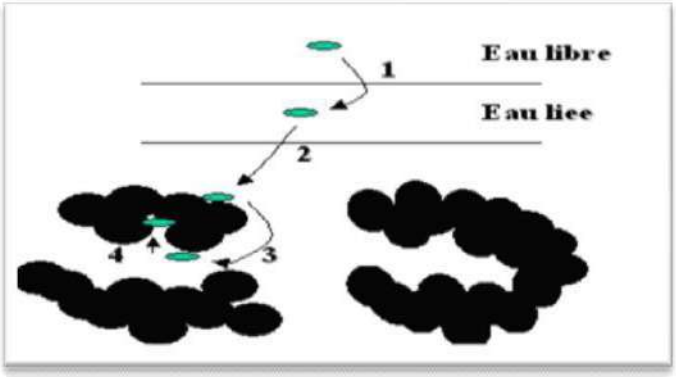


Figure I.9 : Etapes de phénomène d'adsorption.

I.8.4. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Les facteurs qui affectent l'adsorption d'un composé son [29] :

a) **Nature de l'adsorbant** : La surface spécifique, la porosité et la structure chimique de l'adsorbant jouent un rôle déterminant dans le processus d'adsorption. Une surface plus étendue offre davantage de sites actifs, ce qui permet de capter une plus grande quantité de soluté. Par ailleurs, la porosité influence fortement la répartition et l'adhérence des molécules, notamment les pigments, contribuant ainsi à une meilleure efficacité et performance du procédé [30].

b) **Nature de l'adsorbat** : La taille moléculaire, la polarité et la concentration du soluté ont un impact direct sur l'efficacité du processus d'adsorption. Les molécules plus petites peuvent pénétrer plus facilement dans les pores de l'adsorbant, ce qui permet d'atteindre un plus grand nombre de sites d'adsorption. En revanche, les molécules plus grosses peuvent être exclues des pores plus petits, ce qui réduit l'efficacité de l'adsorption, la polarité des molécules peut également affecter leur solubilité dans le solvant, influençant indirectement l'adsorption.

c) **Température** : L'adsorption physique tend généralement à diminuer avec l'élévation de la température, tandis que l'adsorption chimique peut, au contraire, s'intensifier

d) **pH** : Le pH est un facteur crucial dans l'évaluation des propriétés d'adsorption d'un adsorbant, car il influence directement la quantité de polluant adsorbée. En effet, le pH influence la charge électrique à la surface de l'adsorbant, ce qui peut modifier les interactions électrostatiques entre ce dernier et les polluants, favorisant ou empêchant leur adsorption. Le pH affecte également l'état ionique (degré d'ionisation) de l'adsorbat, modifiant ainsi sa capacité à se fixer sur l'adsorbant [31]. En ajustant le pH, on peut optimiser les conditions d'adsorption pour améliorer l'efficacité du processus.

I.8. 5. Applications de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans de nombreux domaines. Voici quelques-unes de ses principales applications :

- ✓ Traitement de l'eau et des eaux usées
- ✓ Purification de l'air

- ✓ Pharmacie et médecine
- ✓ Industrie chimique et pétrolière
- ✓ Alimentation et boissons
- ✓ Énergie et environnement
- ✓ Technologies avancées

I.8. 6. Efficacité de l'adsorption

L'efficacité de l'adsorption est évaluée en calculant la quantité de contaminant adsorbé (Qt ou Qe) et le pourcentage de décontamination (R%). Ces mesures permettent d'évaluer la capacité de l'adsorbant à éliminer les contaminants de la phase liquide**.**

La quantité adsorbée par l'adsorbant à un instant donné, notée Q_t (en mg/g), est calculée à par l'équation I.1 :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \qquad (I.1)$$

C_0 (mg/L) représente la concentration initiale du polluant, C_t (mg/L) indique la concentration du polluant à l'instant t, V (L) est le volume de la solution, m (g) est la masse de l'adsorbant utilisée.

La quantité de polluant fixée sur l'adsorbant à l'état d'équilibre, notée Q_e (exprimée en mg/g), peut être déterminée à l'aide de l'équation I.2**:**

$$\text{[illegible]} = \frac{(\text{[illegible]} - \text{[illegible]})}{\text{[illegible]}} * V (I.2)$$

C_e (mg/L) est la concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre.

Le taux de décontamination correspond à l'efficacité avec laquelle les polluants sont absorbés. Il est calculé à l'aide de l'équation I.3 :

$$\text{[illegible]}\% = \frac{(\text{[illegible]} - \text{[illegible]})}{\text{[illegible]}} * 100 \qquad (I.3)$$

I.8.7. sothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption expriment le lien entre la quantité de soluté retenue par un adsorbant et sa concentration dans la solution environnante, le tout à une température constante. Elles sont essentielles pour comprendre et modéliser les processus d'adsorption**.** Généralement on trouve quatre types d'isothermes par classification de Giles C, L, H et S (Figure I.10) [32].

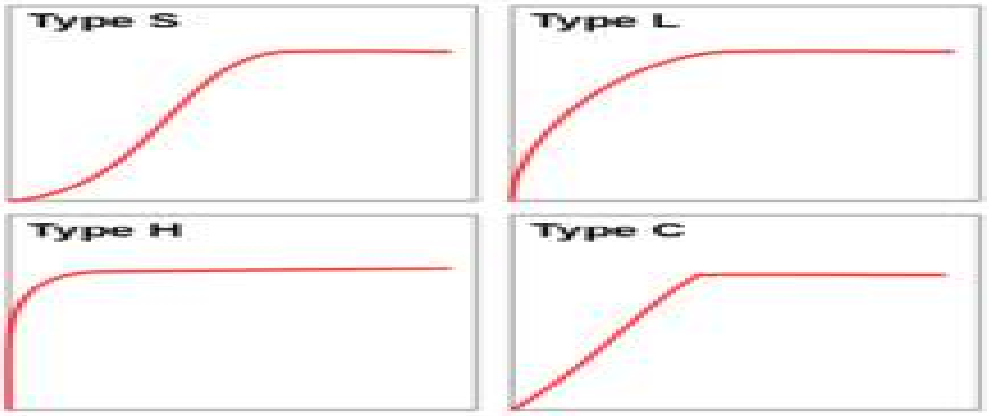


Figure I.10 : Classification des isothermes d'adsorption

I.8.7.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption repose sur l'utilisation de modèles mathématiques. Parmi les plus utilisés figurent les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Chacun de ces modèles repose sur des hypothèses spécifiques et propose des paramètres caractéristiques permettant d'analyser les mécanismes d'adsorption, ainsi que d'estimer la capacité et l'efficacité des matériaux adsorbants.

a) Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 pour décrire l'adsorption. Elle repose sur plusieurs hypothèses clés [33] :

1- La surface de l'adsorbant est composée d'un réseau bidimensionnel homogène de sites d'adsorption identiques.
2- La probabilité d'adsorption sur un site ou de désorption d'un site est indépendante du nombre de molécules voisines.
3- L'énergie d'activation pour la désorption est égale à la chaleur d'adsorption.
4- La phase vapeur suit la loi des gaz idéaux.
5- Chaque site d'adsorption peut adsorber uniquement une seule molécule d'adsorbat à la fois.

L'équation de Langmuir à l'équilibre est exprimée par la relation I.4 :

$$\square\square = \square\square \frac{\square 1\ \square\square}{1+\square\square\ \square\square} \qquad \text{(I.4)}$$

Le modèle de Langmuir peut être linéarisé sous la forme présenté par l'équation I.5 [34].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{(q_m K_L)} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{(I.5)}$$

q_e : Quantité de polluants adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

Ce : Concentration d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

K_L: Constante de Langmuir qui est relative à l'affinité des sites d'adsorption (L/mg).

Le paramètre d'équilibre adimensionnel RL est un caractère de Langmuir défini par l'équation I.6 [35] :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad \text{(I.6)}$$

b) Modèle de Freundlich

L'adsorption non idéale sur des surfaces hétérogènes est souvent décrite par l'isotherme d'adsorption de Freundlich. Ce modèle suppose qu'il existe de nombreux types de sites disponibles agissant simultanément, chacun ayant une énergie d'adsorption libre différente [36, 37].

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation I.7 et sa forme linéaire est décrite par l'équation 1.8 [38].

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{(I.7)}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{(I.8)}$$

q_e : La capacité d'adsorption (mg/g).

Ce : Concentration à l'équilibre en (mg/L).

K_F : Constante tenant compte la capacité d'adsorption.

1/n : Constante tenant compte l'intensité d'adsorption.

c) Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin repose sur l'hypothèse que l'énergie des sites d'adsorption est répartie de manière uniforme et illimitée sur la surface de l'adsorbant. Cette distribution d'énergie implique que chaque site d'adsorption peut avoir une énergie minimale ou maximale illimitée, ce qui est caractéristique des surfaces hétérogènes [39, 40]. Ce modèle considère que l'énergie d'adsorption diminue progressivement à mesure que les sites

disponibles sur la surface de l'adsorbant se remplissent. Il est souvent exprimé par l'équation I.9.

$$q_e = B\ln_t + \ln_e \quad \text{(I.9)}$$

q_e : est la quantité d'adsorbant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.

B : est la constante de Temkin liée à l'énergie d'adsorption moyenne.

K : est la constante liée à la chaleur de l'adsorption.

C : est la concentration de l'adsorbant dans la phase liquide ou gazeuse**.**

d) Modèle de Dubinin–Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est souvent utilisé pour évaluer les propriétés de porosité spécifiques ainsi que l'énergie libre apparente associée au processus [35]. L'isotherme d'adsorption de Dubinin-Radushkevich (D-R) est représentée par l'équation I.10:

$$q_e = q_m \cdot exp(-\beta \cdot \varepsilon) \quad \text{(I.10)}$$

β : ($mol^2/kJ2$) est une constante liée à la variation moyenne de l'énergie libre.

ε^2 : est le potentiel de Polanyi et peut être déterminé par l'équation I.11.

$$\varepsilon = RT\ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad \text{(I.11)}$$

R : (8,314 J/mol/K) est la constante des gaz parfait.

T : Température en (K).

L'Energie libre (kJ/mol) calculée par l`équation I.12:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{(I.12)}$$

I.8.8. Cinétique d`adsorption

La cinétique d'adsorption permet d'analyser la rapidité avec laquelle les molécules de contaminants se fixent à la surface de l'adsorbant. Elle joue un rôle clé dans la compréhension des mécanismes en jeu et dans l'optimisation du procédé pour des applications concrètes. Les modèles les plus fréquemment appliqués sont ceux du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

I.8.8.1. Modélisation de la cinétique

Les modèles cinétiques d'adsorption ont pour objectif principal d'analyser la relation entre la quantité adsorbée et le temps au cours du processus. Ils tiennent compte du transfert de masse et de la vitesse de diffusion des molécules, ce qui permet non seulement d'évaluer la

rapidité de l'adsorption, mais aussi d'apporter des indications sur les mécanismes impliqués [41].

Les principaux modèles utilisés dans la recherche sur la cinétique d'adsorption sont les suivants :

a) Modèle cinétique de pseudo premier ordre

Lagergren a proposé ce modèle cinétique selon lequel la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites vacants. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est dérivé du modèle de Lagergren et est souvent représentée par l'équation I.13 [41].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (I.13)$$

Avec k_1: constante de vitesse (min^{-1}); Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g); Q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

b) Modèle de pseudo seconde ordre

Ce modèle décrit la cinétique d'adsorption en distinguant deux étapes : une phase initiale rapide correspondant à l'adsorption sur des sites à haute énergie, suivie d'une phase plus lente liée à l'occupation de sites moins énergétiques. Le modèle du pseudo-second ordre part du principe que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré du nombre de sites encore disponibles. Il est souvent représenté par l'équation I.14 [42] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (I.14)$$

Q_t: Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ; Q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ; K_2: Constante de vitesse de second ordre (min^{-1}).

c) Modèle de diffusion intra-particulaire

Weber et Morris ont proposé le modèle de diffusion intra-particulaire, utilisé pour décrire un processus d'adsorption dans lequel la diffusion du soluté à l'intérieur des pores des particules adsorbants constitue le facteur limitant. Ce modèle nous permet de comprendre comment la diffusion intra-particulaire affecte le taux global d'adsorption.

L'équation du modèle de diffusion intra-particulaire est souvent exprimée par l'équation I.15 [43].

$$□_t = □_{□i□}\, t^{1/2} + □ \quad \text{(I.15)}$$

K_{dif} : Constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire en ($mg/g.min^{1/2}$) et C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

I.9. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique de l'adsorption fournit des informations essentielles sur la spontanéité du processus, l'affinité de l'adsorbant ainsi que sur les changements énergétiques impliqués, notamment l'enthalpie (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG). L'équation I.16 [44]. Est généralement utilisée, pour déterminer ces paramètres

$$□□□ = \frac{\Delta□}{—} - \frac{\Delta H}{—} \quad \text{(I.16)}$$

□ □□

R (8,314 J/mol.K) est la constante des gaz idéaux, T(K) est la température et k est le coefficient de distribution de l'adsorbat déterminé par l`équation I.17 [45].

$$□ = \frac{□_□}{□_e} \quad \text{(I.17)}$$

Cs :la quantité adsorbée par L`adsorbant et $C_e$ est la concentration de l`adsorbat à l'équilibre.

a) Enthalpie d'adsorption

L'enthalpie d'adsorption (ΔH) représente la chaleur libérée ou absorbée lors de l'adsorption. L`enthalpie donne des informations sur le type d'adsorption, qui peut être physique ou chimique [43]. ΔH négatif indique une adsorption exothermique (libération de chaleur), tandis qu'un ΔH positif indique une adsorption endothermique (absorption de chaleur) [46]. La valeur de ΔH est déterminée par l'équation I.18.

$$\Delta□ = -□ \times □e□te \quad \text{(I.18)}$$

b) Entropie d'adsorption

L'entropie d'adsorption (ΔS) est un paramètre thermodynamique introduite en 1865 par Rudolf Clausius. Il donne des informations sur le mécanisme d`adsorption et mesure le changement de turbulence des molécules d'adsorbant lorsqu'elles passent de la phase liquide ou gazeuse à la surface de l'adsorbant. Les valeurs positive de ΔS suggère une augmentation du désordre et augmente la mobilité des molécules présentes sur la surface de l'adsorbant [47]. Les valeurs négatives de ΔS indique une diminution du désordre, expliquée par le fait que la molécule adsorbée perd un degré de liberté de translation [48], ce qui rend les molécules d`adsorbat plus disposées à la surface d`adsorbant. ΔS relier avec la constante de vitesse.

$$\Delta\square = \square \times i\square te\square ce\square te \quad \text{(I.19)}$$

c) Énergie libre

L'énergie libre (ΔG) ou l`énergie de Gibbs est le troisième principe de la thermodynamique et aussi un indicateur de la spontanéité de processus d`adsorption. La valeur négative de (ΔG) montre que l`adsorption est spontanée tandis qu'une valeur positive de (ΔG) indique une adsorption non spontanée. L`énergie libre est calculée par l`équation I.20 [49].

$$\Delta G = -RT\ln K \qquad \text{(I.20)}$$

K est la constante à l'équilibre.

I.10. Régénération

La régénération est un processus très important dans les applications d'adsorption. L'objectif de ce processus est de restaurer la capacité de l'absorbant à adsorber les particules contaminées après que les sites de l'absorbant ont été saturés. La régénération prolonge la durée de vie de l'absorbant de manière à ce qu'il puisse être réutilisé, plutôt que de devenir un déchet, et garantit que l'absorbant est utilisé de manière efficace et durable. Il existe plusieurs méthodes de régénération, qui se répartissent en deux catégories : Les méthodes de dégradation et les méthodes d'adsorption (Figure I. 11). Les méthodes de régénération par adsorption comprennent celles qui utilisent l'énergie thermique (vapeur et micro-ondes gaz inerte…) ou non thermique (solvants et eau, fluides supercritiques…) [50].

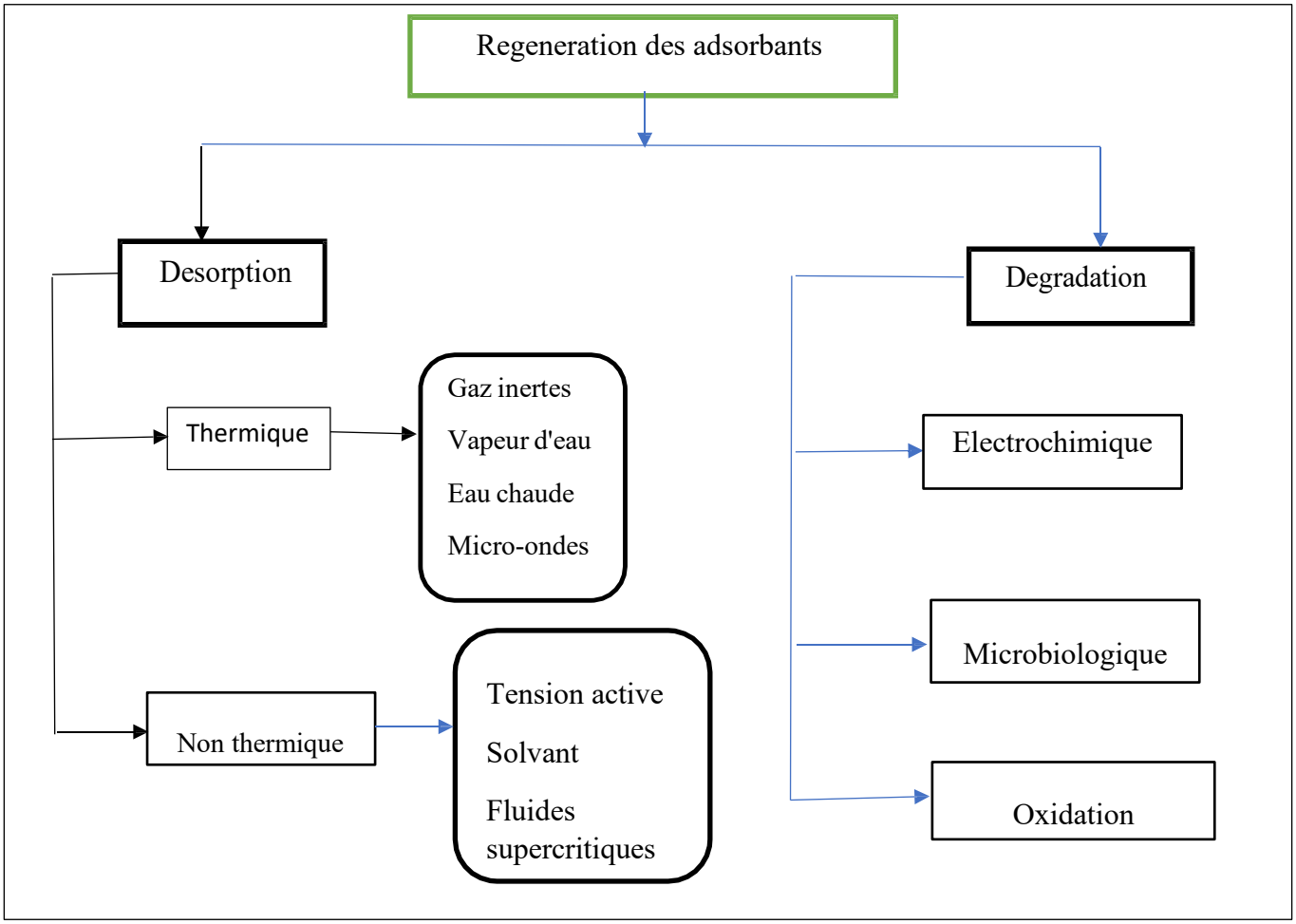


Figure I.11 : Différentes vois de régénération

I.10.1. Régénération par désorption

I.10.1.1. Définition de désorption

La désorption est le contraire de l`adsorption. Alors que l'adsorption implique la fixation de molécules sur une surface, la désorption implique leur libération (Figure I.12).

La désorption est un phénomène crucial dans de nombreux processus industriels et scientifiques, permettant la récupération et l'analyse de matériaux adsorbés sur différentes surfaces. Elle est utilisée pour régénérer les adsorbants en les libérant, ce qui permet de les réutiliser.

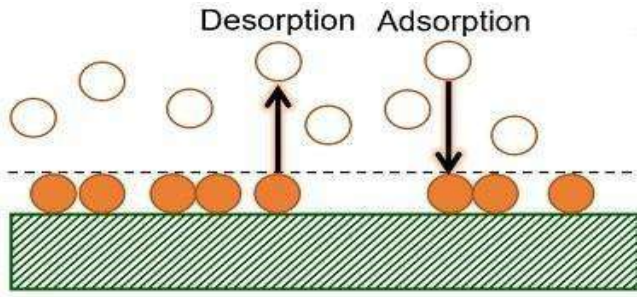


Figure I.12: Phénomène de la désorption.

I.10.2. Régénération thermique

La régénération thermique est une méthode couramment utilisée pour restaurer l'efficacité d'un absorbant après saturation. Ce procédé repose sur l'application de chaleur pour détacher les molécules adsorbées de la surface de l'adsorbant, généralement à des températures avoisinant les 105 °C. La température de régénération varie selon les propriétés spécifiques de l'adsorbant et du composé adsorbé ; à ces températures, les composés de l'adsorbat s'évaporent ou se décomposent en quittant la surface de l'adsorbant.

Ce processus consomme beaucoup d'énergie et nécessite un équipement de chauffage spécial. La régénération thermique peut générer des émissions de gaz potentiellement nocives qui doivent être traitées, et n'est donc pas une méthode respectueuse de l'environnement.

L'exposition répétée à des températures élevées dégrade l'adsorbant, ce qui réduit son efficacité à long terme [41, 52].

I.10.3. Régénération non thermique

La régénération non thermique est une méthode efficace permettant de restaurer la capacité d'adsorption des matériaux sans apport énergétique élevé. Elle repose principalement sur la désorption par solvant et l'extraction par fluides supercritiques, qui assurent l'élimination des polluants adsorbés tout en préservant la structure poreuse de l'adsorbant. Cette approche se distingue par sa simplicité, son faible coût énergétique et la possibilité de réutiliser l'adsorbant pour plusieurs cycles d'adsorption.

La régénération des adsorbants par des fluides supercritiques peut être réalisée par utilisation d'un fluide à l'état supercritique, principalement le dioxyde de carbone sous pression et à température proche de l'ambiante. Une fois le composé dissous dans le dioxyde de carbone supercritique, l'extrait pur peut être facilement récupéré par simple dépressurisation. Ce processus fait revenir le dioxyde de carbone à l'état gazeux, permettant ainsi de séparer

l'extrait, qui est récupéré sous forme solide ou liquide. En théorie, tout solide poreux peut être traité par cette méthode. Cela inclut divers matériaux utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, et environnementales, offrant une méthode efficace et respectueuse de l'environnement [50].

I.10.4. Régénération électrochimique

En utilisant des réactions électrochimiques pour décomposer ou transformer les contaminants adsorbés à l`aide d`une électrolyte telle que le NaCl pour transporter les électrons. Ce processus se fait dans un régénérateur électrochimique. Elle comprend deux électrodes en fil de platine. L'adsorbant contaminé est placé dans un réacteur électrochimique et applique un potentielle électrique aux électrodes immergées dans la solution électrochimique, cela provoque des réactions électrochimiques à la surface de l'adsorbant [53]**.** Plusieurs chercheurs utilisent cette méthode pour régénérer des adsorbants [54, 55].

I.10.5. Régénération biologique

La régénération microbiologique est une technique durable basée sur l`utilisation des micro-organisme capables de dégrader les contaminants présents sur la surface d`adsorbant [56]. La régénération microbiologique est affectée par plusieurs facteurs notamment : les caractéristiques physico-chimiques de l`adsorbant et l`adsorbat, la biodégradabilité des contaminants, la force d`interaction entre le contaminant et l`adsorbant et l'énergie de Gibbs [57]. La régénération microbiologique peut être moins coûteuse, car elle ne nécessite pas d'équipement sophistiqué ni de réactifs chimiques onéreux.

I.10.6. Régénération chimique

La régénération chimique permet de décomposer ou d'éliminer un large éventail de contaminants et de restaurer la capacité d'adsorption des matériaux. Cette régénération implique souvent une oxydation, utilisant l'oxygène de l'air à des pressions et températures modérées (entre 100°C et 250°C). Alternativement, des oxydants puissants tels que l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène peuvent être utilisés à des conditions ambiantes. Dans certains cas, la présence d'un catalyseur métallique, qui peut être supporté ou non sur le carbone, est utilisé pour accélérer la réaction d'oxydation et améliorer l'efficacité de la régénération [58].

I.11. Généralité sur les adsorbants et les bioadsorbant

Les adsorbants sont des matériaux capables de capter des molécules ou des ions issus d'une phase fluide (liquide ou gazeuse) à leur surface, par le biais d'interactions physiques, comme les forces de van der Waals, ou par des liaisons chimiques. Ce processus est appelé adsorption et diffère de la désorption, où les molécules pénètrent dans le matériau. Il existe plusieurs type d`adsorbants, les adsorbants synthétiques et les adsorbants naturels.

- ✓ **Zéolithes :** Les zéolithes appartiennent à la famille des minéraux et sont plus précisément classées comme des aluminosilicates avec une structure cristalline particulière. L'aluminium, le silicium et l'oxygène sont leurs trois principaux composants. La disposition de ces composants dans les configurations tétraédriques SiO_4 et AlO_4 conduit à la formation de différents types de zéolithes [59]. Elles sont utilisées pour l'adsorption des ions métalliques, la séparation des gaz et la conversion catalytique.
- ✓ **Gel de silice :** Le gel de silice, souvent appelé gel de silice ou gel de silicone, est un matériau de dioxyde de silicium amorphe obtenu par précipitation de la silice sous forme d'hydrogel à l'aide d'acide (chlorhydrique ou sulfurique). Sa composition chimique est la suivante (SiO_2 -H_2O) Le gel de silice est un matériau amorphe doté d'une structure de pores microscopiques qui lui confère une grande surface spécifique.
- ✓ **Les argiles :** L'argile a été le premier matériau absorbant utilisé par l'homme. Il s'agit d'un matériau naturel composé principalement de minéraux phyllosilicates dont la taille des particules est très fine. Parmi les minéraux argileux les plus répandus, on retrouve la kaolinite, la montmorillonite, l'illite et la smectite. L'argile est utilisée dans une variété d'applications industrielles, environnementales et médicales.
- ✓ **Charbon actif** : Parmi les diverses structures allotropiques du carbone, seules deux présentent une organisation cristalline : le diamant et le graphite. Le charbon actif est une forme de carbone qui a été traitée pour augmenter sa surface spécifique et sa capacité d'absorption. Il est activé par des procédés physiques ou chimiques pour développer sa structure poreuse, augmentant ainsi sa capacité à piéger et à retenir les molécules polluantes présentes dans les gaz ou les liquides. Le charbon actif est largement employé dans les systèmes de filtration de l'eau et de l'air, ainsi que dans plusieurs procédés industriels, pour ses capacités à purifier, décolorer, éliminer les odeurs et isoler certains composants de mélanges complexes.

I.11.1. Bioadsorbant

Les biosorbants sont des substances d'origine biologique capables de capter les métaux lourds, les colorants et divers polluants présents dans des solutions aqueuses. Ils sont peu coûteux ou sans valeur commerciale et peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux. Ils sont considérés comme une alternative écologique et économique aux adsorbants traditionnels. Les biosorbants peuvent provenir de différentes sources biologiques [60], telles que :

- **Les micro-organismes**, incluant les bactéries, les algues et les champignons.
- **Les résidus agricoles**, comme les coques de noix, la paille (de riz, de blé et d'autres céréales), ou encore les écorces de fruits.
- **Les déchets biologiques industriels**, tels que la bagasse de canne à sucre ou le marc de café.
- **Les biomasses végétales**, notamment la sciure de bois et les fibres naturelles comme le jute.

Ces biosorbants représentent une alternative durable et économique pour le traitement des eaux usées et la dépollution, offrant une solution écologique pour la gestion des contaminants. Plusieurs chercheurs ont utilisé les sources de biosorbants mentionnées ci-dessus : adsorption du méthylorange sur les noyaux de mangue [61], adsorption de BM par Pierres algériennes Dati [62], élimination du cadmium par les algues [63], élimination de chrome par les Coques de noix Balanite [64].

I.11.2. Critères de choix d'un adsorbant [65]

a) Capacité d'adsorption

Capacité d'adsorption élevée : L'adsorbant doit avoir une grande capacité à adsorber les polluants cibles, ce qui est généralement mesuré en milligrammes de polluant par gramme d'adsorbant (mg/g).

b) Surface spécifique et porosité

Surface spécifique élevée : la surface spécifique plus grande permet plus de sites d'adsorption (mesurée en m^2/g). Porosité adaptée : La taille des pores doit être appropriée pour permettre l'accès facile des polluants aux sites d'adsorption.

c) Effet environnementale

Impact sur l'environnement : L'absorbant doit être sans danger pour l'environnement, ne doit pas libérer de substances nocives dans l'environnement et doit provenir de sources durables dans la mesure du possible.

d) Régénération

L'adsorbant doit être renouvelable et réutilisable plusieurs fois sans perte significative de capacite d'adsorption.

e) Cinétique d'adsorption

Temps d'adsorption rapide : Il est souhaitable que le temps de contact soit court afin que l'adsorbant atteigne rapidement l'équilibre avec le contaminant, ce qui améliore l'efficacité globale du processus.

d) Coût de fabrication

Le coût de fabrication constitue un facteur déterminant dans l'évaluation économique, englobant les dépenses liées à la production, au traitement ainsi qu'à la régénération de l'adsorbant. Un faible coût garantit la rentabilité économique et la viabilité de l'adsorbant à long terme.

I.12.Valorisation des déchets animales

Dans notre étude, nous nous concentrerons sur la valorisation et le recyclage des os de poulet, qui sont consommés en grande quantité, afin de les utiliser pour traiter les eaux chargées de polluants. L'objectif principal consiste à valoriser ces déchets organiques en une ressource efficace pour le traitement de l'eau. Avec la hausse de la consommation de poulet dans de nombreux pays, la quantité de résidus organiques issus des os de poulet connaît également une augmentation significative. Donc l'accumulation de ces déchets peut entraîner des problèmes environnementaux s'ils ne sont pas correctement gérés. L'objectif est d'utiliser les os de poulet, normalement considérés comme des déchets, comme un matériau efficace et peu coûteux pour traiter l'eau contaminée. Cette étude vise à améliorer l'environnement et l'économie en convertissant les déchets de poulet en une ressource précieuse pour le traitement de l'eau. Cette approche peut fournir une solution innovante et durable à la pollution de l'eau, tout en promouvant une gestion efficace des déchets organiques, et peut constituer une alternative peu coûteuse aux adsorbants conventionnels. Les déchets d'os de poulet peuvent être recyclés de différentes manières [66] :

1) Production de collagène et de gélatine : Les os de poulet peuvent être traités pour extraire le collagène qui peut être utilisé dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. La gélatine peut également être extraite pour un usage similaire.
2) Production de phosphate : Les os de poulet contiennent du phosphate de calcium, qui peut être extrait et utilisé.

3) Production de farine d'os : Utilisée comme complément alimentaire pour les animaux suite à sa teneur élevée en calcium et en phosphore.
4) Production de biomasse et de charbon actif : destinés à de multiples usages, en particulier dans les domaines de la purification de l'eau et de l'air.
5) Production d'huile grasse : La graisse contenue dans les os de poulet peut être extraite et utilisée dans diverses applications industrielles.
6) Production de biodiesel : La graisse des os de poulet peut également être transformée en biodiesel.

I.12.1. Définition d`os

Les os de poulet sont des structures dures et denses composées principalement de tissu osseux. Ils forment la charpente qui soutient le corps du poulet, protègent les organes internes, permettent les mouvements grâce aux muscles et stockent les minéraux essentiels. Les os sont des structures très résistantes et fortement minéralisées qui forment le squelette des vertébrés. Sans le squelette, un homme ou un animal ne pourrait pas se déplacer, marcher, porter des objets ou même mâcher de la nourriture [67].

I.12.2. Composition de l`os

Les os sont des structures complexes composées de plusieurs éléments clés (figure I.13)

- **Tissu osseux** : le tissu osseux est le principal composant de l'os. Il se compose de cellules osseuses (ostéocytes, ostéoblastes, et ostéoclastes) et de la matrice extracellulaire, constituée d'un composant organique et d'un composant minéral [67].

- **Matrice extracellulaire** : La fraction organique est constituée à 90 % de collagène, principalement de type I, et à 10 % de protéines non collagéniques telles que la sialoprotéine osseuse (BSP), l'ostéocalcine (OSC), l'ostéopontine (OSP), l'ostéonectine (ONN) et la fibronectine (FN) [68]. La matrice inorganique de l'os est principalement composée de cristaux d'hydroxyapatite (phosphate de calcium), qui lui confèrent rigidité et résistance mécanique. Étant l'élément central de notre étude, l'hydroxyapatite sera examinée plus en détail dans les sections suivantes.

- **Cellules osseuses :** Le tissu osseux comprend trois types cellulaires fondamentaux impliqués dans sa formation et son renouvellement : les ostéoblastes, les ostéocytes et les ostéoclastes. Les ostéoblastes, bien qu'enfermés dans la matrice osseuse, restent connectés entre eux grâce à de fins prolongements qui assurent leur communication. Les ostéoblastes sont responsables de la formation du tissu osseux, tandis que les ostéocytes sont impliqués dans la résorption osseuse et à la régulation du calcium dans le sang [69].
- **Périoste.** Le périoste est un tissu fibreux et cellulaire qui recouvre la surface externe de la plupart des os. Il sert de zone de transition entre l'os cortical et sa couverture par les tissus mous et les muscles [70], et joue un rôle important dans la croissance et la réparation des os.
- **La moelle osseuse.** La moelle osseuse est une substance qui se trouve à l'intérieur des os. La moelle osseuse rouge est responsable de la production des cellules sanguines (hématopoïèse) et la moelle osseuse jaune est principalement constituée de tissu adipeux et sert de réserve d'énergie.

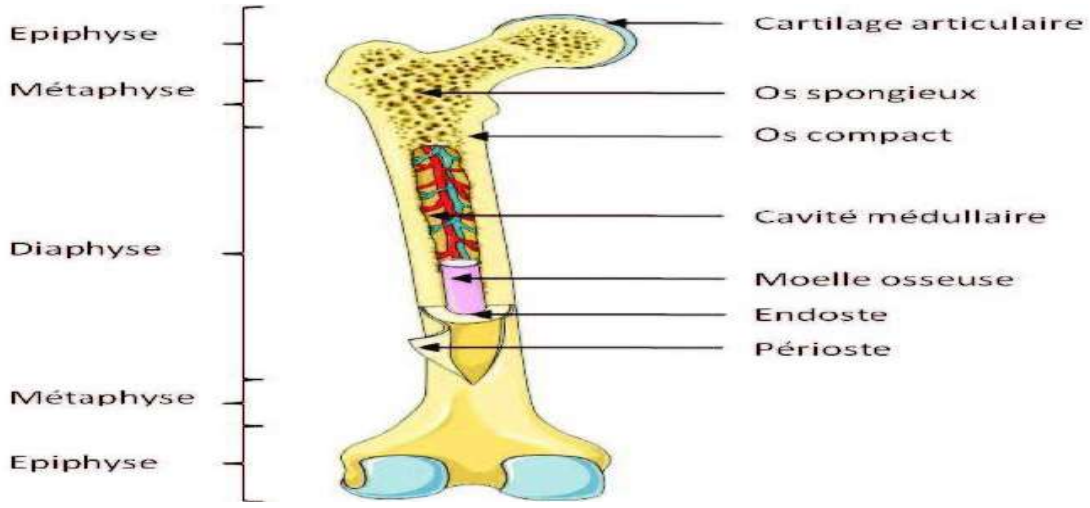


Figure I.13 *:* Structure de l`os long [71]

I.12.3. Hydroxyapatites

L'hydroxyapatite (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, est un matériau inorganique essentiel en biologie et en chimie. Les apatites biologiques, composants inorganiques des os, de l'émail dentaire et de la dentine, contiennent diverses impuretés (comme Mg^{2+}, Na^{+}, CO_3^{2-}, et Cl^{-}) et présentent des compositions et morphologies variables. En raison de ces variations, elles sont appelées apatites déficientes en calcium ou apatites non stœchiométriques [72].

L'hydroxyapatite naturelle est considérée comme biocompatible, c'est-à-dire qu'elle est compatible avec les tissus biologiques et ne provoque pas de réaction immunitaire. La composition et les propriétés de l'hydroxyapatite naturelle peuvent varier en fonction de la source et nécessitent un traitement pour éliminer les impuretés et les agents pathogènes lorsqu'elle est extraite de sources naturelles. L'hydroxyapatite naturelle, principalement extraite des os et des dents, possède des propriétés spécifiques qui la rendent particulièrement utile dans une variété d'applications biomédicales et environnementales.
L'hydroxyapatite peut être synthétisée par un certain nombre de méthodes, notamment la précipitation chimique, le gel solide et les techniques hydrothermales. La synthèse contrôlée produit des particules de taille et de morphologie spécifiques.
Les propriétés de l'hydroxyapatite peuvent être modifiées par l'introduction de différents ions (Mg^{22+}, Na^{2+}, CO_3^{2-}, Cl^-) pour imiter l'apatite biologique. Ces modifications affectent la solubilité, la bio activité et la réactivité chimique du matériau.

I.12.3.1. Structure d` hydroxyapatite

L'hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ appartient à une grande famille de composés isomorphes à structure cristalline hexagonale. Les paramètres cristallographiques typiques de l'hydroxyapatite sont les suivants [73]: Le groupe spatial est P63/m, avec des paramètres de cellule unitaire a = 9,418 Å et c = 6,881 Å, et un angle β = 120°.
L'hydroxyapatite possède une structure cristalline complexe (figure I.14), dans laquelle les groupes phosphate (PO_4^{3-}) s'organisent de manière à créer deux types de canaux parallèles à l'axe c de la maille hexagonale. Le premier type de tunnel correspond à l'axe triple de symétrie de rotation de la structure et est occupé par des ions calcium étiquetés Ca(I). Chaque ion Ca(I) est coordonné par neuf atomes d'oxygène des groupes phosphates voisins, formant une coordination polyédrique stable.
Le deuxième type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe hélicoïdal de la symétrie de rotation hexagonale avec la translation du réseau, est défini par des atomes d'oxygène et d'autres ions calcium étiquetés Ca(II). Les ions Ca(II) sont coordonnés par sept atomes d'oxygène, formant des polyèdres irréguliers. Ces tunnels sont essentiels pour la stabilité de la structure, permettant une organisation tridimensionnelle complexe et robuste [74].

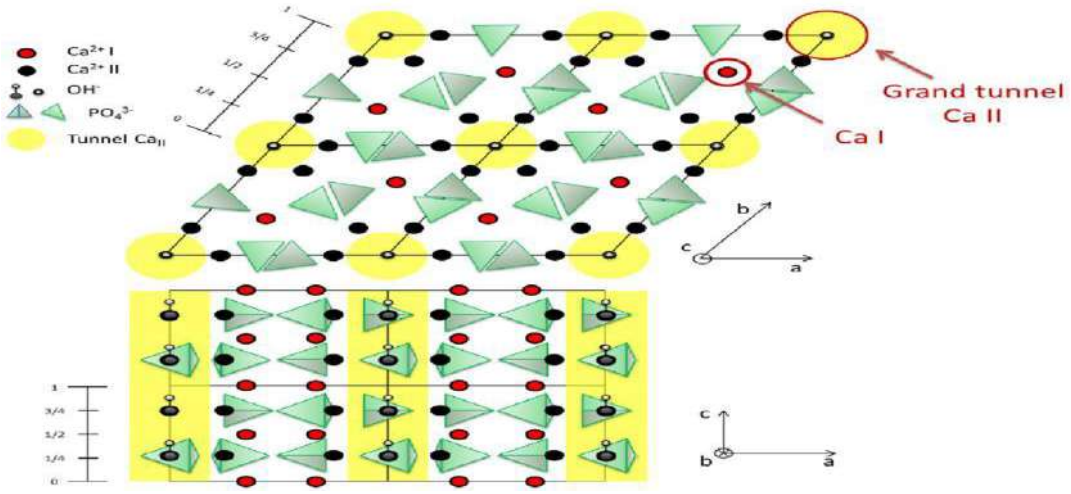


Figure I.14 : Représentation schématique de la structure de HA [74]

I.12.3.2. Source d`hydroxyapatite

L'hydroxyapatite se trouve dans diverses sources naturelles, notamment les os, les dents, les sédiments marins et les roches phosphatées. Elle est également synthétisée. Il existe deux origines principales de l`hydroxyapatite dans les sources naturelles : l'origine biologique et l'origine géologique I.15.

L'hydroxyapatite d'origine naturelle est généralement obtenue à partir de matières biologiques ou de déchets. Parmi ces sources figurent les os de mammifères (comme ceux des bovins, des chevaux ou des chameaux), les sources marines ou aquatiques (tels que les arêtes et coquilles de poissons), ainsi que les coquilles provenant de mollusques ou d'œufs (comme celles des huîtres, des escargots ou des œufs de volaille) [75]. Les tissus osseux et les dents des vertébrés constituent la principale source naturelle d'hydroxyapatite, représentant environ 60 à 70 % du poids sec des os et 90 % de l'émail des dents.

Quant aux origines géologiques, certaines roches sédimentaires peuvent subir des processus géologiques de métamorphisme qui convertissent le phosphate en hydroxyapatite dans des conditions environnementales appropriées, notamment en ce qui concerne la chimie de l'eau, le pH et la température. Outre les sources naturelles, l'hydroxyapatite est également synthétisée par des réactions chimiques contrôlées à l'aide de diverses méthodes.

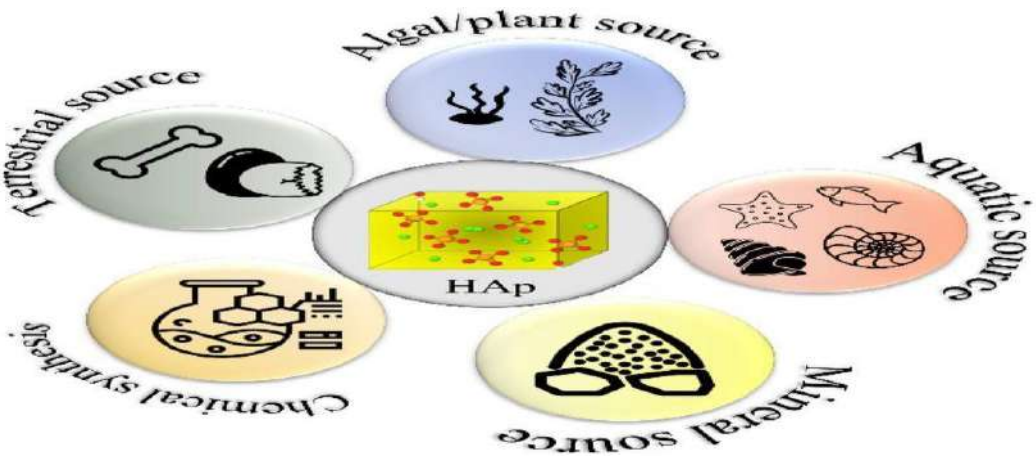


Figure I.15 : Déférentes sources de l`hydroxyapatite [76]

I.12.3.3. Propriétés physico-chimiques de l`hydroxyapatite

L'hydroxyapatite possède plusieurs propriétés physico-chimiques et biologique.

Propriétés physiques : L'hydroxyapatite a une structure cristalline hexagonale généralement se présente sous forme de poudre fine blanche ou de cristaux, la densité théorique est égale 3.16 g/cm³. Il est insoluble dans l'eau, mais peut se dissoudre dans des solutions acides.

Propriétés thermiques : L'hydroxyapatite a une structure très stable et ne se décompose qu'à des températures très élevées, températures comprises entre 800°C et 1000°C environ. Au-delà de cette plage, elle commence à se décomposer en phosphate tricalcique (TCP) et en oxyde de calcium (CaO) en l'absence de vapeur d'eau. Les phosphates de calcium apatite se comportent différemment à des températures élevées, en fonction de leurs propriétés. À des températures élevées, l'apatite hydroxyapatite peut subir des changements dans sa structure cristalline. Ces changements dépendent de la pureté de l'hydroxyapatite et des conditions atmosphériques.

Propriété chimique. L'hydroxyapatite possède des propriétés chimiques qui la rendent utile dans de nombreux domaines. Elle est légèrement soluble dans l'eau, sa solubilité est affectée par le pH et elle est plus soluble dans les environnements acides. Elle peut échanger des ions calcium avec d'autres cations et absorber des anions tels que le fluorure et le carbonate. L'hydroxyapatite est chimiquement stable dans des conditions neutres à alcalines et résiste aux bases et aux solvants organiques. Elle interagit bien avec les protéines et les cellules biologiques, ce qui en fait un matériau biocompatible largement utilisé en biomédecine. En outre, elle peut servir de catalyseur dans certaines réactions chimiques, notamment la décomposition de composés organiques et la formation de produits chimiques à base de

phosphate. Ces propriétés font de l'hydroxyapatite un matériau polyvalent et précieux dans les domaines industriel, environnemental et biomédical.

Propriétés Biologiques : l`hydroxyapatite présente deux propriétés biologiques biocompatible et bioactive. La biocompatibilité est définie comme la capacité d'une substance à remplir les fonctions souhaitées dans le cadre d'un traitement médical, à susciter une réponse appropriée de l'hôte dans une application donnée et à interagir avec les systèmes vivants sans risque de lésion, de toxicité ou de rejet par le système immunitaire et sans effets locaux ou systémiques indésirables ou inappropriés [77]. La Bioactivité favorise l'adhésion cellulaire et la croissance osseuse, ce qui en fait un matériau idéal pour les implants osseux et dentaires.

I.12.3.4. Application de l`hydroxyapatite

L'hydroxyapatite présente de nombreuses applications dans divers domaines, notamment dans le domaine biomédical.

a) Application biomédicale

L'hydroxyapatite est largement utilisée pour remplacer ou réparer les os endommagés. Les implants en HAP favorisent l'ostéointégration, ce qui permet au nouveau tissu osseux de se développer et de se lier à l'implant. En dentisterie, l'HAP est utilisé dans les implants dentaires en raison de sa capacité à favoriser la liaison avec l'os alvéolaire. Il est également incorporé dans les dentifrices pour ses propriétés de neutralisation des dents, qui contribuent à restaurer l'émail et à réduire la sensibilité des dents. Les HAP sont utilisés dans les composites dentaires et les ciments pour les restaurations dentaires, améliorant la résistance et la durabilité des matériaux d'obturation. En outre, les échafaudages de HAP sont utilisés dans la régénération osseuse, fournissant un support structurel pour la croissance des cellules osseuses, et peuvent être combinés avec des polymères biodégradables pour créer des structures tridimensionnelles. Enfin, les HAP peuvent être utilisés comme support pour la libération contrôlée de médicaments, permettant la diffusion progressive et ciblée d'agents thérapeutiques [78].

b) Application cosmétique

L'hydroxyapatite est également utilisée en cosmétique. Dans les produits de soins de la peau, elle est incorporée dans les crèmes et les lotions pour ses propriétés apaisantes et calmantes.

Dans les produits de soins capillaires, l'hydroxyapatite est utilisée dans les shampooings et les après-shampooings pour ses bienfaits sur le cuir chevelu et les cheveux [79].

c) Application en agriculture

L'hydroxyapatite a de nombreuses applications potentielles dans l'agriculture en raison de ses propriétés bénéfiques pour les sols et les cultures. L'hydroxyapatite a de nombreuses applications prometteuses dans l'agriculture en raison de ses propriétés bénéfiques pour la fertilité des sols, la disponibilité des nutriments et l'assainissement des sols contaminés. En tant qu'amendement du sol, engrais à libération lente, neutralisateur de pH et stabilisateur de polluants, les HAP peuvent être utilisés comme substrat dans les systèmes hydroponiques, fournissant un support stable et une source de nutriments pour les plantes cultivées sans sol. L'hydroxyapatite HAP peut contribuer à améliorer la productivité agricole d'une manière durable et respectueuse de l'environnement [80].

d) Application environnementale

L'hydroxyapatite (HAP) possède des propriétés adsorbantes et réactives qui la rendent utile pour le traitement des effluents et des sols contaminés. Elle peut éliminer les colorants industriels, neutraliser les effluents acides, adsorber les métaux lourds (Pb, Cd) et le phosphate, contribuant ainsi à la prévention de l'eutrophisation. Dans les sols, elle stabilise les métaux lourds, limitant leur mobilité et leur absorption par les plantes, et peut servir d'amendement pour améliorer la qualité du sol. Elle est également utilisée dans les dispositifs de filtration pour capter certains polluants gazeux.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Introduction

Dans une optique de valorisation des déchets et de développement de solutions durables pour lutter contre la pollution de l'eau, l'exploitation de biomasse issue de résidus animaux, comme les os de poulet, représente une voie prometteuse. Une fois préparées et caractérisées, ces biomasses peuvent être utilisées comme des adsorbants efficaces pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants industriels. Ce chapitre se concentre sur l'élaboration de biosorbants à base d'os de poulet. Pour l`élimination de FB et de BM. Il décrit également les différentes techniques de caractérisation appliquées à la biomasse ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés.

II.2. Préparation des adsorbants

Quatre types de biomasse ont été préparées à partir des os de poulets en vue d'être utilisées comme adsorbants. L'organigramme de la Figure II.1 récapitule les étapes suivies pour la préparation des différents adsorbants utilisés dans cette étude.

II.2.1. Préparation de la biomasse native

La préparation de la biomasse native (BioNat) a été réalisée à partir d'os de poulet, récoltés localement dans la région de Médéa. Les os ont été débarrassés de toute la viande et la graisse à l'aide d'un chalumeau, lavés à l'eau du robinet et puis à l'eau distillée. Ensuite, ils ont été coupés en petits morceaux et broyés à l'aide d'un broyage. La poudre obtenue a été tamisée en utilisant des tamis ayant des mailles comprises entre 45 et 500 µm.

II.2.2. Préparation de la biomasse calcinée

Le deuxième adsorbant, abrégé BioCal, a été obtenu par traitement de la biomasse native à 900 °C, avec un gradient de température de 10 °C/min, dans un four à moufle de marque Nabertherm.

II.2.3. Préparation de biomasse carbonisée

Pour préparer la biomasse carbonisée, les os débarrassés de toute la viande et la graisse à l'aide d'un chalumeau ont été placés sur un bec bunsen pendant 3 heures pour éliminer toute la matière organique.

II.2.4. Préparation de biomasse traitée par NaOH

Cet échantillon a été préparé à partir de la biomasse native (BioNat). Un gramme de biomasse native a été mis en contact avec 50 mL d'une solution de NaOH à 0,1 M pour une durée de 3 heures tout en maintenant l'agitation pour éliminer la partie organique (protéines et autres). Après 3 heures de traitement chimique, la solution a été filtrée à l'aide d`un papier filtre. Le filtrat a été lavé à l'eau distillé jusqu'à l'élimination de toutes les traces de NaOH, puis séché dans une étuve à 100 °C pendant 48 heures. L'adsorbant obtenu est abrégé BioTrai.

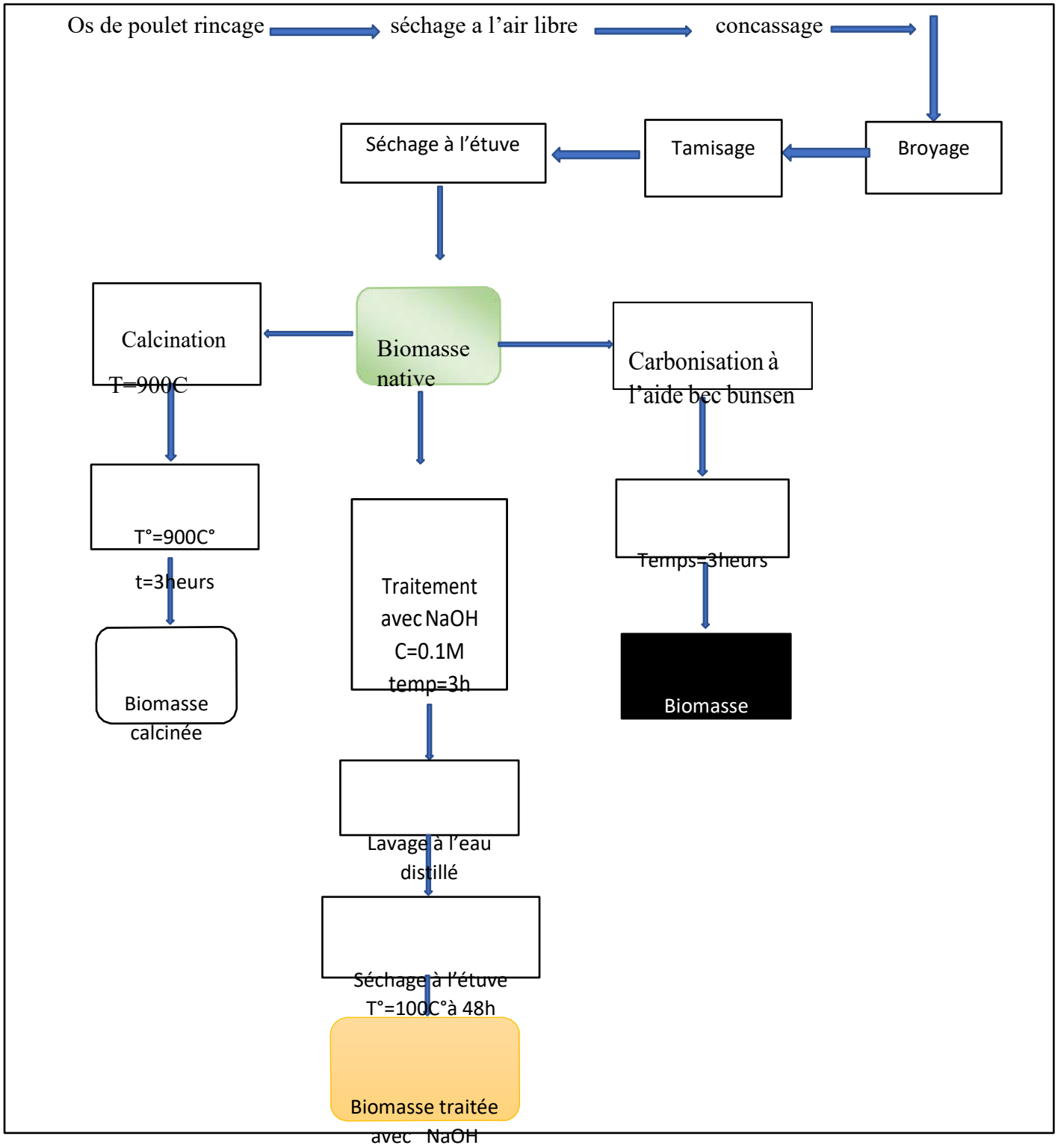


Figure II.1 : Etapes de la préparation des biomasses

II.3. Caractérisation des biomasses préparées

II.3.1. Propriétés physicochimiques des biomasses

II.3.1.1. Détermination du point de charge zéro (pH_0)

Le point de charge zéro (pH_0) correspond au pH auquel la surface de l'adsorbant présente une charge nette nulle. Pour sa détermination, la méthode proposée par Ajaya et al. [73] a été suivie. Des solutions de NaCl à une concentration de 0,01 M ont été préparées, puis transférées dans des Erlenmeyer de 100 mL. Le pH initial (pH_i) de ces solutions a été ajusté à différentes valeurs (2, 4, 6, 8, 10 et 12) à l'aide de solutions d'HCl ou de NaOH à 0,1 M. Ensuite, 0,15 g de biomasse ont été ajoutés dans chaque fiole, et les mélanges ont été maintenus sous agitation constante pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur mécanique. Après agitation, les suspensions ont été filtrées et le pH final (pH_f) des surnageants a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type Jenway. Le point de charge zéro (pH_0) a été déterminé graphiquement par l'intersection de la courbe représentant le pH_f en fonction du pH_i avec la droite médiane ($pH_f = pH_i$).

II.3.1.2. Détermination de la teneur en humidité

La teneur en humidité est définie comme étant le rapport, en pourcentage, de la masse d'eau contenue dans un matériau par rapport à la masse sèche de la biomasse considérée. Elle est calculée par la relation II.1.

$$\text{H} = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0}\right) \times 100 \qquad \text{(II.1)}$$

m_0 : la masse du biosorbent avant séchage en (g).

m_1 : la masse du biosorbent après séchage en (g).

II.3.1.4. Détermination du pH libre

Pour déterminer le pH libre des solutions des quatre types de biomasse, 0,1 g de chaque biomasse ont été introduit dans 40 mL d'eau distillée et laisser en contact pendant 1 heure avant de mesurer le pH. La valeur de pH mesurée, dans chaque bécher, représente la valeur du pH libre de la biomasse considérée.

II.3.2. Caractérisation structurale des biosorbants

II.3.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) repose sur une méthode classique de spectroscopie infrarouge, permettant l'identification des groupes fonctionnels présents dans un matériau à partir de l'absorption des rayonnements infrarouges. L'IRTF a été

employée afin de déterminer les groupements chimiques présents dans les différents types de

biomasses étudiés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque BRUKER. Les échantillons ont été analysés sans préparation préalable, en les déposant directement sur le support de mesure et les spectres infrarouges ont été enregistrés dans la plage allant de 4000 à 400 cm^{-1}.

II.3.2.2. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet l'identification des différentes phases présentes dans une substance cristallisée. Elle permet également de distinguer les structures cristallographiques ayant une composition chimique similaire au sein d'un produit polyphasique. Cette technique est également appliquée pour mettre en évidence l'aspect amorphe des produits non cristallins. L'analyse des phases cristallines présentes dans nos adsorbants a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre modèle Expert prof de Panalytical (MPD/système vertical θ/ θ). Les diffractogrammes ont été enregistrés à des angles (2θ) compris entre 10 et 60 en utilisant un rayonnement monochromatique du cuivre Kα (λ = 1,5406 Å). Les paramètres de la constante de réseau (a = b et c) ont été déterminés à l'aide de l'équation II.2 décrite par Kumar et al [43].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left[\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right] + \frac{l^2}{c^2} \qquad \text{(II.2)}$$

La taille des cristallites des biosorbants a été calculée par l'équation II.3 de Debye-Scherrer [44].

$$D_n = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{(II.3)}$$

II.3.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'observation basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface d'un matériau, permettant d'obtenir des images à haute résolution. Cette technique a été appliquée afin d'examiner la morphologie et la structure de surface des adsorbants étudiés, à savoir BioNat, BioCal, BioTrai et BioCar.

II.3.2.4. Détermination de la surface spécifique

La détermination de la surface spécifique des biosorbants a été réalisée selon la méthode du

bleu de méthylène, telle que rapportée par Kifuani et al. [26]. Cette approche repose sur

l'adsorption progressive de molécules de bleu de méthylène par une masse fixe de biosorbant, à partir de solutions préparées aux différentes concentrations jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Dans cette étude, l'adsorption a été réalisée en introduisant 0,1 g de biosorbants dans une solution de bleu de méthylène (10 à 100 mM). La suspension résultante a été agitée à 250 rpm à température ambiante. La concentration résiduelle en BM a été déterminée à différents intervalles de temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (jusqu'à ce que la valeur maximale de BM adsorbé soit atteinte) en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu uv-1800). La quantité maximale de BM adsorbée a été injectée dans l'équation (II.4) pour estimer la surface spécifique du biosorbant (S_{BM}).

$$S_{BM} = Q_m N A_{BM} \left[\frac{}{M_{BM}} \right] \qquad \text{(II.4)}$$

S_{BM} est la surface spécifique (m^2/g), Q_m est la capacité d'adsorption maximale (mg/g), N est le nombre d'Avogadro ($6{,}023*10^{23}$), M_{BM} représente la masse molaire du bleu de méthylène, qui est de 319,852 g/mol, tandis que A_{BM} correspond à la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène, estimée à 130 $Å^2$.

II.4. Adsorption des polluants organiques par les biomasses

Dans cette partie, nous allons aborder l'étude de la biosorption des polluants organiques par les différentes biomasses préparées précédemment. Pour ce faire nous avons choisi deux colorants comme polluants organiques.

Le bleu de méthylène (BM), un colorant cationique simple, est couramment utilisé afin d'évaluer la performance des adsorbants dans le traitement des eaux usées, en tenant compte de son accessibilité, de son coût réduit et de son forte capacité d'interaction avec les polluants. La fuchsine basique (FB), en revanche, a une structure plus complexe et est principalement utilisée pour colorer les textiles et détecter certaines bactéries, bien qu'elle soit plus chère et parfois plus difficile à éliminer.

II.4.1. Technique utilisée pour déterminer la concentration des colorants

La spectrophotométrie UV/Vis a été utilisée pour déterminer la concentration du BM et de la FB en solution. C'est une technique analytique qui mesure l'absorption de la lumière par un matériau en fonction de la longueur d'onde. Une fois l'absorbance est mesurée, elle peut être utilisée pour déterminer la concentration d'une substance dans un échantillon en utilisant la loi de Beer-Lambert (Equation II.5).

$$A = \varepsilon . l . C \quad \text{(II.5)}$$

Sachant que A est l'absorbance, Ɛ est le coefficient d'extinction molaire, C est la concentration, et *l* la longueur du trajet optique.

II.4.2. boration des courbes d'étalonnage

Le principe de l'élaboration d'une courbe d'étalonnage réside dans la préparation des solutions standards ayant des concentrations connues et mesure de leurs absorbances à une longueur d'onde spécifique afin d'aboutir à une relation entre concentration et absorbance. Cette relation permettra de déterminer la concentration inconnue d'une solution connaissant son absorbance. Dans le cadre de notre étude, des solutions mères de bleu de méthylène et de fuchsine basique ont été préparées à une concentration de 1 g/L. À partir de ces solutions mères, des solutions filles de concentrations définies (1 mg/L, 2 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L et 100 mg/L) ont été obtenues par dilution appropriée. Les absorbances de ces différentes solutions ont ensuite été mesurées à des longueurs d'onde de 544 nm et 655 nm pour FB et BM respectivement en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible de type Shimadzu UV-1800.

II.4.3. Protocole d`adsorption des colorants

Tous les tests d'adsorption ont été réalisés par lots dans des béchers de 100 ml. Une quantité connue de biomasse a été placée dans 50 ml de chaque solution contaminée. Le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur à 250 tours par minute. Après différents temps de contact, des échantillons ont été prélevés et filtrés sur du papier filtre de 0,45 µm. L'absorbance des solutions de la FB et du BM a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu uv-1800) et la concentration résiduelle des colorants a été déterminée à partir de la courbe d'étalonnage. La quantité de polluant adsorbée à l'équilibre, notée Q_e (mg/g) a ensuite été calculée à l'aide de l'équation II.6 :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{(II.6)}$$

Avec : C_o représente la concentration initiale du polluant en solution (mg/L), C_e la concentration du polluant en solution à l'équilibre (mg/L), V le volume de la solution (L), et m la masse de l'adsorbant utilisée (g).

II.4.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption a été réalisée à l'aide de trois modèles classiques le pseudo-premier ordre, le pseudo-deuxième ordre et la diffusion intra-particulaire (§8 du

Chapitre I). Dans ce cadre, les courbes log (Q_e-Q_t) = f (t), t/Q_t = f (t) et $Q_t=k_{dif}\, t^{1/2}$ +c correspondant respectivement aux modèles du pseudo-premier ordre, du pseudo-deuxième ordre et de la diffusion intra-particulaire, ont été tracées afin de déterminer les paramètres cinétiques et les coefficients de corrélation liés à l'adsorption de la fuchsine basique et du bleu de méthylène par les différentes biomasses.

II.4.5. Etude paramétrique de l'adsorption

L'influence de divers paramètres expérimentaux sur l'efficacité du processus d'adsorption a été examinée en modifiant les conditions opératoires. Chaque essai a été répété plusieurs fois afin d'assurer la reproductibilité et la fiabilité des résultats obtenus.

II.4.5.1. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur la biosorption de la fuchsine basique et du bleu de méthylène a été examinée à l'aide de divers adsorbants élaborés précédemment (BioNat, BioCal, BioCar et BioTrai). Les expériences ont été menées avec une concentration initiale de colorant de 10 mg/L, un volume de solution de 50 mL, et une masse d'adsorbant fixée à 0,05 g, le tout à température ambiante. Des aliquotes ont été collectées à des intervalles de temps compris entre 3 et 60 minutes. Les teneurs en colorant restant en solution ont été quantifiées par spectrophotométrie UV-Visible.

II.4.5.2. Influence de la quantité de biosorbant

Dans le but d'identifier la masse optimale de biomasse à utiliser, des essais ont été réalisés avec des quantités variant de 0,05 à 0,25 g, introduites dans 50 mL de solutions aqueuses contenant 10 mg/L de fuchsine basique ou de bleu de méthylène. Les systèmes ont été maintenus sous agitation pendant 2 heures à température ambiante.

II.4.5.3. Influence de la concentration initiale du colorant

Pour évaluer l'effet de la concentration de l'adsorbat, des solutions de colorants ont été préparées avec des concentrations comprises entre 20 et 140 mg/L, tandis que la masse du biosorbant restait constante à 0,05 g dans un volume de 50 mL. Les expériences ont été menées à température ambiante.

II.4.5.4. Influence du pH de la solution

L'impact du pH sur l'efficacité d'adsorption a été étudié à l'aide de solutions colorées à 10 mg/L, avec un volume de 50 mL et 0,05 g de biosorbant. Le pH a été ajusté entre 2 et 10 à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique (0,1 M) ou d'hydroxyde de sodium (0,1 M). Après 60 minutes de contact sous agitation et à température ambiante, les solutions ont été filtrées et les concentrations restantes ont été mesurées par spectroscopie UV-Visible.

II.4.5.5. Influence de la température

L'effet de la température sur le processus d'adsorption a été examiné en variant la température de 293 à 323 K. Pour chaque essai, le volume de solution était de 50 mL, la masse de biosorbant de 0,05 g, et la concentration initiale du colorant maintenue constante à 10 mg/L, à pH libre de la solution.

II.4.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans le but d'approfondir la compréhension des interactions adsorbat/adsorbant entre le bleu de méthylène , la fuchsine basique et les quatre types de biomasses étudiées, une modélisation des isothermes d'adsorption a été effectuée. Cette démarche permet également d'évaluer la performance et la capacité d'adsorption des matériaux. Pour ce faire, les données expérimentales ont été ajustées aux modèles théoriques de Langmuir et de Freundlich (voir paragraphe 7 du chapitre I). Les courbes suivantes ont été représentées : $1/Q_e=f(1/C_e)$, $LnQ_e=f(LnC_e)$, $Q_e=f(LnC_e)$ et $LnQ_e=f(RTLn(1+1/C_e))$ pour les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich respectivement.

II.5. égénération des biomasses

La régénération par solvant est une méthode efficace et largement utilisée pour restaurer la capacité d'adsorption des matériaux saturés. Cette technique peut être réalisée en utilisant divers solvants, notamment l'eau, le chlorure de sodium (NaCl), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'éthanol. Les solutions de NaOH et de NaCl sont couramment employées comme solvants à une concentration de 0,1 M. Cependant, l'éthanol, peut être dilué avec de l'eau pour augmenter son efficacité. L'adsorbant saturé est ensuite rincé ou immergé dans le solvant pendant un temps de désorption définie, permettant au solvant de désorber les composés adsorbés. Après cette étape, l'adsorbant est rincé avec de l'eau pour éliminer tout excès de solvant, ce qui le prépare à être réutilisé dans des cycles d'adsorption ultérieurs.

II.5.1. Effet du temps de désorption

La désorption a été réalisée dans un volume de 250 mL du l`eau dessillé contenant 1 g de biomasse native saturée par du bleu de méthylène. L'expérience s'est déroulée sur une période de 1 à 10 heures à température ambiante. La quantité du bleu de méthylène libérée a été déterminée par spectrophotométrie UV/visible.

II.5.2. éutilisation de la Biomasse Récupérée

Après avoir étudié la désorption à l'aide d'eau distillée, nous avons testé la possibilité de réutiliser la biomasse native pour l'adsorption du bleu de méthylène. Trois cycles successifs d'adsorption ont été réalisés en utilisant les mêmes conditions d`adsorption C=10 mg/L, V=50 mL et m=0,05 g.

II.6. Etude de l'adsorption compétitive dans le mélange binaire

L'étude de l'adsorption compétitive dans un mélange binaire de fuchsine basique et de bleu de méthylène a pour objectif de mieux appréhender les interactions entre les deux colorants au sein du système et les adsorbants (BioNat, BioCal, BioTrai et BioCar). Les données obtenues fourniront des indications essentielles en vue d'optimiser les procédés de traitement des effluents renfermant des mélanges complexes de colorants. Afin d'évaluer l'influence de la coexistence d'un co-adsorbat sur l'adsorption individuelle de chaque colorant (bleu de méthylène et fuchsine basique), une étude cinétique a été réalisée sur un mélange binaire (FB/BM) pendant une durée de 80 minutes, volume de solution (50 mL), pH libre, masse de l'adsorbant (0.05 g), et concentration initiale (20 g/L). Par ailleurs, l'effet de certains paramètres tels que la température et la concentration initiale a été examiné pour deux rapports massiques adsorbat/co-adsorbat (FB/BM) : 1/1 et 1/2, afin d'évaluer l'intensité de la compétition entre les deux colorants. Pour les expériences menées en système binaire, le protocole expérimental appliqué est similaire à celui adopté pour les systèmes d'adsorption individuels

Chapitre III : Résultats et discussions

Dans ce chapitre, les résultats obtenus sont structurés en quatre parties. La première partie traite la caractérisation physico-chimique des biomasses préparées (BioNat, BioCar, BioTrai et BioCal). La deuxième partie est dédiée à l'étude de l'adsorption des polluants (BM et FB) sur les quatre types de biomasse compris les aspects cinétiques, paramétriques et thermodynamiques. La troisième partie examine la régénération des biomasses et leur réutilisation et la dernière partie se concentre sur l'étude des phénomènes d'adsorption compétitive.

III.1. Caractérisation des biomasses

III.1.1. Aspect général des biomasses



Figure III.1 : Biomasses native (a), calcinée (b), traitée à NaOH(c), carbonisée (d)

Les biomasses préparées (Figure III.1) se présentent sous la forme d'une poudre fine d'un diamètre moyen d'environ 250 µm. L'aspect visuel des échantillons varie en fonction du traitement appliqué. La biomasse d'origine (BioNat) a une couleur ocre-brune typique d'une

matière organique non traitée. Après calcination (BioCal), la biomasse prend une couleur blanchâtre, reflétant la dégradation de la matière organique et son enrichissement en composés minéraux, notamment en hydroxyapatite. En revanche, le traitement alcalin à l'hydroxyde de sodium produit une biomasse beige (BioTrai), indiquant un changement partiel de la composition organique. Enfin, la biomasse carbonisée (BioCar) présente une couleur noire intense reflétant une décomposition thermique avancée et la formation de structures de carbone amorphe. Ces différences de couleur sont directement liées à la composition chimique et à la structure cristalline du matériau et affectent les propriétés de la biomasse adsorbante.

III.1.2. Propriétés physicochimiques

Les caractéristiques physico-chimiques des quatre biomasses sont représentées dans le Tableau III.1.

Le traitement thermique de la biomasse native (Bio Nat) à 900 °C a entraîné une augmentation significative de la surface spécifique, passant de 247 m²/g (BioNat) à 370 m²/g pour la biomasse calcinée (Bio Cal). En comparaison, la biomasse traitée à la soude (Bio Trai) présente une surface spécifique de 112 m²/g, tandis que la biomasse carbonisée (Bio Car) atteint 185 m²/g. Ces modifications traduisent des changements structurels majeurs, notamment une porosité accrue, rendant les matériaux plus efficaces pour l'adsorption des polluants. De plus, la surface de la Bio Nat est comparable à celle de certains bioadsorbant agricoles comme celui de Cucumeropsis mannii (252 m²/g) [26].

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des biomasses

Paramètres	BioNat	BioCal	BioCar	BioTrai
Diamètre des particules (µm)	250	250	250	250
Humidité (%)	9,3	1,25	6,47	9,80
pH_0	6,50	6,45	5,89	6,7
Surface spécifique (m^2/g)	247	370	185	112

III.1. 3. Caractérisation structurelle par IRTF

Les spectres infrarouges des échantillons préparés à partir des os de poulet sont représentés dans la figure III.2. Ces spectres offrent la possibilité de caractériser les divers groupements fonctionnels présents dans la structure de l'os. Le spectre de la biomasse native (BioNat) est

différent de ceux de la biomasse traitée à NaOH (BioTrai), la biomasse calcinée (BioCal) et la biomasse carbonisée (BioCar) suite aux différents traitements de la BioNat.

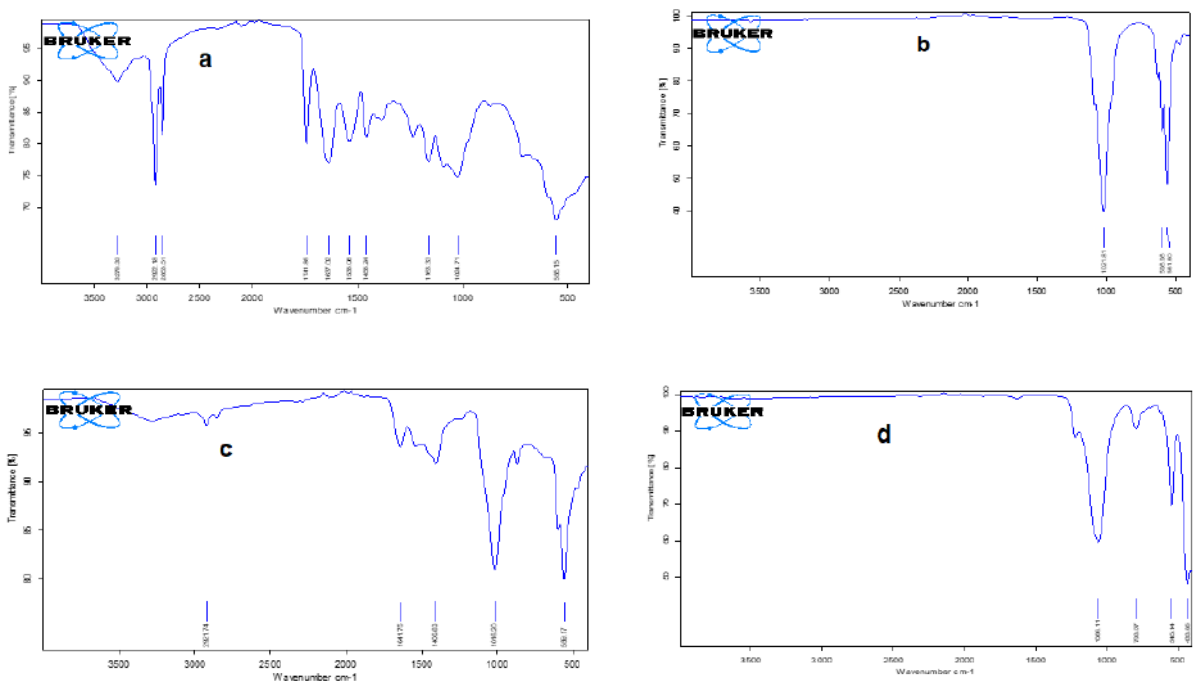


Figure III.2 : Spectres IRTF de BioNat (a), BioCal (b), BioTrai (c) et BioCar (d)

Pour BioNat (Fig. III.2a), la bande large située autour de 3278.33 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons O-H et N-H. Les bandes localisées à 2922,18 cm^{-1} et 2853,51 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C–H des groupements alkyles $–CH_3$ et $–CH_2$ présents dans les lipides. Le signal détecté à 1458,24 cm^{-1} est associé à dans le plan de la liaison C–H des groupes méthyle, ainsi qu'à la vibration de la liaison C–O des ions carbonates [81]. Les pics à 1741.85 cm^{-1} et 1538.08 cm^{-1} indiquent la présence des groupements carboxyles et amides de la matière grasse et des protéines. Le pic à 1637.02 cm^{-1} est dû à la présence des molécules d'eau adsorbées par la biomasse. Le signal enregistré à 1163,33 cm^{-1} est attribué aux vibrations de la liaison C–N, caractéristiques des groupements amine et amide présents dans les protéines. Par ailleurs, la signature spectrale de l'hydroxyapatite, principal constituant minéral de l'os, se manifeste par deux bandes situées à 1024,71 cm^{-1} et 555,15 cm^{-1}, correspondant respectivement à l'élongation et à la vibration de la liaison P–O des groupements phosphate.

Concernant le spectre de BioCal (Fig. III.2b), nous avons remarqué la présence seulement des pics situés à 1021.81cm^{-1}, 598.98cm^{-1} et 561.60 cm^{-1} qui sont attribués aux groupements

PO_4^{-3} de l'hydroxyapatite. L'absence de tous les autres pics, observés dans le cas de BioNat, indique la décomposition de toute la matière organique par calcination (traitement thermique). Dans le cas de BioTrai (Fig.III.2c), plusieurs bandes distinctives peuvent être observées sur le spectre infrarouge. La bande observée à 2921,74 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C–H, indiquant la présence résiduelle de groupements alkyles (CH_2 et CH_3), probablement dérivés des lipides ou de la matière organique carbonisée. Le pic à 1641,75 cm^{-1} est attribué soit aux vibrations de flexion des molécules d'eau adsorbées (H–O–H), soit aux liaisons C=O provenant de protéines partiellement dégradées. La bande observée à 1406,83 cm^{-1} est caractéristique des vibrations du groupement carbonate (C–O), suggérant une substitution carbonatée au sein de la matrice d'hydroxyapatite. Le pic intense à 1016,20 cm^{-1} est associé aux vibrations d'élongation asymétriques du groupe phosphate (PO_4^{3-}), signature typique de l'hydroxyapatite, principal constituant minéral de l'os. Enfin, le sommet à 559,17 cm^{-1} est relié aux modes de vibration de flexion du groupe phosphate (ν_4 PO_4^{3-}), confirmant la présence de structures phosphatiques.

Enfin, pour la BioCar (Fig. III.2d), le spectre IRFT révèle des bandes caractéristiques situées à 1059,11 cm^{-1}, 739,07 cm^{-1}, 545,14 cm^{-1} et 433,65 cm^{-1}, attribuées aux vibrations du groupement phosphate (PO_4^{3-}), signatures typiques de la structure cristalline de l'hydroxyapatite. L'absence de bandes caractéristiques de la matière organique indique que les constituants organiques ont été complètement éliminés. Ces résultats indiquent que la carbonisation a permis de conserver la phase minérale, principalement constituée d'hydroxyapatite.

III.1.4. Diffraction des rayons X

En revanche, le diagramme de diffraction des rayons X du BioCal présenté dans la Figure III.3b révèle plusieurs pics nets et intenses, indiquant un changement significatif de la cristallinité après calcination. Les pics observés à 10,1°, 26°, 28,98°, 31,8°, 32,9°, 39,7°, 46,75° et 49,96° correspondent aux plans cristallins spécifiques, identifiés par les indices de Miller (100), (002), (210), (211), (300), (310), (222) et (213), conformément à la carte JCPDS n° 00-009-0432. Ces pics traduisent la formation d'une structure cristalline bien organisée suite à la calcination de la biomasse native. La variation de netteté et d'intensité observée entre les spectres de BioNat (Fig.III.3a) et BioCal indique que le traitement thermique renforce la cristallinité du matériau, en diminuant la fraction amorphe et en favorisant un agencement plus ordonné du réseau cristallin.

Cette amélioration de la cristallinité est encore mise en évidence par le triplet marqué entre 31° et 33°, qui devient plus distinct dans l'échantillon BioCal, indiquant que le matériau est plus cristallin après calcination. Ce résultat confirme l'hypothèse selon laquelle la calcination provoque la dégradation de la matière organique et favorise la réorganisation des phases inorganiques, aboutissant à une structure cristalline mieux définie, comparable à celle de l'hydroxyapatite.

En complément, le traitement alcalin à la soude (NaOH) a également induit une modification structurale notable, comme en témoigne le diffractogrammes de la BioTrai (Fig.III.3c). Bien que les pics soient moins intenses que ceux observés pour BioCal, ils présentent une meilleure définition que ceux de BioNat (Fig.III.3a), indiquant une cristallinité intermédiaire. Les pics situés autour de 25° à 33° confirment la présence d'une phase apatite partiellement cristallisée. Ce traitement chimique semble favoriser le lessivage de certaines phases amorphes et la réorganisation partielle de la structure cristalline.

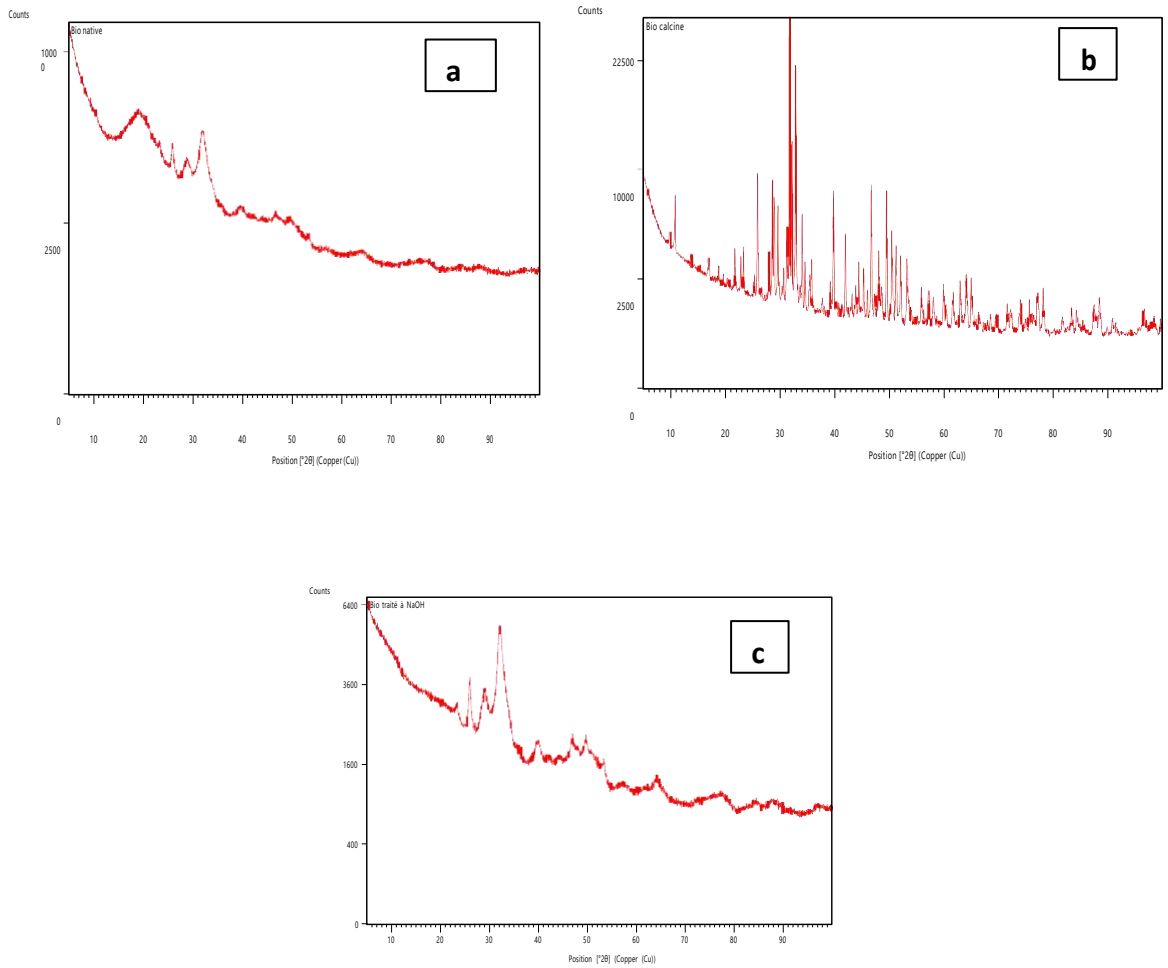


Figure III.3 : Diagramme DRX des biomasses native (a), calcinée (b) et traitée à NaOH (c)

Les paramètres de la maille cristalline, désignés par a, b et c, ont été déterminés à partir des données de diffraction des rayons X à l'aide de l'équation II.2. Ces paramètres permettent de déduire les dimensions de la cellule unitaire ainsi que la symétrie générale de la structure cristalline. Par ailleurs, la taille moyenne des cristallites pour les échantillons BioNat, BioCal et BioTrai a été estimée à l'aide de l'équation de Scherrer (Équation II.3), qui repose sur l'élargissement des pics de diffraction pour évaluer la dimension des domaines cristallins. Les résultats, résumés dans le tableau III.2, montrent que la taille des cristallites augmente progressivement, passant de 38,6 nm pour BioNat à 47,32 nm pour BioTrai, et à 54,76 nm pour BioCal. Les constantes de maille obtenues pour BioTrai (a = b = 9,55 Å et c = 6,91 Å), reflète une structure cristalline mieux définie que celle de BioNat, bien que légèrement moins ordonnée que BioCal.

Cette tendance met en évidence l'effet bénéfique non seulement de la calcination, mais également du traitement alcalin sur l'amélioration de la cristallinité et de l'intégrité structurale du matériau dérivé de la biomasse, le rendant plus adapté aux applications nécessitant des structures cristallines bien définies, telles que les procédés d'adsorption ou la synthèse de biomatériaux.

Tableau III.2 : Paramètres de biomasse déterminés à partir des diagrammes DRX par rapport au HAP standard

Paramètre	**HAP [79]**	**BioNat**	**BioCal**	**BioTrai**
Paramètres de maille (a, b et c / Å)	a = b = 9,42 c = 6,88	a = b = 9,09 c = 6,89	a = b = 9,72 c = 6,89	a = b = 9,55 c = 6,91
Taille des cristallites (Dn / nm)	68,84	38,69	54,76	47,32

III.1.5. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour étudier les modifications de la surface de la biomasse induites par les différents traitements. Les micrographies de la biomasse avant traitement, après traitement thermique à 900°C pendant 3 heures, et après traitement à l'hydroxyde de sodium sont présentées dans la figure III.4. Les observations révèlent que le traitement thermique entraîne une transformation notable de la morphologie de la surface de la biomasse. Avant toute modification (Figure III.4a), celle-ci se présente sous forme d'un

agglomérat compact, à surface lisse, homogène et dépourvue de porosité apparente. En revanche, le traitement à la soude provoque une altération marquée de la structure superficielle de la biomasse (BioTrai). La figure III.4b montre une agglomération moins dense, une surface moins homogène, ainsi qu'une légère augmentation de la porosité par comparaison avec BioNat suite à l'élimination des graisses et des protéines. En revanche, après traitement thermique (Figure III.4c), la morphologie devient irrégulière avec une surface rugueuse. On observe également une porosité significative dans les petits agglomérats. Ce résultat est corroboré par l'analyse par diffraction des rayons X, qui montre une cristallinité accrue pour la biomasse traitée par rapport à celle non traitée.

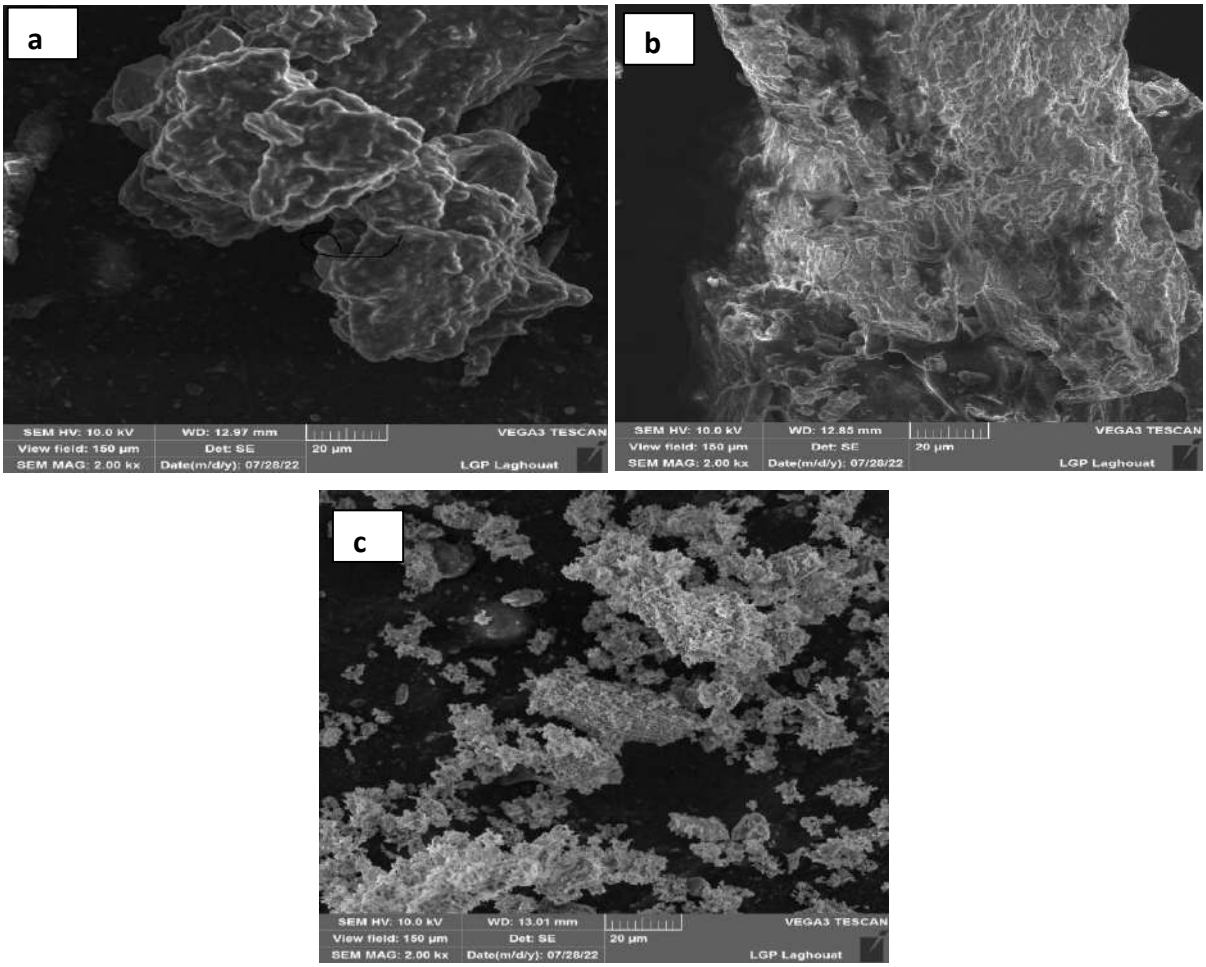


Figure III.4 : Micrographies MEB de BioNat (a), BioTrai (b), BioCal (c)

III.2 Etude du processus d'adsorption

III.2.1. Courbe d'étalonnage

Dans un premier temps, la longueur d'onde d'absorption maximale a été déterminée pour chacun des colorants (FB et BM), afin de l'utiliser ultérieurement pour établir leurs courbes

d'étalonnage et mesurer les concentrations résiduelles en solution après adsorption. Les longueurs d'onde obtenues sont présentées dans le tableau III.3, tandis que les courbes d'étalonnage correspondantes figurent dans la figure III.5.

Tableau III.3: Longueurs d'onde d'absorption maximales, des équations d'étalonnage et des coefficients de détermination (R^2) pour le FB et le BM

Adsorbats	**λ_{max} (nm)**	**DO=f(C)**	**R^2**
FB	545	DO=0,1759C	0,99
BM	665	DO=0,1949C	0,99

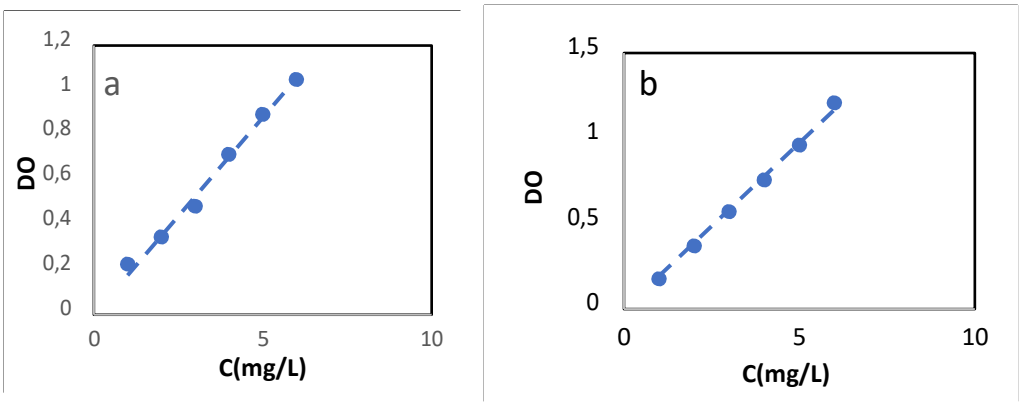


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de FB (a) et de BM (b)

III.2.2. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'élimination des colorants organiques en l'occurrence la fuchsine basique (FB) et le bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse, à l'aide de quatre biomasses (BioNat, BioCal, BioTrai et BioCar), visait à déterminer le temps de contact optimal permettant d'atteindre l'équilibre, c'est-à-dire la saturation des sites d'adsorption. L'analyse des courbes cinétiques (Figure III.6) met en évidence trois étapes successives.

La première phase, rapide (0–10 minutes), est marquée par une adsorption intense. La rapidité de cette étape initiale est due à l'abondance des sites d'adsorption disponibles sur la surface des biosorbants, permettant une fixation immédiate des colorants [83]. Cette cinétique rapide est également facilitée par une diffusion aisée des molécules adsorbées vers les sites disponibles.

La deuxième phase (10–30 minutes) se caractérise par un ralentissement progressif du processus d'adsorption. À ce stade, la majorité des sites actifs est déjà occupé, et les molécules déjà adsorbées peuvent générer des interactions répulsives envers les nouvelles molécules en

approche, ce qui freine leur fixation [84, 85]. Le système tend ainsi vers un état de quasi-saturation.

Enfin, une troisième phase d'équilibre est atteinte à 60 minutes, au-delà de laquelle la quantité de colorant adsorbé reste globalement stable. Cela traduit un équilibre dynamique entre les phénomènes d'adsorption et de désorption [83]. Les capacités d'adsorption à l'équilibre varient selon le type de biomasse et le colorant considéré : pour la FB, elles vont de 8,555 à 9,794 mg/g, tandis que pour le BM, elles s'échelonnent de 8,244 à 9,856 mg/g. Ces valeurs traduisent un fort potentiel adsorbant, notamment pour les biomasses BioTrai et BioCar.

Dans l'ensemble, ces résultats confirment que le processus de biosorption suit une cinétique en trois étapes bien définies.L'équilibre étant atteint au bout de 60 minutes, cela démontre l'intérêt de ces biosorbants pour les applications de dépollution des effluents contenant des colorants.

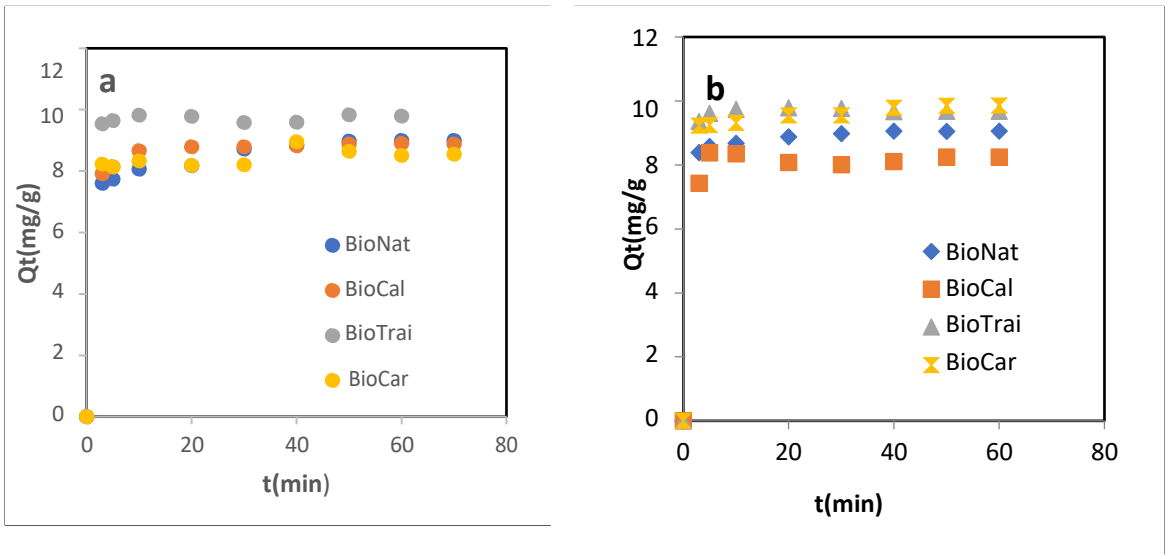


Figure III.6 : Évolution de la cinétique d'adsorption de la fuchsine basique (a) et du bleu de méthylène (b) sur les quatre types de biomasses étudiées

III.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans le cadre de cette étude, les résultats expérimentaux ont été interprétés à l'aide de trois modèles cinétiques couramment utilisés : le modèle du pseudo-premier ordre, celui du pseudo-second ordre, et le modèle de diffusion intra-particulaire. Cette modélisation a permis d'évaluer les performances des biomasses BioNat, BioCal, BioCar et BioTrai dans l'adsorption des colorants cationiques qui sont la fuchsine basique (FB) et le bleu de méthylène (BM).

Le choix du modèle le plus pertinent repose sur l'analyse comparative des coefficients de corrélation linéaire (R^2) et sur la concordance entre les capacités d'adsorption théoriques (Qe_{th}) et expérimentales (Qe_{exp}). Comme l'indiquent les figures III.7 et III.8 et les données des

tableaux III.4 et III.5, le modèle du pseudo-premier ordre s'ajuste moins bien aux données expérimentales, avec des valeurs de R^2 allant de 0,69 à 0,87. De plus, les capacités d'adsorption calculées (Qe_{th}) selon ce modèle sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales, indiquant une mauvaise représentation des mécanismes d'adsorption réels. Ces constats corroborent les observations rapportées dans la littérature [86-88].

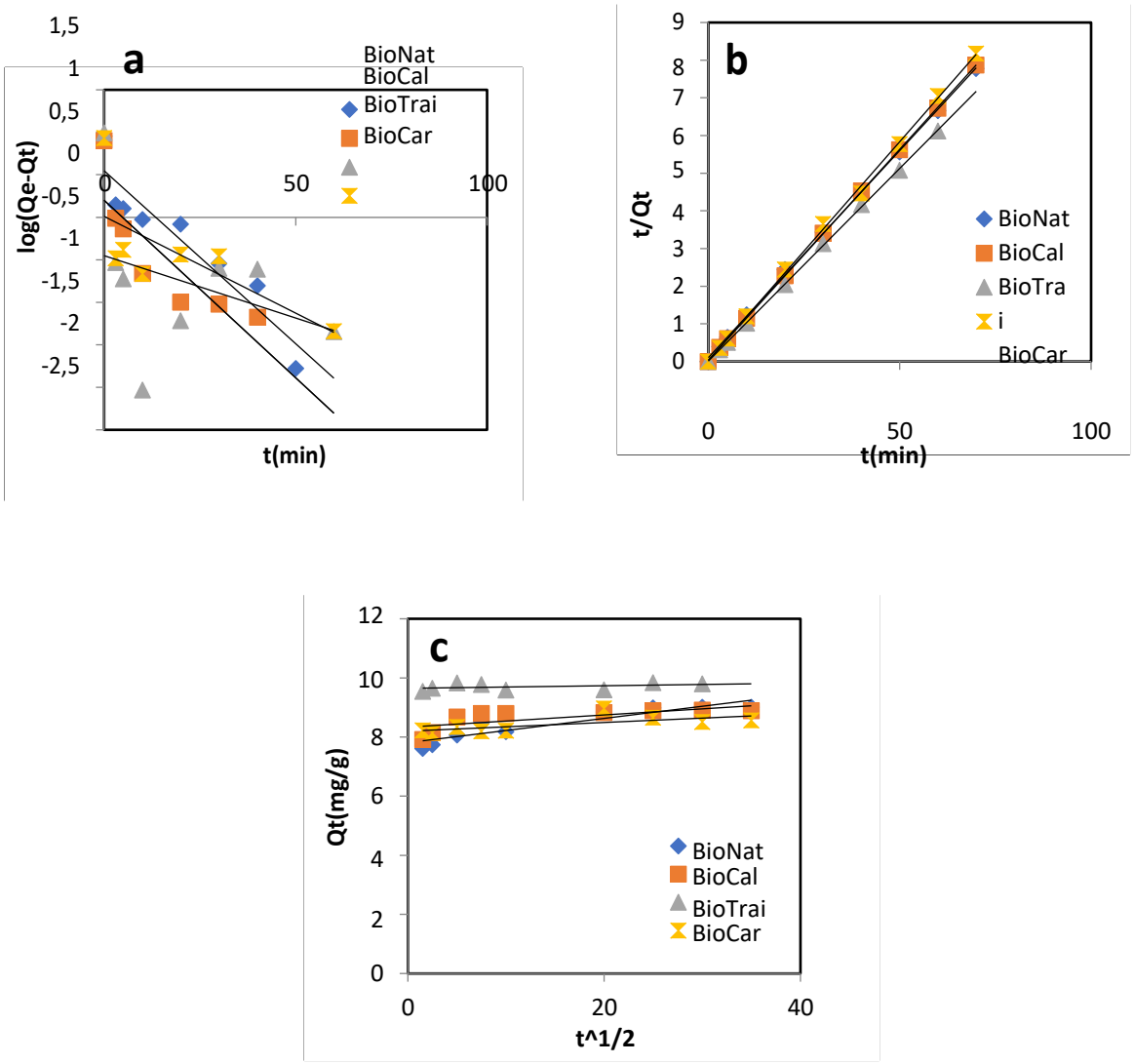


Figure III.7 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine basique (FB) sur les quatre biomasses selon : (a) le modèle du pseudo-premier ordre, (b) le modèle du pseudo-second ordre, et (c) le modèle de diffusion intra-particulaire

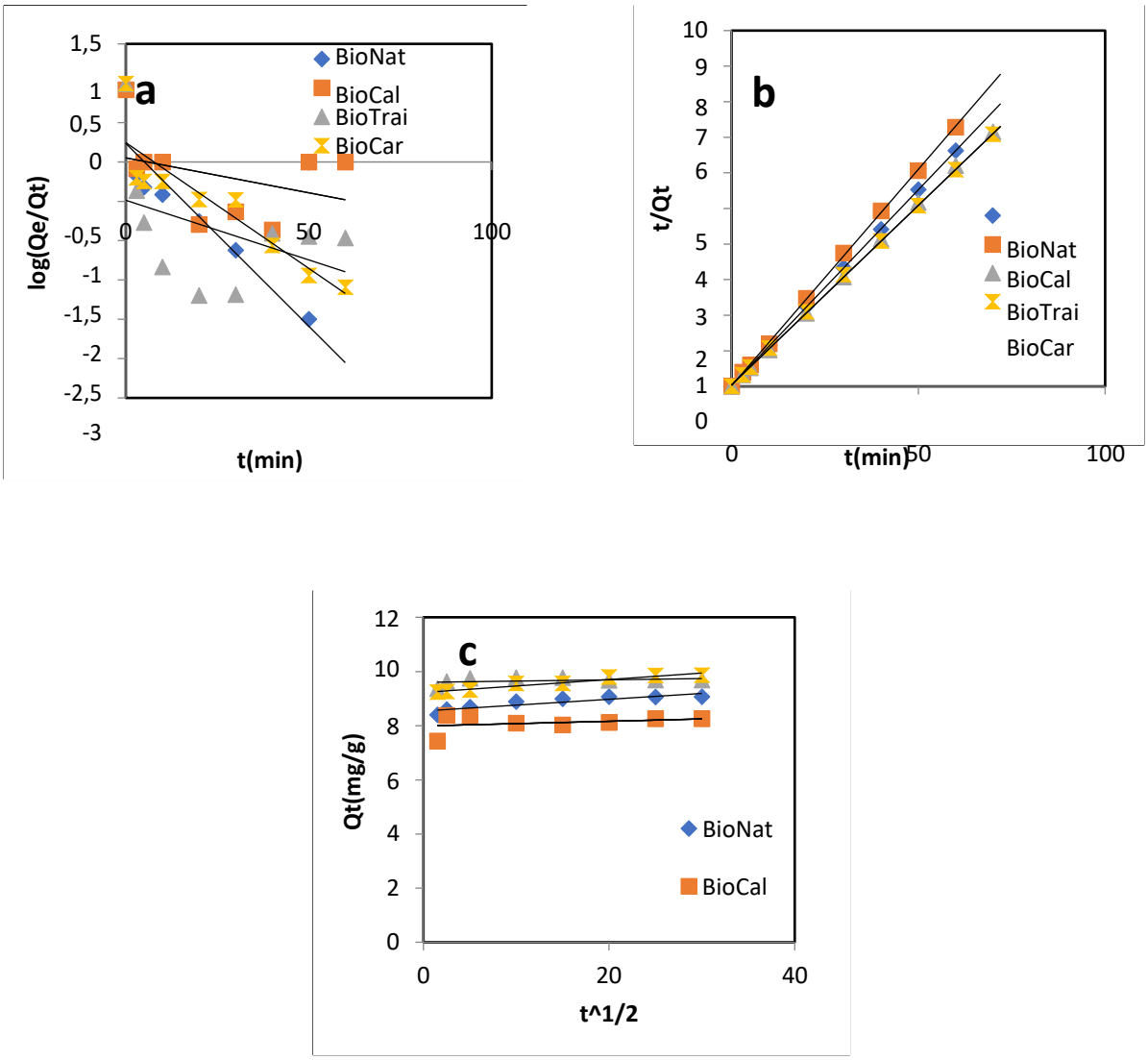


Figure III.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les quatre biomasses selon les modèles : (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-second ordre, et (c) diffusion intra-particulaire

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques d'adsorption de FB par les 4 biomasses

	PFO				PSO			Diffusionintraparticulaire		
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	$Qcal$ (mg/g)	K_2 (min^{-1})	R^2	k (mg/g min)	C (g/mg)	R^2
BioNat	9,09	1,67	0,04	0,88	9,00	0,11	0,99	0,041	7,81	0,85
BioCal	8,24	1,38	0,041	0,71	8,93	0,30	1	0,022	8,28	0,59
BioTrai	9,84	0,63	0,06	0,77	9,80	1,04	0,99	0,125	7,10	0,18
BioCar	9.88	1,01	0,022	0,56	9,09	0,40	0,99	0,014	8,19	0,47

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques d'adsorption de BM par les 4 biomasses

	PFO				PSO			Diffusion intraparticulaire		
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	Qcal (mg/g)	K_2 (min^{-1})	R^2	k (mg/g min)	C (g/mg)	R^2
BioNat	9,05	1,26	0,046	0,84	9,00	0,38	1	0,128	6,29	0,22
BioCal	8,24	1,38	0,035	0,70	8,22	0,73	0,99	0,109	5,88	0,19
BioTrai	9,84	0,61	0,06	0,77	9,80	2,08	0,99	0,101	7,24	0,17
BioCar	9.88	1,23	0,013	0,81	9,99	0,22	0,99	0,114	6,88	0,22

En revanche, les résultats expérimentaux sont mieux décrits par le modèle cinétique pseudo-second ordre, présentant des coefficients R^2 supérieurs à 0,99, et des valeurs Qe_{th} très proches des Qe_{exp}. Ce bon ajustement confirme la capacité de ce modèle à décrire fidèlement la cinétique d'adsorption dans le système étudié. Ce résultat est également en accord avec plusieurs travaux antérieurs ayant souligné la pertinence de ce modèle pour simuler des processus d'adsorption sur des biosorbants à faible coût [10], ainsi que pour des solutés organiques en solution aqueuse [11].

Par ailleurs, l'analyse des données selon le modèle de diffusion intra-particulaire révèle que les valeurs d'interception (C) sont différentes de zéro ($C \neq 0$). Cette observation indique que la diffusion intra-particulaire, bien qu'impliquée, n'est pas le seul mécanisme actif dans l'adsorption des colorants étudiés. De plus, cette étape ne constitue pas la phase cinétiquement limitante du processus global, ce qui indique la coexistence de plusieurs phénomènes, tels que la diffusion intra-particulaire et les interactions avec les groupes fonctionnels de surface [86, 90, 91]. En conclusion, l'adsorption de la FB et du BM suit bien le modèle cinétique pseudo-second ordre [92, 93].

III.2.4. Étude paramétrique

III.2.4.1. fluence de la concentration en adsorbant

L'étude de l'effet de la concentration en adsorbant est essentielle pour évaluer la faisabilité d'un procédé d'adsorption à l'échelle industrielle, tant sur le plan technique qu'économique, afin d'éviter le gaspillage de matière biosorbante. Dans cette étude, l'influence de la quantité des quatre types de biomasses sur l'adsorption de la fuchsine basique et du bleu de méthylène a été analysée. Les tests ont été réalisés en faisant varier la dose d'adsorbant de 0,05 g à 2 g

dans 50 mL de solution colorée à une concentration initiale de 10 mg/L, à température ambiante (23 °C). Les résultats, présentés dans la figure III.9, révèlent une tendance générale à la baisse des quantités adsorbées de FB et BM lorsque la masse de biosorbant augmente, quel que soit le type de biomasse utilisé. L'agglomération des particules de biosorbant réduit la surface spécifique et le nombre de sites actifs [94]. Par conséquent, une augmentation de la dose de biosorbant peut entraîner une sous-utilisation des sites, limitant ainsi le rendement global de l'adsorption [95].

Ce phénomène d'agglomération a également été mis en évidence dans d'autres travaux, notamment ceux de Boukhalfa et al. [96], qui ont souligné que l'accroissement de la masse de biosorbants réduit l'accessibilité des colorants aux sites actifs en raison de la compétition accrue entre les molécules adsorbées. Des observations comparables ont été faites par Karim et al. [94] lors de leurs travaux sur l'adsorption du bleu de méthylène par l'argile de Safi, soulignant que ce comportement est fréquemment observé avec différents matériaux adsorbants.

En ce qui concerne le rendement de décoloration, les meilleurs résultats ont été obtenus avec 0,05 g de biosorbants, permettant d'atteindre un taux de décoloration d'environ 90 % pour les deux colorants. Cette masse a ainsi été retenue comme valeur optimale pour les expériences ultérieures, car elle représente un bon compromis entre efficacité d'adsorption et quantité minimale de biosorbants utilisé.

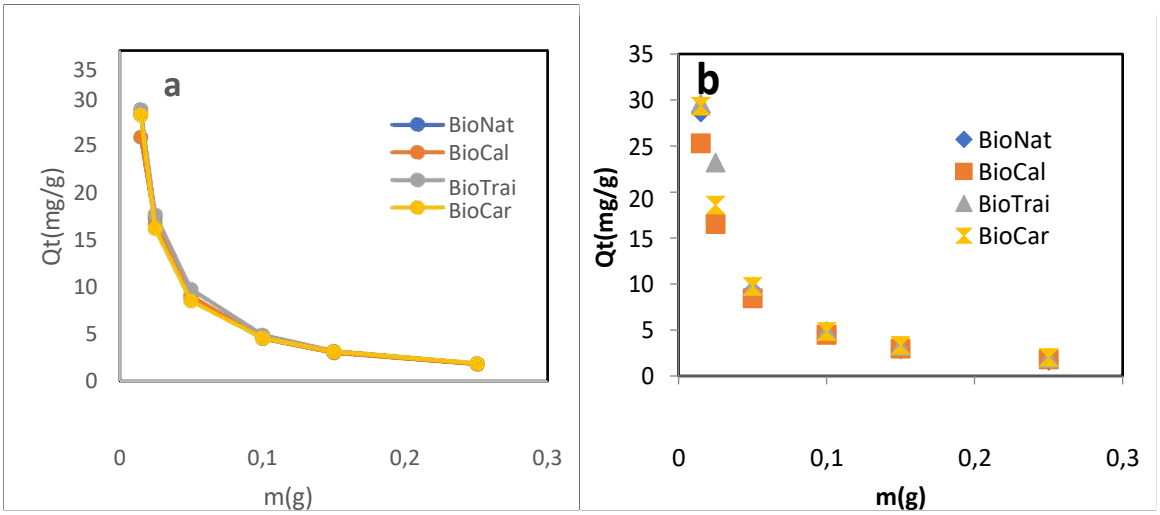


Figure III.9 : Influence de la dose d'adsorbant sur la quantité adsorbée de FB (a) et BM (b)

III.2.4.2. Influence de la concentration initiale du colorant

L'impact de la concentration initiale en colorant (FB et BM) sur la capacité d'adsorption des quatre types de biomasses a été évalué en faisant varier la concentration de l'adsorbat entre 20 mg/L et 140 mg/L.

La figure III.10 illustre une augmentation notable de la capacité d'adsorption des biomasses BioNat, BioCal, BioTrai et BioCar en réponse à l'élévation des concentrations initiales de la fuchsine basique et de bleu du méthylène. Cette évolution positive peut être attribuée à une meilleure occupation progressive des sites actifs lorsque la quantité de molécules de colorant disponibles en solution augmente. À mesure que la concentration du colorant augmente, un plus grand nombre de molécules diffusent vers la surface de l'adsorbant, ce qui entraîne une augmentation du taux d'adsorption. Au début du processus, l'adsorption est facilitée par la présence d'un grand nombre de sites actifs libres, permettant une interaction rapide avec les molécules en solution. Toutefois, à mesure que les sites d'adsorption se saturent, la vitesse du processus diminue progressivement.

Ce comportement met en évidence l'influence marquée de la concentration initiale du colorant sur le processus de biosorption, un constat fréquemment rapporté dans les études antérieures [97]. À des concentrations initiales plus élevées, généralement supérieures à 100 $mg \cdot L^{-1}$, le processus d'adsorption tend à atteindre un état stationnaire. Cet état traduit une saturation complète des sites disponibles à la surface du biosorbants, empêchant l'adsorption de nouvelles molécules de colorant. Par conséquent, la cinétique de biosorption ralentit et atteint un plateau. Dans cette étude, la concentration de saturation a été identifiée à 100 $mg \cdot L^{-1}$, ce qui concorde avec plusieurs résultats rapportés dans la littérature scientifique. Ce point de saturation reflète la capacité maximale d'adsorption des biosorbants ; au-delà de ce seuil, une augmentation supplémentaire de la concentration initiale du colorant n'entraîne plus de gain notable en termes d'adsorption. Ce comportement est crucial pour l'optimisation du procédé de biosorption en conditions réelles, car il permet d'exploiter au maximum la capacité du biosorbants tout en évitant tout gaspillage inutile [98].

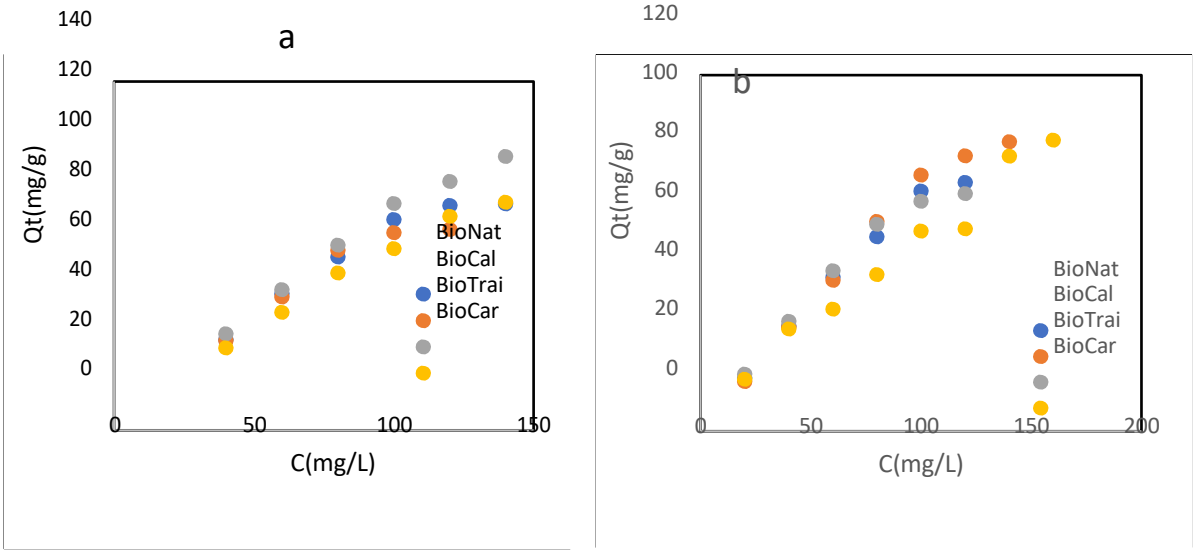


Figure III.10 : Influence de la concentration initiale en fuchsine basique (a) et bleu de méthylène (b) sur la capacité d'adsorption

III.2.5. Modélisation des isothermes

La modélisation des isothermes d'adsorption constitue un outil fondamental pour analyser les mécanismes d'interaction entre les adsorbats et la surface des adsorbants, et pour sélectionner le matériau le plus performant. Ces isothermes permettent de caractériser les propriétés de surface de l'adsorbant ainsi que la nature du processus d'adsorption. Dans le cadre de cette étude, les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués pour interpréter les données expérimentales.

L'analyse des données expérimentales de biosorption selon le modèle de Langmuir a été effectuée en traçant la courbe de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$, comme présenté dans la figure III.11 (a et c). La bonne linéarité des droites obtenues a permis l'estimation des paramètres caractéristiques du modèle, à savoir la capacité maximale d'adsorption (Q_m) et la constante de Langmuir, ainsi que les coefficients de corrélation associés. Les résultats obtenus, regroupés dans le tableau III.6, confirment l'adéquation du modèle de Langmuir pour décrire l'équilibre d'adsorption des colorants FB et BM sur les quatre biosorbants étudiés : BioNat, BioCal, BioTrai et BioCar. Les coefficients de corrélation élevés (0.96-0.99 pour le FB et 0.89-0.98 pour le MB) démontrent que le modèle de Langmuir décrit adéquatement le processus de biosorption, confirmant que celui-ci suit un mécanisme d'adsorption mono-moléculaire avec une distribution uniforme des sites d'adsorption. Les valeurs de R_L, comprises entre 0 et 1, soutiennent davantage la conclusion selon laquelle le processus de biosorption est favorable. Un R_L dans cette gamme suggère que le processus est réversible et que l'adsorption de FB et

MB sur les quatre biosorbants est efficace et favorable, comme l'ont montré des études antérieures dans des contextes similaires [99].

En plus du modèle de Langmuir, l'isotherme de Freundlich a également été appliqué aux données. La figure III.11 (b et d) illustre les représentations linéaires de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, permettant la détermination des constantes du modèle de Freundlich, à savoir le facteur d'intensité (1/n) et la constante de capacité d'adsorption (K_f). Ces paramètres fournissent des informations sur l'hétérogénéité de la surface des biosorbants et sur le caractère favorisé ou non du processus d'adsorption. Le paramètre 1/n, en particulier, renseigne sur l'intensité de l'adsorption et l'hétérogénéité des sites de biosorption. L'adsorption est dite favorable lorsque la valeur de 1/n est inférieure à 1. Dans cette étude, toutes les valeurs de 1/n étaient inférieures à 1, confirmant une adsorption favorable de FB et MB sur les quatre biosorbants (BioNat, BioCal, BioTrai, BioCar), ce qui est en accord avec les valeurs de R_L dérivées du modèle de Langmuir. Les caractéristiques d'adsorption favorables sont corroborées par la grandeur de K_f, qui reflète la capacité d'adsorption. Les coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les deux modèles offrent une mesure quantitative de l'ajustement des données expérimentales aux isothermes théoriques. Pour l'ensemble des quatre biosorbants, les coefficients de corrélation élevés obtenus avec le modèle de Langmuir suggèrent une adsorption de type monomoléculaire sur des sites homogènes, confirmant une bonne adéquation entre le modèle et les données expérimentales.

Globalement, l'analyse croisée des modèles de Langmuir et de Freundlich permet de mieux cerner les mécanismes d'adsorption mis en jeu, révélant que les quatre biosorbants étudiés possèdent des propriétés adsorbantes prometteuses. En particulier, les capacités maximales d'adsorption (Q_m) obtenues via le modèle de Langmuir pour BioNat, BioCal, BioTrai et BioCar surpassent celles rapportées pour d'autres adsorbants utilisés dans la rétention du bleu de méthylène et de la fuchsine basique [23-25], Ces valeurs plus élevées sont liées à la cristallinité et à la morphologie des biosorbants. Ces résultats montrent que BioNat et BioCal, BioTrai, sont de nouveaux matériaux économiques, efficaces et écologiques pour l'adsorption de colorants, en particulier MB et BF.

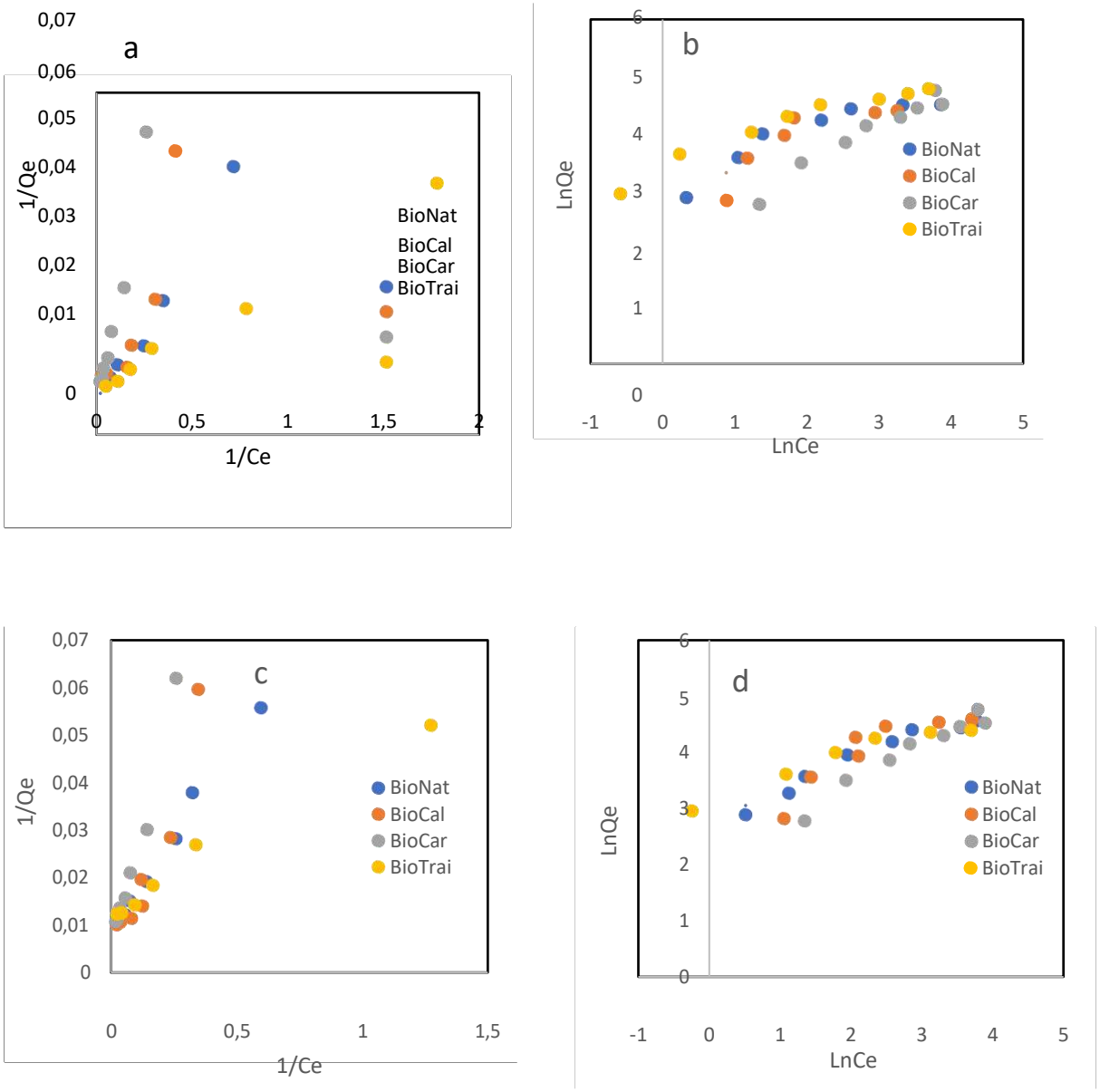


Figure III.11 : Modèle d`isotherme Isotherme d'adsorption de la FB (Langmuir (a) et Freundlich (b)) et du BM (Langmuir (c) et Freundlich (d))

Tableau III. 6 : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de la FB sur les différentes biomasses

	Langmuir				Freundlich		
	K_l (L/mg)	Q_m(mg/g)	R_L	R^2	K_f(L/mg)	n	R^2
BioNat	0,20	111	0,20	0,99	22,6	2,38	0,83
BioCal	0,16	100	0,23	0,99	17,35	1,88	0,70
BioTrai	0,33	125	0,13	0,96	$3{,}3*10^{-4}$	0,42	0,93
BioCar	0,034	166,6	0,59	0,98	7,72	1,47	0,95

Tableau III.7 : Paramètres des modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les quatre biomasses (BioNat, BioCal, BioTrai et BioCar)

	Langmuir				Freundlich		
	K_l (L/mg)	Q_m(mg/g)	R_L	R^2	K_f(L/mg)	n	R^2
BioNat	0,2	111,11	0,29	0,99	15,82	1,88	0,94
BioCal	0,07	142,85	0,39	0,89	15,10	0,55	0,78
BioTrai	0,30	90,90	0,16	0,99	24,04	2,70	0,93
BioCar	0,09	83,33	0,35	0,93	13,39	2,32	0,92

Table III.8. Comparaison des capacités d'adsorption de BioNat, BioCal, BioTrai et BioCar avec d'autres adsorbants

Dye	**Adsorbent**	**Q_m (mg g^{-1})**	**Reference**
MB	Bone Char	113-119	[103]
	Kaïcedra	39,40	[104]
	Pin	79.65	[104]
	Loofah (Luffa Cylindrica)	174	[106]
	Bio Nat	111,11	Cette étude
	BioCal	142,85	Cette étude
	BioTrai	83,33	Cette étude
	BioCar	90,90	Cette étude
FB	Loofah (Luffa Cylindrica)	1,64	[106]
	Bio Nat	111	Cette étude
	BioCal	100	Cette étude
	BioTrai	125	Cette étude
	BioCar	166,6	Cette étude

III.2.6. Etude thermodynamique

Pour étudier la nature thermodynamique de l'adsorption de la fuchsine basique et du bleu de méthylène sur les quatre biomasses de la température a été examiné. En se basant sur l'équation de Van't Hoff, les courbes représentant ln K_d en fonction de 1/T ont été tracées (Figure III.12).

À partir des pentes et des ordonnées à l'origine de ces courbes, les paramètres thermodynamiques, à savoir l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), ont été déterminés. Les valeurs obtenues sont regroupées dans les tableaux III.9 et III.10.

Les résultats montrent que les valeurs de ΔH˚ varient selon la nature de la biomasse et du colorant. Pour certaines combinaisons, notamment l'adsorption de FB et BM sur les biomasses brute (BioNat) et activée (BioTrai), les valeurs de ΔH˚ sont négatives, indiquant un processus exothermique. Ce phénomène indique que l'adsorption est un processus exothermique, impliquant principalement des interactions physiques telles que les liaisons hydrogène, les forces de Van der Waals ou les interactions électrostatiques [29]. Par ailleurs, les valeurs négatives de ΔS˚ observées pour ces mêmes systèmes indiquent une réduction du désordre au niveau de l'interface solide-liquide, probablement liée à une structuration ordonnée des molécules de colorant sur la surface du biosorbants [107, 108].

À l'inverse, l'adsorption sur les biomasses calcinée (CBio Cal) et carbonisée (BioCar) présente des valeurs positives de ΔH˚, caractérisant un processus endothermique, qui nécessite un apport d'énergie externe. Ce type de comportement est typique lorsque l'adsorption implique la rupture de liaisons entre les molécules de solvatation (par exemple, l'eau) ou la surmontée de barrières énergétiques dues à la répulsion électrostatique [109]. Dans ces cas, Les valeurs positives de ΔS˚ indiquent une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide, probablement liée à la libération de molécules d'eau adsorbées à la surface de la biomasse ou à des réarrangements structuraux internes [96, 110].

En ce qui concerne l'énergie libre de Gibbs (ΔG˚), toutes les valeurs obtenues sont négatives, quelles que soient la biomasse et le colorant étudiés. Cela indique que l'adsorption est spontanée dans les conditions expérimentales appliquées. Ces résultats confirment la faisabilité thermodynamique du processus d'adsorption, qu'il soit exothermique ou endothermique, et renforcent les observations faites dans des travaux antérieurs [111,112].

En conclusion, l'analyse thermodynamique ne se limite pas à déterminer le caractère exothermique ou endothermique de l'adsorption selon le type de traitement appliqué à la biomasse ; elle permet également d'approfondir la compréhension des mécanismes d'interaction entre les colorants et les sites actifs des biosorbants. Ces informations sont essentielles pour optimiser les procédés de traitement des eaux usées contenant des colorants synthétiques, en orientant le choix de l'adsorbant en fonction des conditions opératoires, ainsi que des contraintes économiques et environnementales.

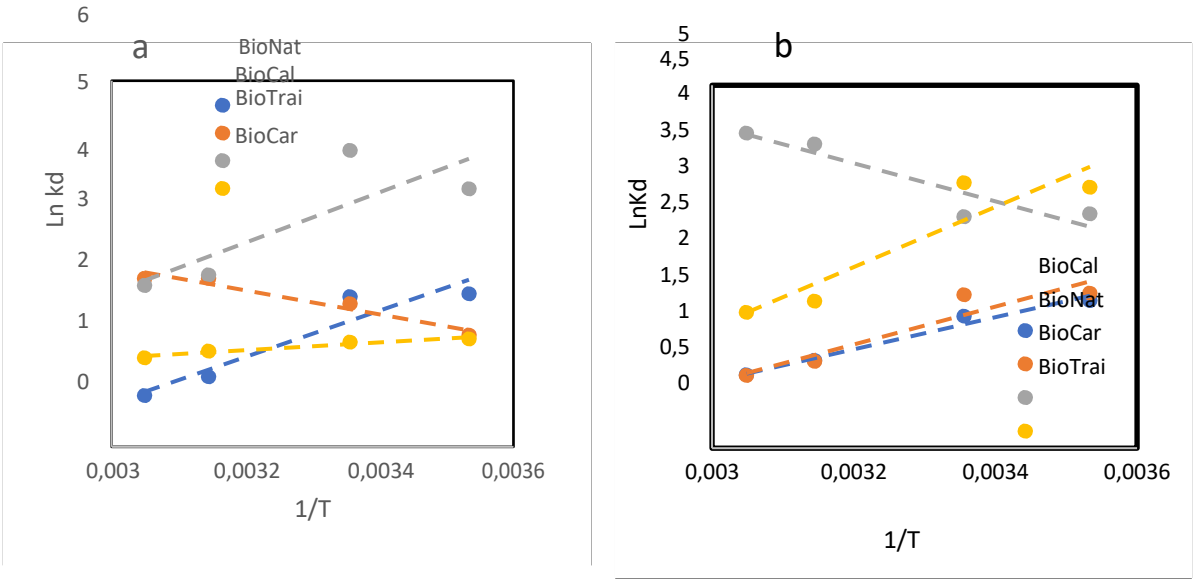


Figure III.12 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption de la FB (a) et du BM (b)

Tableau III. 9 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la FB

Adsorbant	**ΔH° (kJ/mol)**	**ΔS° (J/mol K**	**ΔG° (kJ/mol)**			
			T (K) : 283	**298**	**318**	**328**
Bio Nat	-31,52	-88,6	-5,92	-6,09	-3,04	-2,45
BioCal	16,34	73,62	-4,31	-5,81	-7,2	-7,52
BioTrai	-34.22	-81.72	-9,44	-12,03	-7,44	-7,21
Bio Car	-5,73	-3,73	-4,16	-4,25	-4,15	-3,97

Tableau III.10 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM

Adsorbant	**ΔH° (kJ/mol)**	**ΔS° (J/mol K**	**ΔG° (kJ/mol)**			
			T (K) : 283	**298**	**318**	**328**
BioNat	-21,65	-57,44	-5,02	-5,24	-3,16	-2,73
BioCal	-18,38	-47,72	-4,78	-4,50	-3,19	-2,75
BioTrai	-34,43	-89,45	-8,46	-9,06	-5,35	-5,10
Bio Car	21,80	102,34	-7,60	-7,90	-11,08	-11,84

III.3. Adsorption dans les systèmes binaires

Après avoir étudié l'adsorption de chaque colorant sur la biomasse calcinée, nous sommes intéressés au mélange des deux colorants pour évaluer la compétition entre les adsorbats (FB/BM) sur les mêmes sites d'adsorption. Dans cette partie nous avons effectué des séries d'expérience d'adsorption en mélange binaire sur la biomasse calcinée aux conditions suivantes : concentration des adsorbats de 20 mg/L (C_{FB}=20mg/L et C_{BM}=20mg/L), dose de l'adsorbant de 0.03 g, volume de la solution de 30 mL et température ambiante.

III.3.1. Cinétique d'adsorption compétitive

La cinétique d'adsorption compétitive d'un mélange équimolaire de deux colorants (FB et BM) chacun à une concentration initiale de 20 mg/L, a été étudiée en faisant varier le temps de contact entre 3 et 80 minutes, dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. La même démarche expérimentale que pour les systèmes monocomposés a été appliquée. La cinétique d'adsorption a ensuite été étudiée dans un système binaire non équimolaire FB/BM :1/2, sous les mêmes conditions expérimentales que pour le mélange équimolaire. Les résultats obtenus (Figure III.13) montrent une augmentation progressive de la capacité d'adsorption des deux colorants avec le temps jusqu'à atteindre un équilibre à 60 minutes. L'augmentation rapide de la quantité adsorbée au cours des premières minutes de contact s'explique par la grande disponibilité des sites actifs présents à la surface de la biomasse calcinée. Cette phase est suivie d'un ralentissement progressif du processus, attribuable à la saturation progressive des sites d'adsorption. La capacité maximale obtenue pour chaque colorant dans le mélange non équimolaire est de 36,45 mg/g pour la FB et de 35,74 mg/g pour le BM, ce qui indique que la présence du second colorant n'affecte pas significativement l'adsorption de l'autre.

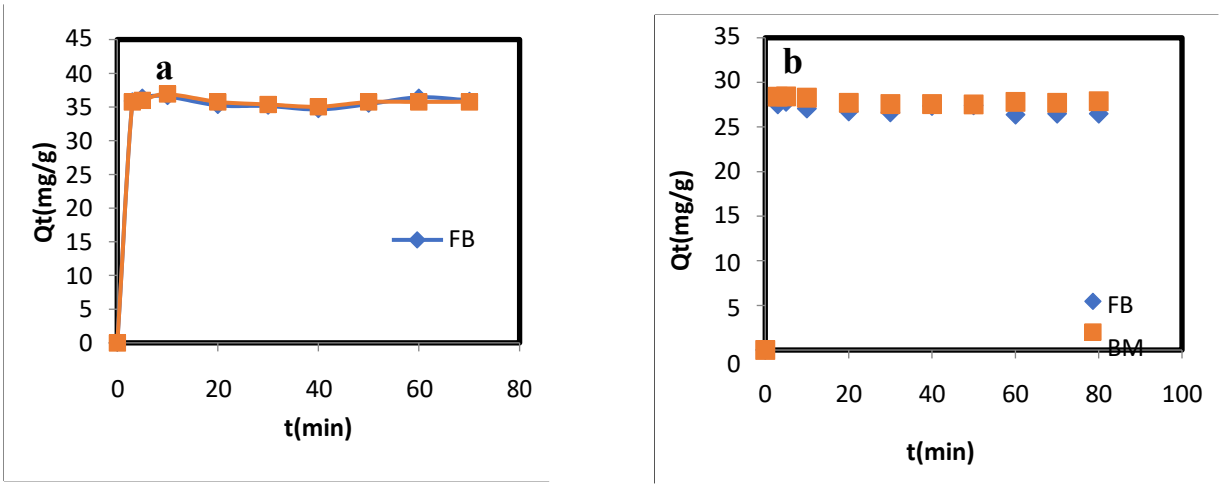


Figure III.13 : Effet du temps de contact sur l'adsorption compétitive de FB/BM :1/1 (a) et FB/BM :1/3 (b)

III.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption du mélange binaire FB/BM, en conditions équimolaires et non équimolaires, a été effectuée en appliquant trois modèles cinétiques classiques : le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. Cette démarche visait à identifier le mécanisme prédominant régissant le processus d'adsorption sur la biomasse étudiée. Les résultats, présentés dans les figures III.14 et III.15, ainsi que les paramètres cinétiques regroupés dans les tableaux III.11 et III.12, indiquent clairement que, dans les deux systèmes, le modèle de pseudo-second ordre offre la meilleure description du phénomène d'adsorption, avec des coefficients de corrélation très élevés (R^2 = 0,99) pour les deux colorants. En conditions équimolaires, les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées par ce modèle (QethéFB = 37,03 mg/g ; QethéBM = 35,71 mg/g) sont très proches des valeurs expérimentales (QeexpFB = 36,02 mg/g ; QeexpBM = 35,74 mg/g), ce qui confirme la pertinence de ce modèle pour décrire l'adsorption simultanée des deux colorants. De même, en conditions non équimolaires, le modèle de pseudo-second ordre reste prédominant avec une excellente corrélation (R^2 = 0,99), et les quantités adsorbées calculées sont comparables aux valeurs expérimentales (27,02 mg/g pour FB et 27,77 mg/g pour le BM), ce qui suggère que le processus est dominé par une chimisorption, mettant en jeu des interactions électrostatiques spécifiques entre les colorants et les sites actifs de l'adsorbant. En revanche, les modèles de pseudo-premier ordre et de diffusion intra-particulaire présentent des coefficients de corrélation nettement plus faibles, indiquant qu'ils ne permettent pas de décrire de manière satisfaisante les mécanismes d'adsorption dans ces systèmes binaires.

Ces observations sont cohérentes avec d'autres travaux rapportés dans la littérature [113, 114] confirmant la dominance du modèle de pseudo-second ordre dans les processus d'adsorption de colorants en mélange.

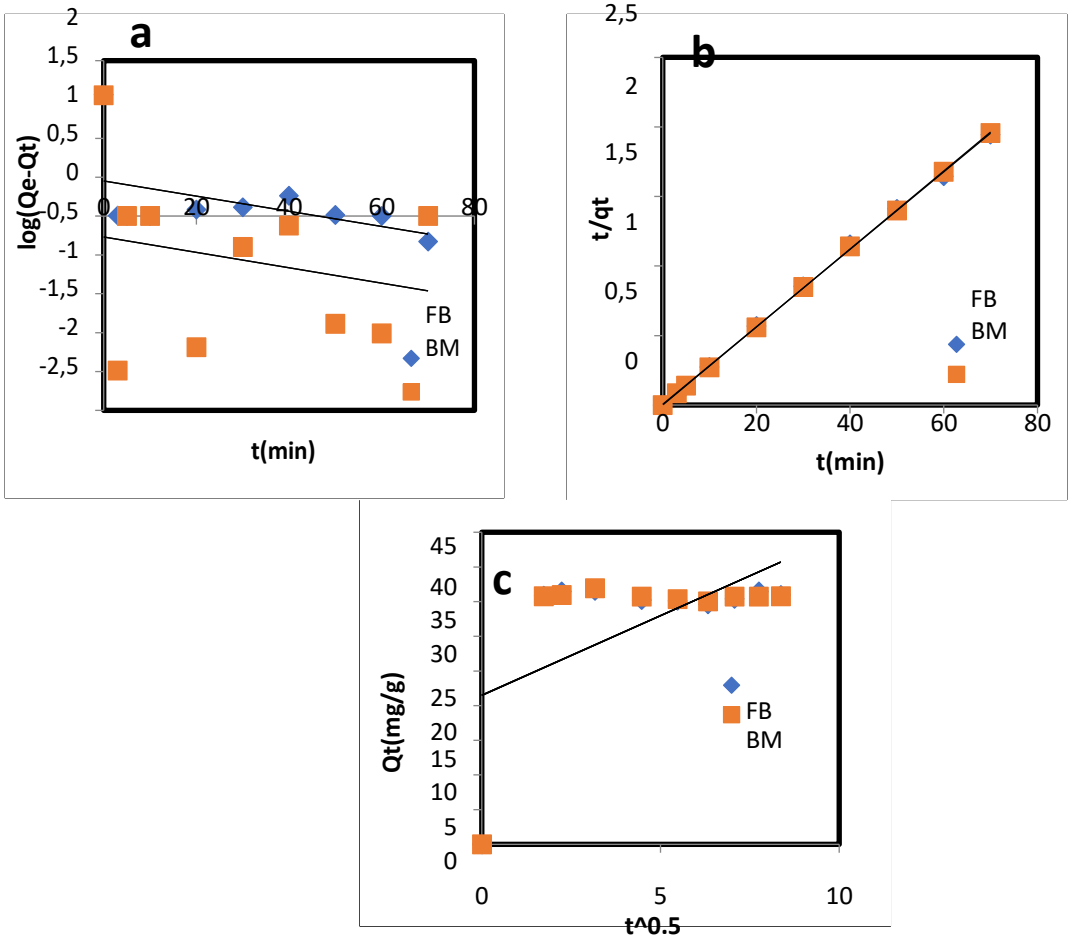


Figure III.14 : Modèles cinétiques appliqués à l'adsorption en mélange équimolaire de la FB et du BM: (a) modèle de pseudo-premier ordre, (b) modèle de pseudo-second ordre et (c) modèle de diffusion intra-particulaire

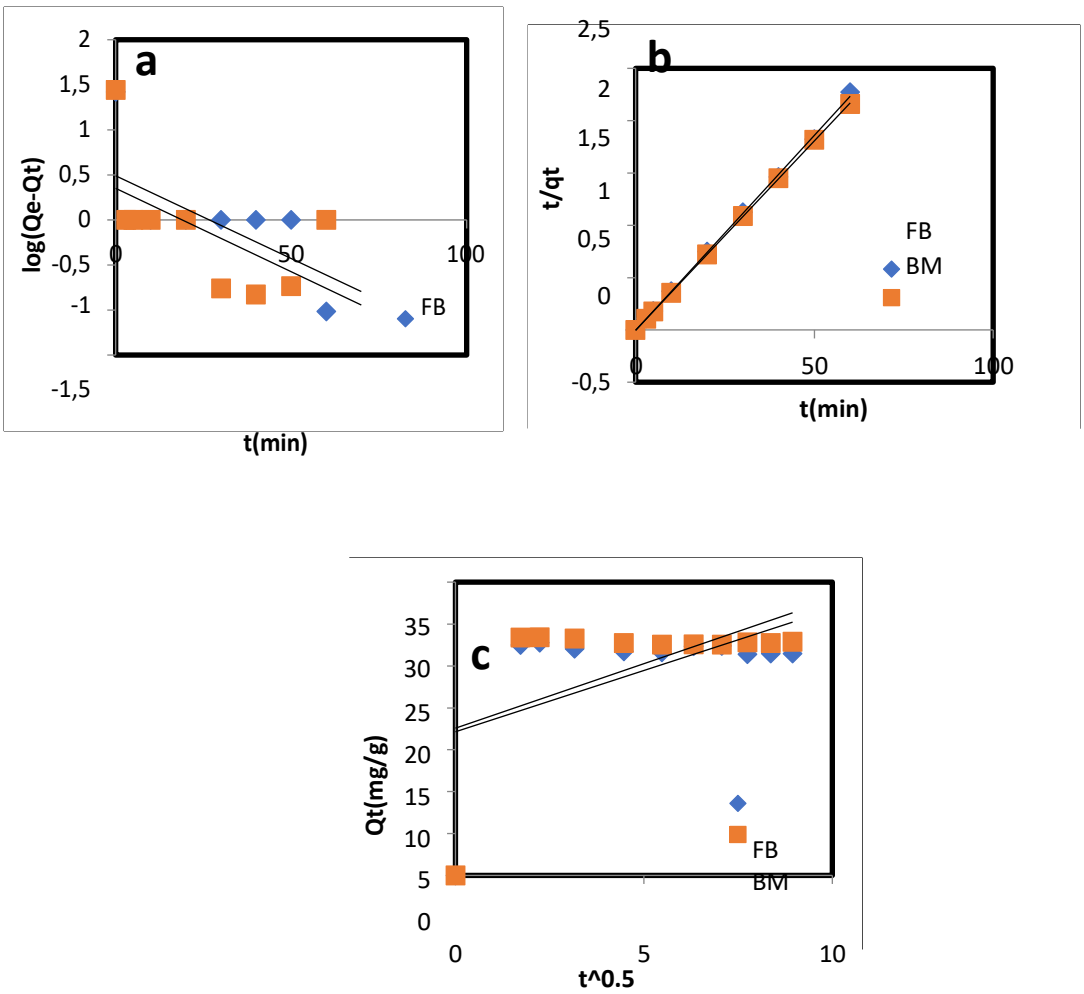


Figure III.15 : Modèles cinétiques appliqués à l'adsorption en mélange non équimolaire de la FB et du BM: (a) modèle de pseudo-premier ordre, (b) modèle de pseudo-second ordre, et (c) modèle de diffusion intra-particulaire

Tableau III.11 : Paramètres cinétiques d'adsorption de la FB et du BM dans le système binaire équimolaire

	Pseudo-premier ordre				**Pseudo- deuxième ordre**				**Diffusion intraparticule**		
	K_1 (min^{-1})	R^2	q_{exp} (mg/g	$q_{thé}$ (mg/g	K_2	R^2	q_{exp} (mg/g)	$q_{thé}$ (mg/g)	Kid (mg/g $min^{1/2}$)	R^2	C
FB	0,45	0,23	36,45	0,99	0,14	0,99	36,02	37,03	2,299	0,325	21,46
BM	0,26	0,05	35,74	0,99	13,06	0,99	35,74	35,71	2,293	0,323	21,52

Tableau III.12 : Paramètres de cinétique d`adsorption de la FB et du BM dans le système binaire non équimolaire

	Pseudo-premier ordre				**Pseudo- deuxième ordre**				**Diffusion intra -articule**		
	K_1 (min^{-1}	R^2	q_{exp} (mg/g	$q_{thé}$ (mg/ g	K_2	R^2	q_{exp} (mg/g)	$q_{thé}$ (mg/g)	Kd (mg/g $min^{1/2}$)	R^2	C
FB	0,0075	0,42	26,39	1,63	1,36	0,99	26,39	27,02	1,46	0,33	17,14
BM	0,0078	0,34	27,97	1.41	1,29	0,99	27,97	27,77	1,54	0,33	17,57

III.3.3. Modélisation des isothermes

La modélisation des isothermes d'adsorption du mélange binaire FB/BM a été réalisée en appliquant les modèles généralisés de Langmuir et de Freundlich, afin d'évaluer le comportement d'adsorption en équilibre dans les deux conditions équimolaire et non équimolaire. Sous conditions équimolaires, l'analyse des données (Figure III.16 et Tableau III.13), met en évidence une meilleure concordance avec le modèle de Langmuir, comme l'attestent les valeurs élevées des coefficients de détermination (R^2_FB = 0,88 ; R^2_BM = 0,91), supérieures à celles obtenues avec le modèle de Freundlich (R^2_FB = 0,80 ; R^2_BM = 0,72). Cette adéquation suggère que le phénomène d'adsorption s'effectue sous forme de monocouche sur une surface présentant une homogénéité des sites actifs. Par ailleurs, les capacités maximales d'adsorption observées s'élèvent à 250 mg/g pour les deux colorants. Les valeurs du facteur de séparation RL, comprises entre 0 et 1 (RL_FB = 0,38 ; RL_BM = 0,33), confirment le caractère thermodynamiquement favorable du processus. En revanche, en condition non équimolaire (Figure III.17, Tableau III.14), le modèle de Freundlich s'ajuste mieux aux données expérimentales avec des R^2 plus élevés (R^2 FB = 0,86 ; R^2BM = 0,70) par rapport à Langmuir (R^2FB = 0,66 ; R^2BM = 0,24), ce qui indique un passage d'un mécanisme d'adsorption en monocouche à un mécanisme en multicouches. Cette variation de comportement peut être expliquée par les différences de concentrations initiales entre les deux colorants, induisant une compétition inégale pour les sites actifs et une distribution non uniforme à la surface de la biomasse. Les valeurs du paramètre 1/n du modèle de Freundlich, situées entre 0 et 1, confirment que l'adsorption reste favorable dans les deux situations. Ainsi, le modèle de Langmuir s'ajuste mieux aux conditions équimolaires, tandis que le modèle de Freundlich décrit de manière plus appropriée l'adsorption en milieu non équimolaire.

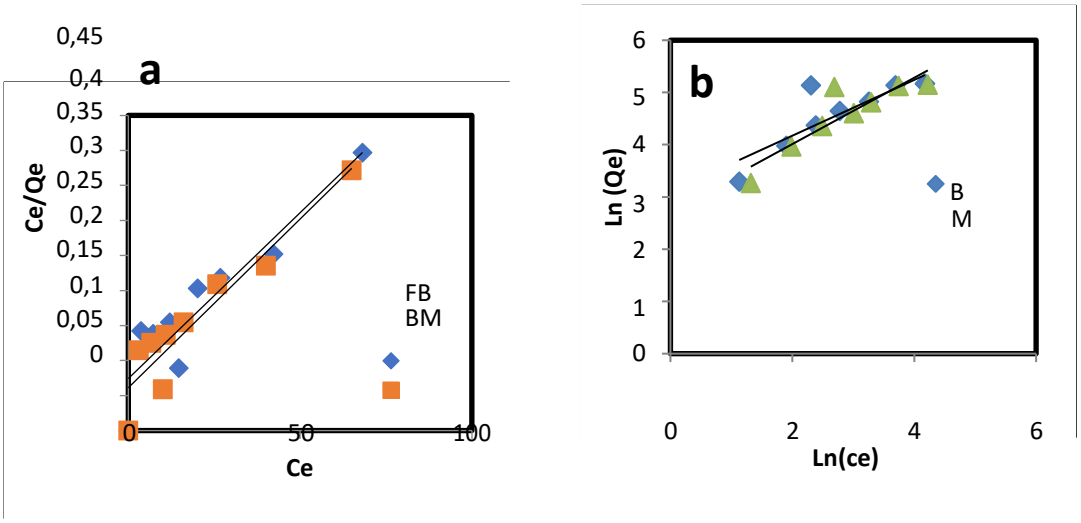


Figure III.16 : Isothermes d'adsorption de la FB et du BM dans un mélange équimolaire : Langmuir (a) et Freundlich (b)

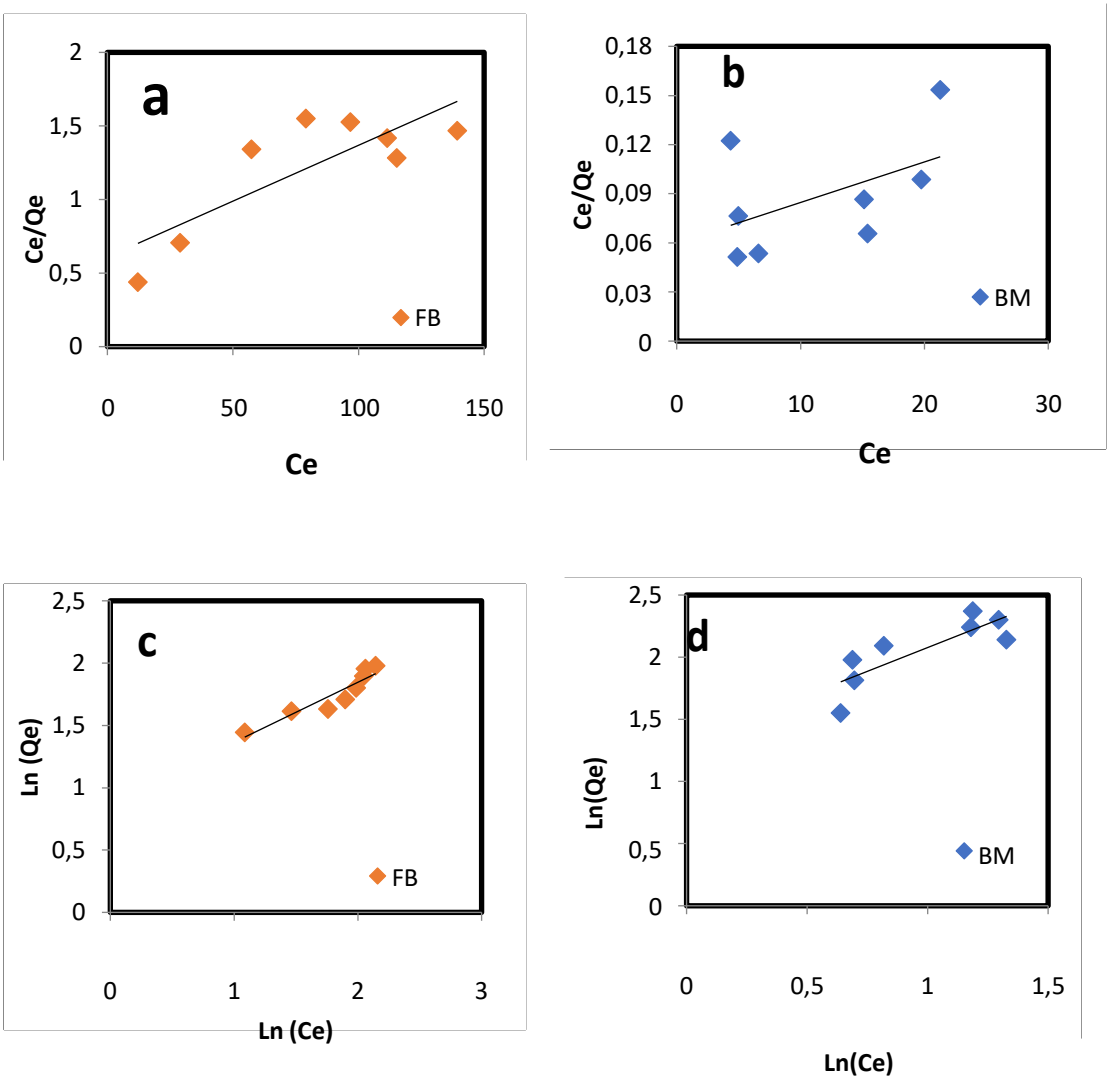


Figure III.17 : Isothermes d'adsorption de la FB et du BM dans un mélange non équimolaire : Langmuir (a) et Freundlich (b)

Tableau III.13 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich relatifs à l'adsorption de la FB et du BM en mélange équimolaire

isothermes	paramètres	FB	BM
Langmuir	qm (mg/g)	250	250
	KL(L/mg)	0,041	0,057
	R^2	0,88	0,91
	RL	0,38	0,33
Freundlich	K_f	3,20	3,72
	1/n	0,57	0,63
	n	1,58	1,75
	R^2	0,80	0,72

Tableau III.14 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich correspondant à l'adsorption de la FB et du BM en mélange non équimolaire

Isothermes	Paramètres	FB	BM
Langmuir	Qm (mg/g)	131,46	400
	KL(L/mg)	0,012	0,041
	R^2	0,66	0,24
	RL	0,25	0,45
Freundlich	K_f	2,41	3,71
	1/n	0,48	0,76
	n	2,08	1,31
	R^2	0,86	0,68

III.3.4. Etude thermodynamique

L'analyse thermodynamique de l'adsorption simultanée de la fuchsine basique (FB) et du bleu de méthylène (BM) sur la biomasse calcinée met en lumière l'impact significatif de la composition du mélange sur la nature du processus d'adsorption. En configuration équimolaire (Figure III.18, Tableau III.15), les valeurs négatives de l'énergie libre standard ($\Delta G°$) observées pour les deux colorants révèlent le caractère spontané de l'adsorption. Concernant

la fuchsine basique, le processus se distingue par une nature endothermique (ΔH° = 17,85 kJ/mol), accompagnée d'une augmentation de l'entropie à l'interface solide/liquide (ΔS° = 77,81 J/mol·K), ce qui témoigne d'une forte affinité entre le colorant et la surface adsorbante. En revanche, l'adsorption du BM est exothermique (ΔH° = –16.41 kJ/mol) et s'accompagne d'une diminution du désordre (ΔS° = –39.89 J/mol·K), ce qui suggère une interaction plus ordonnée avec la surface adsorbante. Sous condition non équimolaire (Figure III.19, Tableau III.16), le comportement thermodynamique s'inverse : l'adsorption du FB devient non spontanée (ΔG° > 0) et exothermique (ΔH° = –10.64 kJ/mol), avec une perte d'entropie (ΔS° = –46.44 J/mol·K), alors que celle du BM devient endothermique (ΔH° = 7.33 kJ/mol) et désordonnée (ΔS° = 9.09 J/mol·K), bien que non spontanée (ΔG° > 0). Ces résultats soulignent que la variation des proportions des colorants dans le mélange influence considérablement la nature thermodynamique de leur adsorption, montrant que l'interaction compétitive entre les molécules peut modifier le mécanisme global du processus.

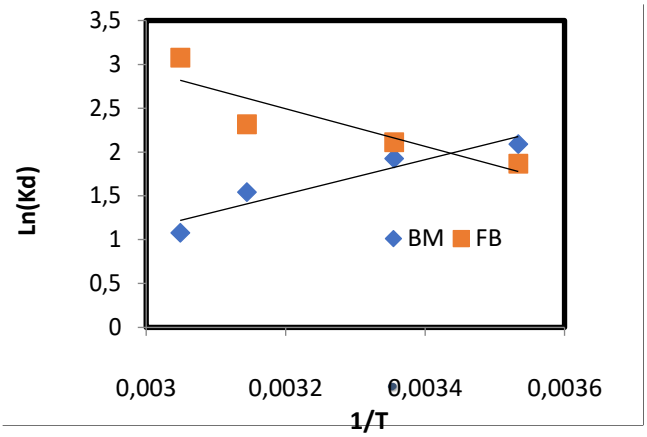
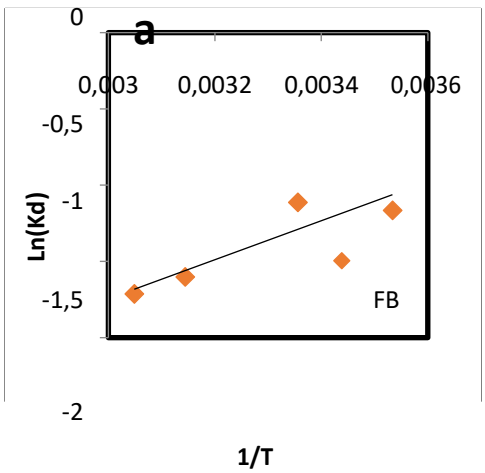


Figure III.18 : Thermodynamique d`adsorption FB ET BM en mélange équimolaire



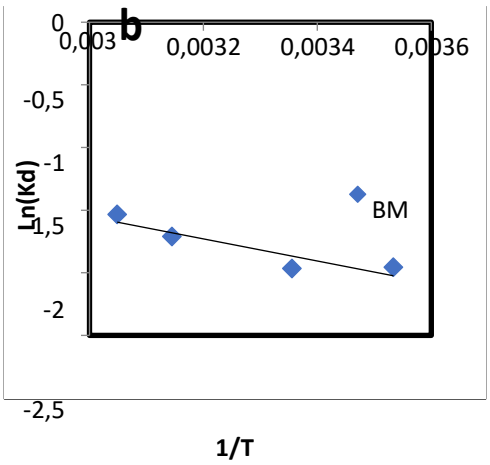


Figure III.19 : Etude thermodynamique d'adsorption de FB (a) et BM (b) dans un mélange non équimolaire

Tableau III.15 : Paramètres thermodynamiques associés à l'adsorption de la FB et du BM en mélange équimolaire

FB				BM		
T(K)	ΔG°(kJ/mol)	ΔS°(J/mol K)	ΔH°(kJ/mol)	ΔG°(kJ/mol)	ΔS°(J/mol K)	ΔH°(kJ/mol)
283	-4,39	17,81	17,85	-4,91	-39,89	-16,41
298	-5,23			-4,77		
318	-6,12			-4,07		
328	-8,52			-2,93		

Tableau III.16 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la FB et du BM dans un mélange non équimolaire

FB				BM		
T(K)	ΔG°(kJ/mol)	ΔS°(J/mol K)	ΔH°(kJ/mol)	ΔG°(kJ/mol)	ΔS°(J/mol K)	ΔH°(kJ/mol)
283	2,47	-46,44	-10,64	4,66	9,09	7,33
298	2,76			4,88		
318	4,23			4,52		
328	4,66			4,18		

III.3.5. Étude paramétrique du système binaire FB/BM

III.3.5.1. Influence de la masse d'adsorbant

L'impact de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination (R, %) de la fuchsine basique et du bleu de méthylène a été évalué en variant la quantité de biomasse calcinée entre 0,01 et 0,15 g dans 30 mL d'une solution binaire à 40 mg/L, avec un temps de contact de 60 minutes. Les données de la Figure III.20 indiquent qu'une augmentation de la masse d'adsorbant entraîne une diminution de la quantité adsorbée par gramme, tandis que le taux d'élimination progresse jusqu'à atteindre un maximum à 0,06 g, avec des valeurs optimales de R de 85,13 % et 81,15 % pour la FB et le BM respectivement. Cette diminution de la capacité d'adsorption est attribuée à une surcharge des sites actifs, à une possible

agglomération des particules ou à une diffusion limitée du colorant à des doses élevées. Par contre, l'augmentation de l'efficacité d'élimination s'explique par un plus grand nombre de sites disponibles pour retenir le colorant. Au-delà de 0,06 g, le rendement atteint un plateau, indiquant la saturation du système. Ces résultats permettent de déterminer la masse de sorbant optimale pour maximiser l'efficacité sans gaspiller de matière.

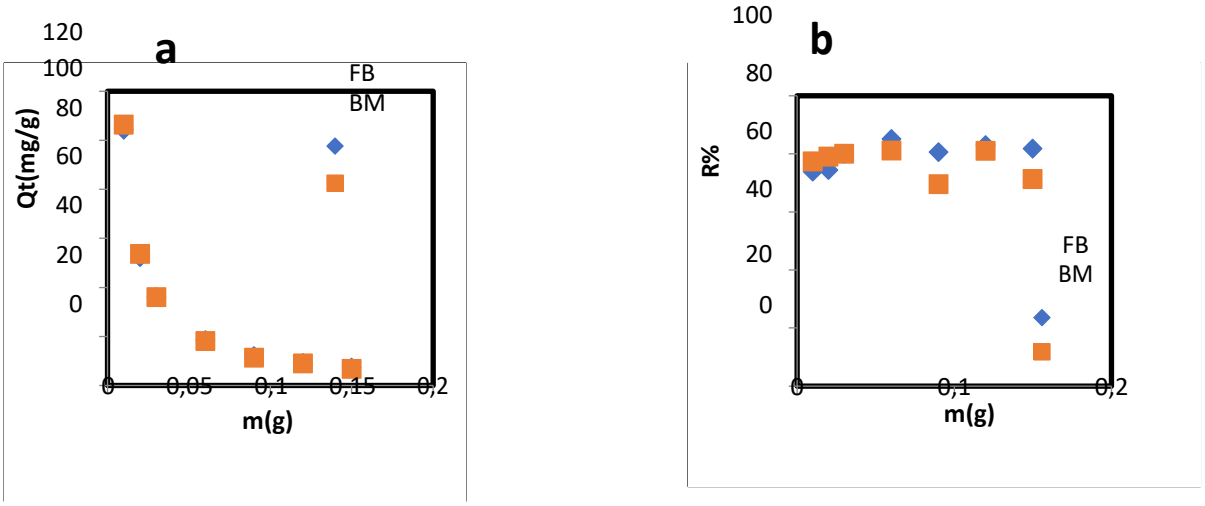


Figure III.20 : Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination de la fuchsine basique et du bleu de méthylène en solution binaire (C_0 = 40 mg/L, V = 30 mL, t = 60 min, T = 25 °C)

III.3.5.2. ence de concentration initiale d'adsorbat

L'influence de la concentration initiale du mélange binaire sur l'adsorption de la fuchsine basique et du bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption a été étudié en utilisant un mélange équimolaire avec une concentration variant de30 mg/L à 240 mg/L et une durée de contact avec de 60 min. Les résultats, présentés dans la figure III.21a, indiquent que la quantité de colorant adsorbée par unité de masse de BioCal augmente avec la concentration initiale, atteignant une capacité maximale de 171,83 mg/g pour FB et 174,98 mg/g pour BM. Cette augmentation est attribuée à la disponibilité accrue des molécules de colorant à proximité des sites actifs, ce qui facilite leur adsorption. D'autre part, comme le montre la figure III.21b, le rendement d'élimination diminue progressivement à mesure que la concentration initiale augmente. Il passe de 87,54 % à 71,72 % pour FB, et de 89,70 % à 72,90 % pour BM. Cette diminution s'explique par la saturation progressive des sites actifs de l'adsorbant, ce qui réduit l'efficacité relative de rétention des colorants à des concentrations élevées.

Les rendements élevés obtenus à de faibles concentrations, avec des valeurs convergentes pour les deux colorants, reflètent la forte affinité du biosorbant pour les deux molécules et la faible compétition entre elles, indiquant que les sites d'adsorption sont encore largement disponibles et non sélectifs dans ces conditions.

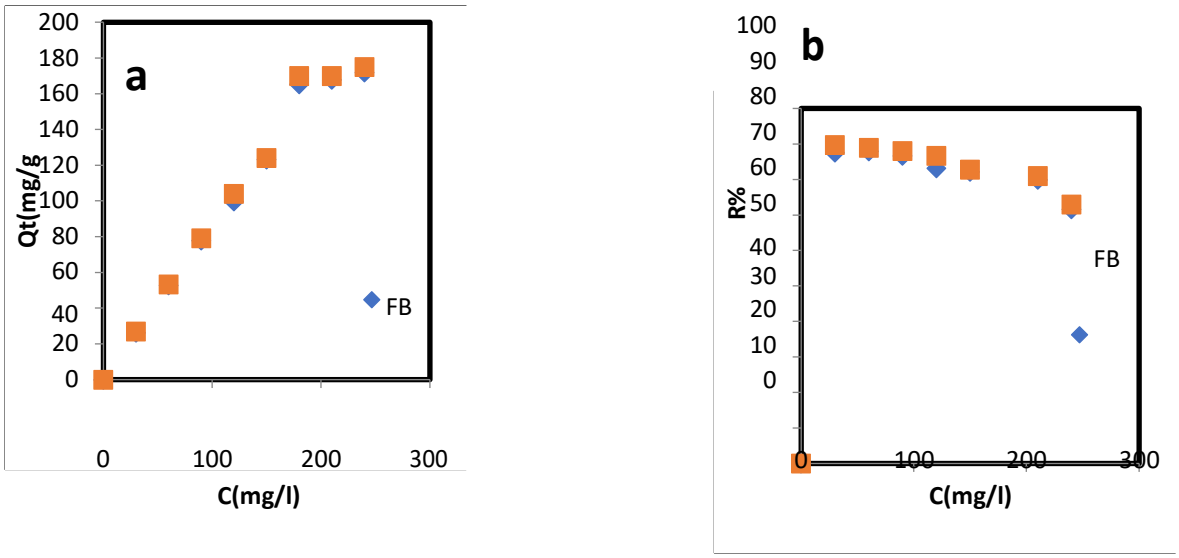


Figure. III.21 : Effet de la concentration initiale de la FB et du BM en du mélange de colorants sur (a) la capacité d'adsorption à l'équilibre et (b) l'efficacité d'élimination dans les conditions suivantes : V = 30 mL, m = 0,06 g, t = 60 min, T = 25 °C

III.3.5.3. fluence de température

L'influence de la température sur l'adsorption simultanée de la fuchsine basique et du bleu de méthylène dans un système binaire a été examinée dans une plage de 10 °C à 55 °C, avec un temps de contact fixé à 60 minutes. Les résultats (Figure III.22) ont montré un comportement contrasté entre les deux colorants. La capacité d'adsorption de la FB augmente avec la température, ce qui indique un processus endothermique, tandis que la capacité d'adsorption du BM diminue, ce qui indique un comportement exothermique. Ces observations reflètent des mécanismes d'interaction différents pour chaque colorant avec le biosorbant, bien qu'il y ait une tendance générale similaire entre les systèmes mono- et binaires. L'effet de la température s'avère donc être un paramètre clé dans l'optimisation des conditions d'adsorption.

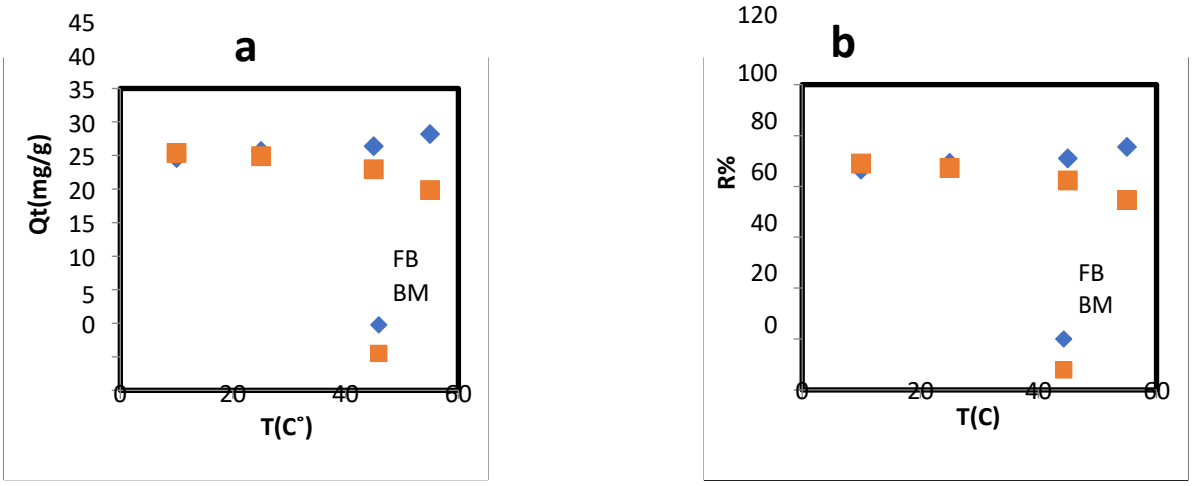


Figure III.22 : Influence de la température du système binaire sur la capacité d'adsorption de la FB et du BM (a) et le rendement d'élimination (b)

III.4. Capacité de désorption et réutilisation de l'adsorbant

La régénération des adsorbants constitue un enjeu économique majeur dans les procédés de traitement. Afin d'éviter la dégradation et mieux évaluer l'effet d'adsorption-désorption et la récupération du produit adsorbé et de l'adsorbant, nous avons utilisé la technique de régénération par agitation magnétique. La désorption du BM adsorbé sur la biomasse native a été faite par l'eau distillée, NaOH (0.1 M), NaCl (0.1 M) et l'éthanol pur.

III.4.1. Effet du temps de désorption

La figure III.23 illustrent l'évolution de la quantité désorbée ainsi que du rendement de désorption en fonction du temps. À l'instar du phénomène de biosorption, la désorption des colorants s'est révélée rapide au cours des deux premières heures (environ 0,15 mg/g), ce qui s'explique par la facilité de diffusion des molécules de colorant depuis la surface du biosorbant vers la solution de désorption. Ensuite, la désorption est devenue lente, et dans ce cas elle peut être expliquée par la diffusion du colorant de l'intérieur de la biomasse vers l'extérieur. Un état d'équilibre est atteint après 8 heures de contact avec la solution de désorption. La quantité maximale de désorption est d'environ 2.03 mg/g avec un rendement de désorption de 56.22%.

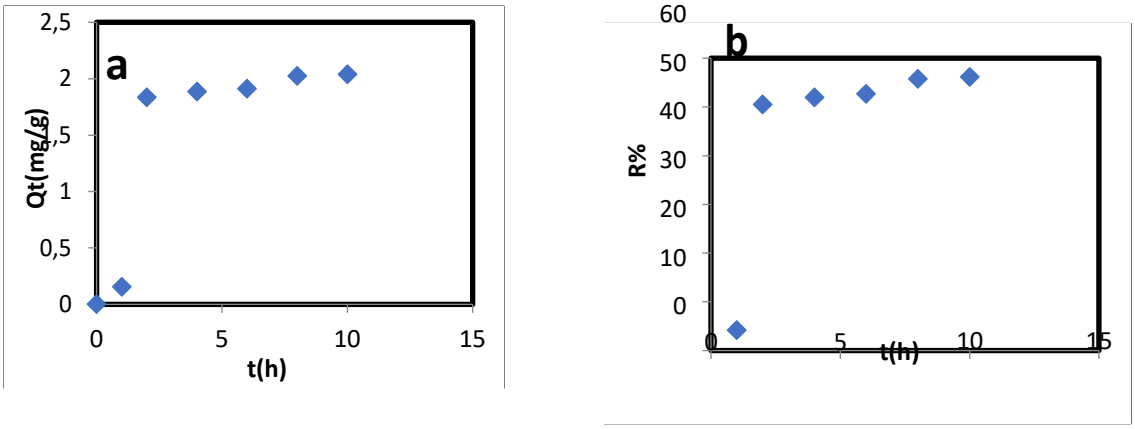


Figure III.23 : Effet du temps de désorption du BM dans l'eau distillée sur la capacité (a) et le rendement de désorption (b)

III.4.2. fet de la nature de l'éluant

La désorption a été également réalisée en variant la nature du solvant. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.24. Nous remarquons que le meilleur rendement a été enregistré pour l'eau distillée (56.22%). Cette valeur a été diminuée presque de moitié dans le cas de l'utilisation du chlorure de sodium comme éluant (29.01%). Cependant, les rendements obtenus avec l'éthanol et l'hydroxyde de sodium sont restés modestes. Ceci est expliqué par la grande affinité du BM à l'eau distillée qu'aux autres éluant. De ce fait, l'eau distillée représente le meilleur éluant pouvant être utilisé pour la désorption ou la récupération du BM.

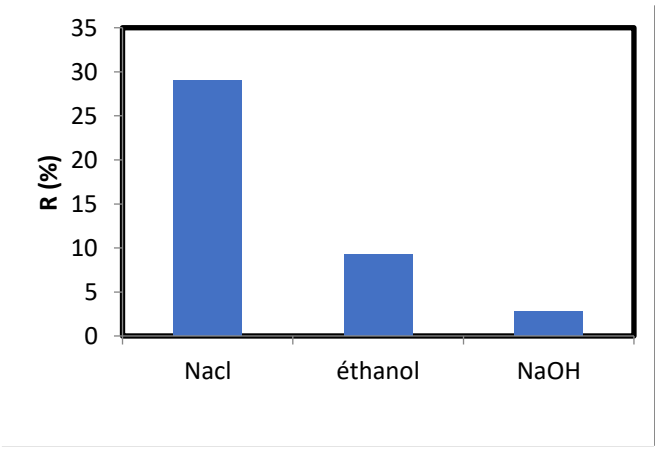


Figure III.24 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'élution

III.4.3. éutilisation de la biomasse

La possibilité de réutiliser la biomasse native pour l'adsorption du bleu de méthylène a été évaluée après désorption dans l'eau distillée. Trois cycles successifs de régénération/adsorption

ont été réalisés. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.25. Nous avons observé des rendements d'élimination très élevés du BM par la BioNat : 95.49% ; 95.37% et 94.77% pour les trois cycles respectivement. L'abondance de la biomasse et sa réutilisation dans plusieurs cycles est un grand avantage pour l'environnement et l'économie. De ce fait, nous pouvons considérer que BioNat est un adsorbant prometteur pour l'élimination des colorants.

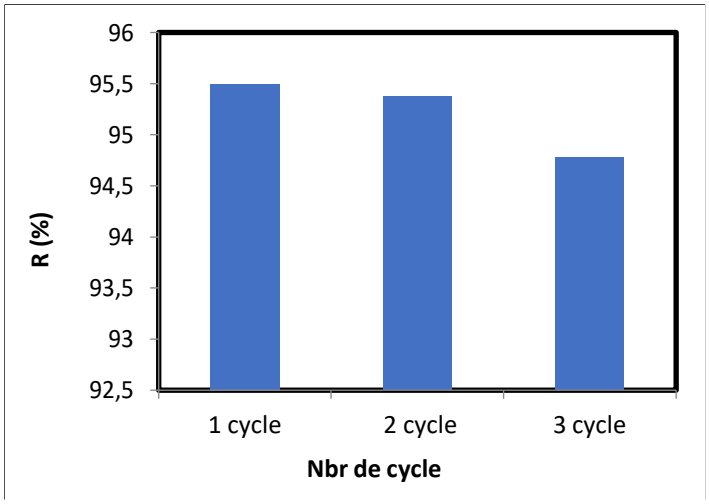


Figure III.25 : Rendement d'élimination du BM en fonction du nombre de cycle de réutilisation de la biomasse

Conclusion générale

Cette étude met en lumière le potentiel de la biomasse osseuse de poulet, transformée sous quatre formes distinctes native (BioNat), calcinée (BioCal), traitée à la soude (BioTrai) et carbonisée (BioCar) comme solution innovante, durable et à faible coût pour le traitement des eaux usées colorées. Une combinaison d'expérimentations systématiques et de modélisations avancées a permis de caractériser en détail les propriétés structurales, cinétiques et thermodynamiques de ces biosorbants. La calcination et la carbonisation ont significativement modifié les propriétés physico-chimiques des matériaux, notamment en augmentant leur porosité, leur cristallinité, et leur surface spécifique (370 m^2/g pour BioCal contre 247 m^2/g pour BioNat et 110m2/g pour BioCar et 96m2/g pour BioTrai), tandis que le traitement à la soude a favorisé l'activation chimique des groupes fonctionnels à la surface de la biomasse, améliorant ainsi leur affinité pour les colorants.

Les tests d'adsorption ont révélé des capacités maximales atteignant 111 mg/g pour la fuchsine basique (FB) et 142,85 mg/g pour le bleu de méthylène (BM), avec des performances globalement supérieures observées pour les biomasses traitées thermiquement. Les résultats ont également démontré que la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre, suggérant un mécanisme dominé par la chimisorption, impliquant des interactions spécifiques telles que les liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques.

Une attention particulière a été portée à l'adsorption compétitive des deux colorants dans un système binaire, en conditions équimolaires et non équimolaires. Cette étude a permis de mettre en évidence les effets de compétition pour les sites actifs de la biomasse, influencés par la nature chimique des colorants, leurs concentrations relatives, ainsi que par la surface active de chaque type de biosorbant. Le modèle de Langmuir s'est avéré le plus adapté pour décrire l'adsorption en conditions équimolaires, indiquant une adsorption en monocouche sur surface homogène, tandis que le modèle de Freundlich a mieux décrit les systèmes non équimolaires, révélant une adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes. Les paramètres thermodynamiques ont confirmé la spontanéité de l'adsorption ($\Delta G°$ négatif), avec un comportement endothermique pour BioCal et BioCar, une entropie positive est observée, traduisant un gain de désordre à l'interface solide/liquide lors de l'adsorption.

En outre, la régénération des biosorbants a été évaluée par des cycles successifs d'adsorption/désorption. Bien que l'utilisation d'agents désorbants comme l'éthanol ou la

soude ait permis un taux de récupération partiel des colorants, la stabilité de la performance au fil des cycles reste prometteuse, en particulier pour les biomasses traitées à la soude et carbonisées, en raison de leur meilleure résistance chimique et structurale.

En somme, cette recherche offre une évaluation comparative approfondie des différentes formes de biomasse osseuse de poulet, et démontre leur efficacité dans l'élimination simultanée de plusieurs contaminants organiques. Elle soutient une approche écoresponsable et circulaire du traitement des eaux, valorisant des déchets animaux en matériaux fonctionnels, tout en proposant une stratégie modulable et adaptable aux exigences économiques et environnementales. Des études futures pourraient explorer l'intégration de ces biosorbants avec d'autres technologies avancées (oxydation, membranes), et leur application à des effluents réels plus complexes.

Références bibliographiques

[1] "La pollution de l'eau," Surfrider Ocean Campus. Accessed: May 13, 2024. [Online]. Available: https://fr.oceancampus.eu/cours/7Mc/la-pollution-de-leau

[2] "BOUMALEK.Walid.pdf." Accessed: May 16, 2024. [Online]. Available: https://repository.enp.edu.dz/jspui/bitstream/123456789/9222/1/BOUMALEK.Walid.pdf

[3] M.-R. Babaa, "Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois," 2004.

[4] "These-Gueddah-Doria.pdf." Accessed: Jul. 14, 2024. [Online]. Available: https://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2019/05/These-Gueddah-Doria.pdf

[5] "Benkartoussa Miada thése finale.pdf." Accessed: Jul. 14, 2024. [Online]. Available: https://dspace.univ-constantine3.dz/jspui/bitstream/123456789/2013/1/Benkartoussa%20Miada%20%20th%C3%A9se%20finale.pdf

[6] M. Aftab, "Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management", Accessed: May 14, 2024. [Online]. Available: https://www.academia.edu/25568140/Water_Pollution_Sources_Effects_Control_and_Management

[7] C. d'Activités R. pour la P. Propre, Prévention de la pollution dans l'industrie textile dans la région méditerranéenne. CAR/PP. Barcelone, 2002. Accessed: Jul. 02, 2024. [Online]. Available: http://www.citet.nat.tn/Portail/doc/SYRACUSE/6696/prevention-de-la-pollution-dans-l-industrie-textile-dans-la-region-mediterraneenne

[8] H. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," Rev. Sci. L'eau J. Water Sci., vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.

[9] A. Welham, "The theory of dyeing (and the secret of life)," J. Soc. Dye. Colour., vol. 116, pp. 140–143, May 2000.

[10] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes," Heliyon, vol. 6, no. 1, p. e03271, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.

[11] B. Nour and Z. Razika, "Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO2," Jan. 2017, Accessed: May 14, 2024. [Online]. Available: http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/7995

[12] A. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, and V. vasudevan ramakrishnan, "Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review," J Chem Eng Process Technol, vol. 5, Jan. 2014.

[13] H. Trabelsi, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. 2014. doi: 10.13140/2.1.4397.8240.

[14] L. N. Imane and K. Oukebdane, “Extraction a base de particules magnétiques de polluants organiques et inorganique,” 2023. doi: 10.13140/RG.2.2.13879.50085.

[15] E. Guivarch, “Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée ‘Electro-Fenton’ : application à la minéralisation des colorants synthétiques,” These de doctorat, Université de Marne-la-Vallée (1991-2019), 2004. Accessed: May 15, 2024. [Online]. Available: https://theses.fr/2004MARN0201

[18] “Reviewing the advancement of calcium hydroxyapatite-mediated treatment for the remediation of wastewater: applications, degradation kinetics and future perspective | Clean Technologies and Environmental Policy.” Accessed: Jul. 22, 2025. [Online]. Available: https://link.springer.com/article/10.1007/s10098-023-02576-2

[17] K.-T. Chung, “Azo dyes and human health: A review,” J. Environ. Sci. Health Part C, vol. 34, no. 4, pp. 233–261, Oct. 2016, doi: 10.1080/10590501.2016.1236602.

[18] République Algérienne Démocratique et Populaire. Ministère des Ressources en Eau. Arrêté interministériel du 21 mai 2006 fixant les limites et les conditions de rejet des effluents industriels dans le milieu récepteur. Journal Officiel de la République Algérienne, n° 41, 18 juin 2006, pages 3–15. (Identifié souvent par le numéro 06-141 dans les textes réglementaires internes).

[19] Y. Filali Meknassi, “Traitement biologique des eaux usées hautement riches en matières nutritives provenant d’abattoir de porcs dans un réacteur biologique séquentiel.,” phd, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec, 2003. Accessed: May 16, 2024. [Online]. Available: https://espace.inrs.ca/id/eprint/1520/

[20] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, and G. Torri, “Les principales techniques d’épuration des eaux industrielles polluées: une revue récente des méthodes proposées dans la littérature,” in Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté, 2007, pp. 15–62. Accessed: May 16, 2024. [Online]. Available: https://hal.science/hal-00447890

[21] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, and J.-F. Blais, “Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires.,” Rev. Sci. Eau, vol. 22, no. 4, Art. no. 4, 2009, doi: 10.7202/038330ar.

[22] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, and R. Jones, “Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water,” J. Hazard. Mater., vol. 92, no. 1, pp. 33–50, May 2002, doi: 10.1016/S0304-3894(01)00371-5.

[23] O. Joseph, “Etude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d’effluents pollués.”.

[24] S. Dalhatou, “Application des techniques d’oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries,” phdthesis, Université de Grenoble ; Université de Yaoundé I, 2014. Accessed: May 17, 2024. [Online]. Available: https://theses.hal.science/tel-01288447

[24] A. K. Verma, R. R. Dash, and P. Bhunia, “A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters,” J. Environ. Manage., vol. 93, no. 1, pp. 154–168, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2011.09.012.

[25] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W.-H. Lo, and S. Babel, “Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals,” Chem. Eng. J., vol. 118, no. 1–2, pp. 83–98, May 2006, doi: 10.1016/j.cej.2006.01.015.

[26] A. O. Sánchez, “Propriétés d’adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection,” phdthesis, Université de Pau et des Pays de l’Adour, 2019. Accessed: May 22, 2024. [Online]. Available: https://theses.hal.science/tel-02537236

[28] J. Serafin and B. Dziejarski, “Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO2 sorption processes,” Microporous Mesoporous Mater., vol. 354, p. 112513, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.micromeso.2023.112513.

[29] V. Jeanne-Rose, A. Durimel, N. Passé-Courtin, and S. Gaspard, “Chapitre VIII. Les charbons actifs pour le traitement des eaux usées,” in Eaux industrielles contaminées : Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d’épuration innovants, N. Morin-Crini and G. Crini, Eds., in Pratiques & techniques. , Besançon: Presses universitaires de Franche-Comté, 2017, pp. 241–273. doi: 10.4000/books.pufc.11077.

[30] N.-E. Fayoud, S. Younssi, S. Tahiri, and A. A. Albizane, “Etude cinétique et thermodynamique de l’adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes),” vol. 6, pp. 3295–3306, Jan. 2015.

[31] “THESE DOCTORAT RIMA GHEMIT.pdf.” Accessed: Jul. 14, 2024. [Online]. Available: http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/bitstream/123456789/2232/1/THESE%20DOCTORAT%20RIMA%20GHEMIT.pdf

[32] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, “786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids,” J. Chem. Soc. Resumed, p. 3973, 1960, doi: 10.1039/jr9600003973.

[33] K. D. Hammond and Wm. C. Conner, “Chapter One - Analysis of Catalyst Surface Structure by Physical Sorption,” in Advances in Catalysis, vol. 56, B. C. Gates and F. C. Jentoft, Eds., Academic Press, 2013, pp. 1–101. doi: 10.1016/B978-0-12-420173-6.00001-2.

[34] J. Wang and X. Guo, “Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method,” Chemosphere, vol. 258, p. 127279, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.

[35] Y. Chen et al., “Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review,” Adv. Colloid Interface Sci., vol. 163, no. 1, pp. 39–52, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.cis.2011.01.006.

[36] T.-H. Mu and H.-N. Sun, “Chapter 22 - Sweet Potato Leaf Polyphenols: Preparation, Individual Phenolic Compound Composition and Antioxidant Activity,” in Polyphenols in Plants (Second Edition), R. R. Watson, Ed., Academic Press, 2019, pp. 365–380. doi: 10.1016/B978-0-12-813768-0.00022-0.

[37] C. Ng, J. N. Losso, W. E. Marshall, and R. M. Rao, “Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system,” Bioresour. Technol., vol. 85, no. 2, pp. 131–135, Nov. 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(02)00093-7.

[38] Y. Zhou, Y. Li, D. Liu, D. Liu, L. Xu, and C. Liu, “Adsorption optimization of uranium(VI) onto polydopamine and sodium titanate co-functionalized MWCNTs using response surface methodology and a modeling approach,” Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp., vol. 627, p. 127145, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127145.

[39] B. M. Jean Baptiste, B. K. Daniele, E. Marie Charlène, T. T. Larrissa Canuala, E. Antoine, and K. Richard, “Adsorption mechanisms of pigments and free fatty acids in the discoloration of shea butter and palm oil by an acid-activated Cameroonian smectite,” Sci. Afr., vol. 9, p. e00498, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.sciaf.2020.e00498.

[40] R. D. Johnson and F. H. Arnold, “The temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption,” Biochim. Biophys. Acta BBA - Protein Struct. Mol. Enzymol., vol. 1247, no. 2, pp. 293–297, Mar. 1995, doi: 10.1016/0167-4838(95)00006-G.

[41] S. Khandaker, Y. Toyohara, G. C. Saha, Md. R. Awual, and T. Kuba, “Development of synthetic zeolites from bio-slag for cesium adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies,” J. Water Process Eng., vol. 33, p. 101055, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101055.

[42] N. Somsesta, V. Sricharoenchaikul, and D. Aht-Ong, “Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies,” Mater. Chem. Phys., vol. 240, p. 122221, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122221.

[43] H. Khan et al., “Adsorptive removal of acrylic acid from the aqueous environment using raw and chemically modified alumina: Batch adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies,” J. Environ. Chem. Eng., vol. 8, no. 4, p. 103927, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103927.

[44] A. Gil, Y. El Mouzdahir, A. Elmchaouri, M. A. Vicente, and S. A. Korili, “Equilibrium and thermodynamic investigation of methylene blue adsorption on thermal- and acid-activated clay minerals,” Desalination Water Treat., vol. 51, no. 13–15, pp. 2881–2888, Mar. 2013, doi: 10.1080/19443994.2012.748127.

[45] E. Olasehinde, S. Abegunde, and M. Adebayo, “Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies of methylene blue dye removal using Raphia taedigera seed activated carbon,” Casp. J. Environ. Sci., vol. 18, pp. 329–344, Sep. 2020, doi: 10.22124/cjes.2020.4279.

[43] R. Elmoubarki et al., “Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics,” Water Resour. Ind., vol. 9, pp. 16–29, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.wri.2014.11.001.

[46] R. K. Bishwas, S. Mostofa, Md. A. Alam, and S. A. Jahan, “Removal of malachite green dye by sodium dodecyl sulfate modified bentonite clay: Kinetics, thermodynamics and isotherm modeling,” Nanotechnol., vol. 3–4, p. 100021, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.nxnano.2023.100021.

[47] M. I. Khan, “Adsorption of methylene blue onto natural Saudi Red Clay: isotherms, kinetics and thermodynamic studies,” Mater. Res. Express, vol. 7, no. 5, p. 055507, May 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab903c.

[48] M. El Khomri, N. El Messaoudi, A. Dbik, S. Bentahar, and A. Lacherai, “Efficient adsorbent derived from Argania Spinosa for the adsorption of cationic dye: Kinetics, mechanism, isotherm and thermodynamic study,” Surf. Interfaces, vol. 20, p. 100601, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100601.

[49] A. A. Basaleh, M. H. Al-Malack, and T. A. Saleh, “Methylene Blue removal using polyamide-vermiculite nanocomposites: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study,” J. Environ. Chem. Eng., vol. 7, no. 3, p. 103107, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103107.

[50] A. Heidari, M. N. Lotfollahi, and H. Baseri, “Regeneration of Activated Carbon Loaded with Cyclohexane Using Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Results and Modeling,” Chem. Eng. Technol., vol. 36, no. 2, pp. 315–322, Feb. 2013, doi: 10.1002/ceat.201200324.

[51] O. Zanella, I. C. Tessaro, and L. A. Féris, “Desorption- and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon,” Chem. Eng. Technol., vol. 37, no. 9, pp. 1447–1459, 2014, doi: 10.1002/ceat.201300808.

[52] E. Sabio, E. González, J. F. González, C. M. González-García , A. Ramiro, and J. Gañan,

“Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol,” Carbon, vol. 42, no. 11, pp. 2285–2293, Jan. 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.05.007.

[53] R. M. Narbaitz and A. Karimi-Jashni, “Electrochemical regeneration of granular activated carbons loaded with phenol and natural organic matter,” Environ. Technol., vol. 30, no. 1, pp. 27–36, Jan. 2009, doi: 10.1080/09593330802422803.

[54] R. Narbaitz and A. Karimi-jashni, “Electrochemical reactivation of granular activated carbon: Impact of reactor configuration,” Chem. Eng. J., vol. 197, pp. 414–423, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.05.049.

[55] M. GARCÍA-OTÓN, F. MONTILLA, M. A. LILLO-RÓDENAS, E. MORALLÓN, and J. L. VÁZQUEZ, “Electrochemical Regeneration of Activated Carbon Saturated with Toluene,” J. Appl. Electrochem., vol. 35, no. 3, pp. 319–325, Mar. 2005, doi: 10.1007/s10800-004-7470-3.

[56] “Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration,” Microporous Mesoporous Mater., vol. 202, pp. 277–296, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.08.019.

[57] M. El Gamal, H. A. Mousa, M. H. El-Naas, R. Zacharia, and S. Judd, “Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review,” Sep. Purif. Technol., vol. 197, pp. 345–359, May 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.01.015.

[58] I. Benhamed, “Amélioration par ajout d’un métal de transition de la régénération in situ d’un charbon actif par oxydation catalytique,” phdthesis, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT ; Université des Sciences et de la Technologie d’Oran Mohamed-Boudiaf (Algérie), 2015. Accessed: Jun. 05, 2024. [Online]. Available: https://theses.hal.science/tel-04233323

[59] “Adsorption of various inorganic and organic pollutants by natural and synthetic zeolites: A critical review,” Arab. J. Chem., vol. 17, no. 1, p. 105474, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.105474.

[60] Kenhub. Os. Consulté le 22 juillet 2025. Disponible sur: https://www.kenhub.com/fr/library/anatomie/os

[61] K. Kifuani et al., “Kinetic and thermodynamic studies adsorption of Methylene Blue (MB) in aqueous solution on a bioadsorbent from Cucumeropsis mannii Naudin waste seeds,” Int. J. Biol. Chem. Sci., vol. 12, p. 2412, Jan. 2019, doi: 10.4314/ijbcs.v12i5.38.

[62] O. Khelifi et al., “STUDY OF METHYLENE BLUE (MB) ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON BIOSORBENT PREPARED FROM ALGERIAN DATTE STONES,” LARHYSS J. P-ISSN 1112-3680 E-ISSN 2521-9782, no. 28, Art. no. 28, Dec. 2016, Accessed: Jun. 15, 2024. [Online]. Available: http://larhyss.net/ojs/index.php/larhyss/article/view/464

[63] O. A. Lella et al., “Cadmium removal by the media prepared from two marine algae Sargassum muticum (yendo) Fensholt, 1955 and Cystoseira tamariscifolia (Hudson), in the bay of the star in Mauritania,” J. Pharmacogn. Phytochem., vol. 6, no. 3, pp. 546–551, 2017, Accessed: Jun. 15, 2024. [Online]. Available: https://www.phytojournal.com/archives/2017.v6.i3.1273/cadmium-removal-by-the-media-prepared-from-two-marine-algae-sargassum-muticum-yendo-fensholt-1955-and-cystoseira-tamariscifolia-hudson-in-the-bay-of-the-star-in-mauritania

[64] O. S. Mamane, M. S. D. Boukari, and A. R. Chaibou, “Valorisation de coques de noix de Balanites aegyptiaca (L.) Del. et élimination du Chrome en solution,” 2018.

[65] M. N. Debbache, M. N. Daas, M. O. Louaer, and K. Derbal, “Mr A-H. MENIAI Mr M. BENCHEIKH LEHOCINE”.

[66] M. Ghiaci, N. Dorostkar &A. Gil . Chicken bone ash as an efficient metal biosorbent for cadmium, lead, nickel, and zinc from aqueous solutions. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.79588

[67] Anatomie Et Physiologie Humaines MARIEB. Accessed: Jul. 22, 2025. [Online]. Available: http://archive.org/details/AnatomieEtPhysiologieHumainesMARIEB_201810

[68] “Aurore | Thèses de doctorat > Par auteur > Germaini Marie-Michèle.” Accessed: Jul. 03, 2024. [Online]. Available: https://aurore.unilim.fr/ori-oai-search/thematic-search.html?menuKey=tef&submenuKey=authors&id=germaini_marie_michele

[69] A. Fallah, “L’effet de la lysophosphatidylcholine sur les voies de signalisation du calcium et sur les fonctions ostéoblastiques.” Accessed: Jul. 01, 2024. [Online]. Available: https://archipel.uqam.ca/5404/

[70] “Le périoste vascularisé et la reconstruction osseuse,” Chir. Main, vol. 29, pp. S214–S220, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.main.2010.09.008.

[71] “Involvement of the Autotaxin (ATX)-Lysophosphatidic acid (LPA)- LPA1 receptor axe in breast cancer metastatic dissemination,” ResearchGate. Accessed: Jul. 22, 2025. [Online]. Available

https://www.researchgate.net/publication/278643926_Involvement_of_the_Autotaxin_ATX-Lysophosphatidic_acid_LPA-_LPA1_receptor_axe_in_breast_cancer_metastatic_dissemination

[72] M. Markovic, B. O. Fowler, and M. S. Tung, "Preparation and Comprehensive Characterization of a Calcium Hydroxyapatite Reference Material," J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., vol. 109, no. 6, pp. 553–568, 2004, doi: 10.6028/jres.109.042.

[73] "Crystal Structure of Hydroxyapatite | Nature." Accessed: Jul. 01, 2024. [Online]. Available: https://www.nature.com/articles/2041050a0

[74] A. Boyer, "Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo silicatées," phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014. Accessed: Jun. 25, 2024. [Online]. Available: https://theses.hal.science/tel-01068540

[75] "Syntheses of hydroxyapatite from natural sources," Heliyon, vol. 5, no. 5, p. e01588, May 2019, doi: 10.1016/j.heliyon. 2019.e01588.

[76] Akash Tripathi, Rishabh Raj, S. M. Sathe, Rao Y. Surampalli & M. M. Ghangreka Reviewing the advancement of calcium hydroxyapatite-mediated treatment for the remediation of wastewater: applications, degradation kinetics and future perspective.

[77] "Key terminology in biomaterials and biocompatibility," Curr. Opin. Biomed. Eng.,

vol. 10, pp. 45–50, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.cobme.2019.02.004.

[78] https://www.fluidinova.com/hydroxyapatite-properties-uses-and-applications Cerâmica vol.65 no.374 São Paulo Apr./June 2019 Epub June 06, 2019 http://www.medicoat.com/spray-powder/hydroxyapatite-powde

[80] S. Mondal , S.Park , J.Choi, T.Thu Ha , V. Hoang Minh Doan,T.Tien Vo, B.Lee, Junghwan Oh. Hydroxyapatite: A journey from biomaterials to advanced functional materials

[81] A Novel Hydroxyapatite - Hardystonite Nanocomposite | PDF. In: Scribd. https://www.scribd.com/document/650503231/A-novel-hydroxyapatite-Hardystonite-nanocomposite. Accessed 9 May 2024

[82] A. Ch, rasekar, S. Sagadevan, and A. Dakshnamoorthy, "Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite (n-HAP) using the wet chemical technique," Int. J. Phys. Sci., vol. 8, no. 32, pp. 1639–1645, Aug. 2013, doi: 10.5897/IJPS2013.3990.

[83] Narcisse A, Soro B, Moussa D, et al (2018) Adsorption of methyl orange on activated carbons in aqueous solutions : influence of activating chemical agent concentration. 14:322–331

[84] Gaye AA, Ayessou NC Bio-sorption of Methylene Blue and basic fuchsin from aqueous solution onto defatted Carica papaya seeds: mechanism and effect of operating parameters on the adsorption yield.

[86] Farch S, Yahoum MM, Toumi S, et al (2023) Application of Walnut Shell Biowaste as an Inexpensive Adsorbent for Methylene Blue Dye: Isotherms, Kinetics, Thermodynamics, and Modeling. Separations 10:60. https://doi.org/10.3390/separations10010060

[87] Grassi, P., Reis, C., Drumm, F. C., Georgin, J., Tonato, D., Escudero, L. B., Kuhn, R., Jahn, S. L., & Dotto, G. L. (2019). Biosorption of crystal violet dye using inactive biomass of the fungus Diaporthe schini.

[88] Mohammed, A M, Ibrahim, et al (2014) Batch Removal of Hazardous Safranin-O in Wastewater Using Pineapple Peels as an Agricultural Waste Based Adsorbent. Int J Environ Monit Anal 2:128–133. https://doi.org/10.11648/j.ijema.20140203.11

[89] Allam K, Abdeslam EB, Belhorma B, Bih L (2016) Removal of Methylene Blue from Water Using Hydroxyapatite Submitted to Microwave Irradiation. J Water Resour Prot 08:358–371. https://doi.org/10.4236/jwarp.2016.83030

[90] Hameed BH, Mahmoud DK, Ahmad AL (2008) Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. J Hazard Mater 158:65–72. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.034

[91] Revellame ED, Fortela DL, Sharp W, et al (2020) Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. Clean Eng Technol 1:100032. https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032

[92] M. Abbas, "Removal of methylene blue pollutant from the textile industry by adsorption onto Zeolithe: Kinetic and thermodynamic study," J. Eng. Fibers Fabr., vol. 17, p. 1558925021993692, Jan. 2022, doi: 10.1177/1558925021993692.

[93] O. Üner, Ü. Geçgel, and Y. Bayrak, "Adsorption of Methylene Blue by an Efficient Activated Carbon Prepared from Citrullus lanatus Rind: Kinetic, Isotherm, Thermodynamic, and Mechanism Analysis," Water. Air. Soil Pollut., vol. 227, no. 7, p. 247, Jun. 2016, doi: 10.1007/s11270-016-2949-1.

[94] M. A. Al-Ghouti and R. S. Al-Absi, "Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater," Sci. Rep., vol. 10, no. 1, p. 15928, Sep. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-72996-3.

[95] F. Moughaoui, "Adsorption study of methylene blue dye using Moroccan sugarcane bagasse," vol. 1, pp. 109–115, Nov. 2016

[96] Amellal T, Boukhalfa N, Meniai AH (2024) Enhanced removal of Basic Brown1 dye from aqueous solutions by Sawdust activated carbon. Equilibrium, thermodynamic and kinetics. Desalination Water Treat 317:100057. https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100057

[97] Da Costa WKOC, Gavazza S, Duarte MMMB, et al (2021) Preparation of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse and Removal of Color and Organic Matter from Real Textile Wastewater. Water Air Soil Pollut 232:358. https://doi.org/10.1007/s11270-021-05306-w

[98] Somsesta N, Sricharoenchaikul V, Aht-Ong D (2020) Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies. Mater Chem Phys 240:122221. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122221

[99] Aggarwal R, Saini D, Singh B, et al (2020) Bitter apple peel derived photoactive carbon dots for the sunlight induced photocatalytic degradation of crystal violet dye. Sol Energy 197:326–331. https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.010

[100] B. Nour and Z. Razika, "Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO2," Jan. 2017, Accessed: May 14, 2024. [Online]. Available: http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/7995

[101] Adsorption of some essential amino acids and their mixture onto poorly crystalline hydroxyapatite, Accessed: Jul 22, 2025. [Online]. Avalable https://www.researchgate.net/publication/286292001

[102] Adsorption of low-cost absorption materials based on biomass (Cortaderia selloana flower spikes) for dye removal: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies, Accessed: Jul 22, 2025.[Online].Available https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732216332871

[103] Jia P, Tan H, Liu K, Gao W (2018) Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Bone Char. Appl Sci 8:1903. https://doi.org/10.3390/app8101903

[104] Djonga WG, Noubissié E, Noumi GB (2019) Discoloration test of a slaughterhouse effluent by adsorption on two adsorbents produced from sawdust of Khaya senegalensis and Pinus sp. Results Eng 4:100068. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2019.100068

[106] Yang P, Lu Y, Zhang H, et al (2024) Effective removal of methylene blue and crystal violet by low-cost biomass derived from eucalyptus: Characterization, experiments, and mechanism investigation. Environ Technol Innov 33:103459. https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103459

[107] Miyah Y, Idrissi M, Zerrouq F (2015) Etude et Modélisation de la Cinétique d'Adsorption du Bleu de Méthylène sur les Adsorbants Argileux (Pyrophillite, Calcite) [Study and Modeling of the Kinetics Methylene blue Adsorption on the Clay Adsorbents (Pyrophillite, Calcite)]

[108] "Comparison of adsorption behavior studies of methylene blue by microalga residue and its biochars produced at different pyrolytic temperatures | Request PDF." Accessed: Jul. 23, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/345990598_Comparison_of_adsorption_behavior_studies_of_methylene_blue_by_microalga_residue_and_its_biochars_produced_at_different_pyrolytic_temperatures

[109] "(PDF) Efficient Removal of Basic Fuchsin from Synthetic Medical Wastewater and Competitive Adsorption in the Mixture," ResearchGate, Jul. 2024, doi: 10.1155/2023/4672622.

[110] M. A. Al-Ghouti and R. S. Al-Absi, Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass

from wastewater, Sci.Rep., vol.10,no.1,p.15928,Sep.2020, https://doi.org/10.1038/s41598-020-72996-3

[111] N.S. Sulaiman, M. H. Mohamad Amini. M. Danish, O. Sulaiman, and Hashim, Kinetics, Thermodynamics, and Isotherms of Methylene Blue Adsorption Study onto Cassava Stem Activated Carbon, Water 2021, 13(20), 2936; https://doi.org/10.3390/w13202936

[113] "Removal of cationic dyes by adsorption in a single and binary system using activated carbon prepared from the binary mixture: Separation Science and Technology: Vol 54 , No 14 - Get Access." Accessed: Jul. 23, 2024. [Online]. Available: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01496395.2019.1636068