REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté des sciences.

Mémoire de fin d'études.

En vue de l'obtention du Diplôme de Master.

Filière : chimie.

Spécialité : **chimie macromoléculaire**.

Contribution au développement d'un bio-adsorbant par activation biologique : étude des cinétiques et modélisation numérique.

Présenté par :

AMMARI Hadjer.

RAHMOUNE Nessrine.

Proposé et Dirigé par :

Professeur. BELHADJ Abd-Elmouneïm.

Dr. HENTABLI Mohamed.

Année universitaire : 2022-2023

REMERCIMENTS

En tout premier lieu, nous remercions le bon **DIEU (Allah),** le tout puissant, d'avoir nous donné la force pour suivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Nous remercions notre promoteur **Pr. BELHADJ Abd-Elmouneim** d'avoir accepté de nous encadrer, et de nous avoir dirigés pour la confiance qu'il - nous a accordé.

Un spécial remerciement a **Dr. HENTABLI Mohamed** pour toutes les

Informations ses orientations et ses conseils. Qui nous a donné, pour son aide et sa grande patience avec nous.

Nous remercions **Mr. OUAZIB Farid** pour toutes les informations qui nous a donné, et pour son aide.

Nous remercions vivement les membres du jury monsieur **BITAM Said** ,ainsi que Madame **EULDJI Amel** qui nous ont fait le grand honneur pour la lecture de ce mémoire et aussi d'avoir accepté de juger notre travail, qu'ils trouvent ici l'expression de nos plus vifs sentiments de très hautes considération et nos remerciements les plus sincères en guise de notre humble reconnaissance pour la tension qu'ils ont prêtée à notre travail.

Nos vifs remerciements s'adressent également à toute l'équipe de **SAIDAL** de Médéa.

Sans oublier les membres du laboratoire du **Faculté de Science d'Université de Yahia Farés de Médéa** que je remercie de leurs aides de ce travail.

En fin, nous exprimons notre profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Merci à tous.

Dédicace

A ma très chère mère

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que tu ais consentis pour mon bien être. Je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu me portais depuis mon enfance et j'espère que ta bénédiction m'accompagne toujours.

A mon très cher père

Autant de phrases et d'expressions ne sauraient exprimer ma gratitude. Vos conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Vôtres patience sans fin, votre compréhension et votre encouragement sont pour moi le soutien indispensable que vous avez toujours su m'apporter. Puisse dieu le très haut vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes très chères sœurs ***IMANE*** *et* ***HIBAT ALLAH***

A mes très chers frères ***MAROUANE*** *et* ***MOKRANE***

A mon neveu ***IYAD*** *l'amour de la famille qui nous apporté toujours de la joie.*

A mon adorable binôme ***NESSRINE*** *pour son entente et sa sympathie, qui toujours avec moi comme une vrai sœur*

A mon grand-père Ahmed et mes grandes mères

A mes tantes et mes oncles

A cher amis et mes copines

Hadjer



Dédicace

Avec tout amour et respect je dédie ce modeste travail :

A la source de ma force et de la confiance de ***ma chère mère*** *et à la source de la tendresse.*

A celui qui m'a élevé sur la vertu et la noblesse morale et m'a inclus avec gentillesse et tendresse

bouclier de sécurité ***a l'âme de mon cher père.***

A mes frères ***Redha*** *;* ***Hamza*** *et* ***Ali.***

A mes sœurs ***Nawel*** *et* ***Maya.***

A mon binôme, meilleur amie ***Hadjer*** *qui a contribué à la réalisation de ce travail.*

A tous ceux qui me sont chers.

NESSERINE



Résumé.

L'objectif de notre recherche est d'étudier expérimentalement et de modéliser les cinétiques d'adsorption utilisant des bio-adsorbants, dans le but de traiter la pollution des eaux. notre étude est divisée en deux parties distinctes.

Dans la première partie, nous sommes concentrés sur la préparation de huit bio-adsorbants différents afin de déterminer leur capacité d'adsorption. Nous avons étudié les cinétiques d'adsorption de trois polluants spécifiques (bleu méthylène, cyanocobalamine et diclofénac sodique). Les résultats de notre comparaison ont démontré que les fibres d'agave americana sont les meilleurs bio-adsorbants, et ils n'avaient pas été étudiés auparavant. Par la suite, nous avons tenté d'augmenter leur capacité d'adsorption en réalisant trois modifications physico-chimiques différentes. La performance des adsorbants modifiés a été évaluée en termes de capacité d'adsorption des quatre polluants étudiés. Nous avons également effectué une caractérisation des adsorbants dans différentes conditions et étudié l'influence de la concentration initiale sur le meilleur adsorbant (les fibres d'agave americana avec la deuxième modification).

La deuxième contribution de notre recherche consiste à construire un modèle mathématique basé sur programme MATLEB modèle Dragon Fly non linear fit qui peut prédire la quantité absorbée à l'équilibre (qe). Ce modèle serait capable de prédire l'efficacité d'adsorption des bio-adsorbants en fonction des différentes conditions expérimentales telles que le type de polluant, la concentration initiale, cette modèle permettrait de capturer les relations complexes entre les variables et d'améliorer la prédiction des performances d'adsorption.

Mots clés : Cinétique d’adsorption, bio-adsorbants, bleu de méthylène, cyanocobalamine, diclofinac sodique, Dragon Fly, programme MATLEB,

ملخص.

الهدف من بحثنا هو الدراسة التجريبية ونمذجة حركيات الامتزاز باستخدام الممتزات الحيوية ، من أجل معالجة تلوث .المياه. تنقسم دراستنا إلى جزأين مختلفين

في الجزء الأول ، نركز على تحضير ثمانية مواد ماصة بيولوجية مختلفة لتحديد قدرتها على الامتزاز. درسنا حركية الامتزاز لثلاثة ملوثات محددة (الميثيلين الأزرق والسيانوكوبالامين وديكلوفيناك الصوديوم). أظهرت نتائج المقارنة التي أجريناها أن ألياف الاغاف الامريكي هي أفضل الممتزات الحيوية ، ولم يتم دراستها من قبل.

بعد ذلك ، حاولنا زيادة قدرتها على الامتزاز من خلال إجراء ثلاثة تعديلات فيزيائية - كيميائية مختلفة. تم تقييم أداء الممتزات المعدلة من حيث قدرة الامتزاز للملوثات الأربعة المدروسة. قمنا أيضًا بتوصيف الممتزات في ظل ظروف .مختلفة ودرسنا تأثير التركيز الأولي على أفضل مادة ماصة (ألياف الأغاف الامريكي مع التعديل الثاني)

تتمثل المساهمة الثانية لبحثنا في بناء نموذج رياضي يعتمد على برنامج نموذج اليعسوب الخاص بماتلب التنبؤ بالكمية الممتصة عند التوازن.

سيكون هذا النموذج قادرًا على التنبؤ بكفاءة الامتزاز للممتزات الحيوية وفقًا للظروف التجريبية المختلفة مثل نوع الملوث ، والتركيز الأولي ، وهذا النموذج يجعل من الممكن التقاط العلاقات المعقدة بين المتغيرات وتحسين التنبؤ بأداء الامتزاز.

الكلمات الرئيسية: حركيات الامتزاز ، مواد ماصة حيوية ، ميثيلين أزرق ، سيانوكوبالامين ، ديكلوفيناك صوديوم ، نموذج اليعسوب ، برنامج ماتلب

Abstract.

The objective of our research is to experimentally study and model adsorption kinetics using bio-adsorbents, in order to treat water pollution. Our study is divided into two distinct parts.

In the first part, we focus on the preparation of eight different bio-adsorbents to determine their adsorption capacity. We studied the adsorption kinetics of three specific pollutants (methylene blue, cyanocobalamin and sodium diclofenac). The results of our comparison demonstrated that Agave Americana fibers are the best bio-adsorbents, and they had not been studied before. Subsequently, we attempted to increase their adsorption capacity by carrying out three different physico-chemical modifications. The performance of the modified adsorbents was evaluated in terms of adsorption capacity of the four pollutants studied. We also carried out a characterization of the adsorbents under different conditions and studied the influence of the initial concentration on the best adsorbent (the fibers of agave americana with the second modification).

The second contribution of our research consists in constructing a mathematical model based on MATLEB's dragonfly model program which can predict the quantity absorbed at equilibrium (qe). This model would be able to predict the adsorption efficiency of bio-adsorbents according to the different experimental conditions such as the type of pollutant, the initial concentration, this model would make it possible to capture the complex relations between the variables and to improve the prediction. adsorption performance.

Keywords: Adsorption kinetics, bio-adsorbents, methylene blue, cyanocobalamin, diclofinac sodium, dragonfly model, MATLEB program,

Liste des abréviations et nomenclature.

pKa : Le constant d'acidité (-Log 10 Ka).

µF : Microfarads.

g : Gramme.

UV-VIS : Ultraviolet-Visible.

pH : Le potentiel hydrogène.

BM : Bleu de méthylène.

CCA : cyanocobalamine.

DS : diclofinac sodique.

CCC-DS : Cyanocobalamine-diclofinac sodique.

H_3PO_4 : Acide phosphorique.

Hcl : Chlorure d'hydrogène.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

Do : Densité optique.

V : Volume de solution.

m : Masse de solide adsorbant.

Co : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse.

qt : quantité adsorbée à temp (t).

qe : quantité adsorbée l'équilibre.

FB : fibre d'agave americana.

q_m : Quantité maximale adsorbable.

Ce : Concentration en phase liquide à l'équilibre.

FTIR: Fourier Transformed Infrared Spectroscopy.

λ_{max} : Longueur d'onde maximale.

R : Le rendement.

BET: Brunauer – Emmett – Teller.

IUPAC : Union international de chimie pure et applique.

N : Normalité.

M : Molarité.

Q : Quantités.

% : Pourcentage.

T : Température.

Table des matières

Introduction Générale 1

Chapitre 1

1 .Introduction. 4

1. 1. Les polluants. 4

1. 1. 1. La pollution des eaux : 4

1. 1. 2. Causes actuelles de pollution : 5

1 .1. 3. Les types de polluants : 6

1. 1. 4. 1. La Pollution naturelle : 6

1. 1. 4. 2. Pollution industrielle : 7

1. 1. 4. 3. Pollution Pharmaceutique : 8

1. 1 .5. Effets sur environnement : 9

1. 1. 6. Effets sur la santé humaine : 10

1.2. Méthodes de traitement de la pollution. 11

1. 2. 1. Condensation : 11

1. 2. 2. Photodissociation directe (UV) : 11

1. 2. 3. Photo-catalyse hétérogène : 11

1. 2. 4. Procédés plasmas : 12

1. 2. 5. Le procédé d'oxydation catalytique à l'air humide (oxydation par voie humide) : 12

1. 2. 6. Ozonation : 12

1. 2. 7. Adsorption liquide : 12

1. 2. 8. Les procédés électrochimiques d'oxydation : 13

1. 2. 9. Bombardement électronique : 13

1. 2. 10. Bio-filtration : 13

1. 2. 11. Adsorption sur charbon actif : 13

1.3. L'adsorption. 14

1 .3. 1. Généralité de l'adsorption : 14

1.3 .2. Les étapes de phénomène d'adsorption. 14

1. 3. 3. La chimisorption : 15

1. 3. 4. La physisorption : 15

Table des matières

1.3. 5. Les types d'adsorbants : **15**

1. 3. 5. 1. Les charbons actifs : **15**

1. 3. 5. 2. Les gels de silice : **15**

1. 3. 5. 3. Les zéolites : **15**

1. 3. 5. 4. Les polymères réticulés : **16**

1. 3. 6. Isothermes d'adsorption. **16**

1. 3. 7. Cinétique d'adsorption. **19**

1.3. 8. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption. **20**

1. 3. 8. 1. La structure de l'adsorbant : **20**

1. 3. 8. 2. La nature de l'adsorbat : **21**

1. 3. 8. 3. Le pH : **21**

1. 3. 8. 4. La surface spécifique : **21**

1. 3. 8. 5. La Polarité : **21**

1. 3. 8. 6. La température : **21**

1.4 .Biosorption. **23**

1 .4. 1. Bio-adsorbant. ..... Error! Bookmark not defined.

1 .4 .2. Définition : **23**

1. 4. 3. Phénomène de bio-adsorbtion. **23**

Chapitre 2

2.Matériels et méthodes. **28**

2.1. Matériels : **28**

2. 2. LesProduits utilisés : **30**

2.3. Les adsorbats (polluants) : **30**

2. 4.Les bio-adsorbants. **31**

2. 4. 1. Coquilles des noix. **31**

2.4.1.1. Généralités : **31**

2. 4. 1. 2. Méthode de Préparation de coquilles des noix : **32**

2. 4. 2.La noix de coco. **32**

2. 4. 2. 1. Généralités : **32**

Table des matières

2. 4. 2. 3. Méthode de préparation de coquille de noix de coco : 33

2. 4. 3. Les grignons d'olives. 34

2. 4. 3. 1. Généralités : 34

2. 4. 3. 2.Méthode de préparation les grignons d'olives: 35

2. 4. 4. Marc de café. 35

2. 4. 4. 1. Généralités : 35

2. 4. 4. 2. Méthode de préparation de Marc de café : 36

2.4. 5. La tige de dattes (pédicelle). 37

2. 4. 5. 1. Généralités : 37

2. 4. 5. 2. Méthode de préparation de tige de datte : 38

2. 4. 6. Luffa Cylindrique. 38

2. 4. 6. 1. Généralités : 38

2. 4. 6. 2. Méthode de préparation de luffa cylindrique : 39

2. 4. 7. Les noyaux d'abricot. 40

2. 4. 7. 1.Généralités : 40

2. 4. 7. 3. Méthode de préparation de noyaux d'abricot : 41

2. 4. 8. Les fibres d'agave americana. 41

2. 4. 8. 1. Généralités : 41

Chapitre 3 : Contribution A

3. 1. Courbe d'étalonnage. 45

3. 1. 1. Bleu Méthylène : 45

3. 1. 2. Diclofinac Sodique : 46

3. 1. 3. Cyanocobalamine : 47

3. 2. Choix de bio-adsorbant. 47

3. 2. 1. Bleu Méthylène : 47

3. 2. 1. 1. Calcul de la quantité adsorbée et le rendement : 49

3. 2. 1. 2. L'effet de concentration. 51

3. 2. 1. 3. La cinétique de l'adsorption. 52

3. 2. 2. Diclofinac Sodique. 54

3. 2. 2. 1. Calcul de la quantité adsorbée. 56

3. 2. 2. 2. L'effet de concentration. 58

3. 2. 2. 3. La cinétique de l'adsorption. 60

3. 2. 3. CyanoCobalamine. 61

3. 2. 3. 1. Calcul de la quantité adsorbée et le rendement. 63

3. 2. 3. 2. L'effet de concentration de CyanoCobalamine. 66

3. 2. 3. 3. La cinétique de l'adsorption. 68

3. 2. 4. Mélange cyanocobalamine-diclofinac Sodique. 69

3. 2. 4. 1. L'effet de concentration de CyanoCobalamine-diclofinac Sodique. 72

3. 2. 4. 2. La cinétique de l'adsorption. 74

3. 3. PH point du zéro : 76

3. 3. 1 Résultat : 77

3. 4. Analyse de spectroscopie Infra Rouge 80

3. 4. 1. Luffa cylindrique : 80

3. 4. 2. Coquilles de noix : 81

3. 4. 3. Marc de café : 82

3. 4. 4. La tige de datte : 83

3. 4. 5. Noix de coco : 86

3. 4. 6. Grignons d'olive : 85

3. 4. 7. Noyaux d'abricot : 86

3. 4. 8. Les fibres d'agave americana : 87

Chapitre 3 : Contribusion B

3. B. 1. Critère statistique dévaluation : 91

3. B. 1. 1. Régression non linéaire avec l'algorithme Dragonfly (DA_nlinfit) : 92

3. B. 2. Applications isothermes d'adsorption. 96

3. B. 2. 1. Isothermes d'adsorption BM par FP 2eme modification : 96

3. B. 2. 2. Isothermes d'adsorption CCA par FP 2eme modification : 99

3. B. 2. 3. Isothermes d'adsorption DS par FP 2eme modification : 102

Liste des Figures.

Chapitre 1

Figure 1 : Différentes sources de pollutions**. 6**

Figure 2: Pollution naturelle. **..... 7**

Figure 3: Pollution industriel. **..... 8**

Figure 4: Pollution Pharmaceutique.**..... 9**

Figure 5: Effets de pollution sur environnement. **..... 10**

Figure 6: Les principaux effets de la pollution sur la sente humaine. **..... 11**

Figure 7 : Mécanisme de transport de l'adsorption.**..... 14**

Chapitre 2

Figure 9 : Protocole de préparation de coquilles des noix. **..... 32**

Figure 10 : les coquilles des noix de coco. **..... 33**

Figure 13 : Protocole de préparation de grignons d'olive.**..... 35**

Figure14: Une photo du Marc de café ramassé d'une cafétéria de la région de Médéa**. 36**

Figure 15 : Protocole de préparation de marc de café.**..... 36**

Figure 16 : Morphologie de la tige (pédicelle)**. 37**

Figure 17 : Etape de près traitement de l'échantillon des tiges de datte. **..... 38**

Figure 18 : Une photo du Luffa cylindrique. **..... 39**

Figure 20 : Les différentes parties d'un abricot. **..... 40**

Figure 22 : la plante d'agave americana**. 42**

Figure 23 : Protocole de préparation de fibre d'agave americna **.....…….…..43**

Chapitre 3 : Contribution A

Figure 24: La Courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène. **..... 45**

Figure 25: Déférentes concentration de bleu méthylène.**..... 46**

Figure 26: La Courbe d'étalonnage de Diclofinac sodique. **..... 46**

Figure 27 : La Courbe d'étalonnage de Cyanocobalamine.**..... 47**

Figure 28 : les bio-adsorbants finales utilisée.**..... 49**

Figure 29 : Histogramme représentant la quantité du bleu méthylène adsorbée par les différents bio-adsorbants. **..... 50**

Figure 30: L'adsorption de BM sur les bio-adsorbants.**..... 51**

Liste des Figures.

Figure 31 : Histogramme représentant la quantité de Bleu Méthylène Adsorbée par le bio-adsorbants en fonction de déférentes concentrations. **52**

Figure 32 : Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par FB 2eme modification. **54**

Figure 33: Histogramme représentant les quantités de Diclofinac Sodique adsorbée par les bio-adsorbants dans les deux solutions ayant différents PH. **57**

Figure 34 : Histogramme représentant la quantité de Diclofinac Sodique adsorbée par le bio-adsorbants en fonction de déférentes concentrations. **59**

Figure 35 : Quantité de Diclofinac Sodique adsorber en fonction du temps par fibres d'agave americana 2eme modification..... **61**

Figure 36 : Solution aqueuse de cyanocobalamine. **63**

Figure 37 : Histogramme représentant la quantité de cyanocobalamine adsorbée par les bio-adsorbants dans deux PH..... **65**

Figure 38 : L'adsorption de CCA sur les bio-adsorbants..... **66**

Figure 39: Histogramme représentant la quantité de cyanocobalamine adsorbée par le bio-adsorbants en fonction de déférentes concentrations. **67**

Figure 40 : Quantité de CCA adsorbée en fonction du temps par les fibres d'agave americana 2eme modification. **69**

Figure 43 : Quantités de CCA-DS adsorbée en fonction du temps par FB 2eme modification à la température de 25C^{o}. **75**

Figure 44 : Quantité de CCADS adsorber en fonction du temps par FB 2eme modification a t=37C^{o}..... **76**

Figure 45 : Diagramme de Δ PH en fonction de PHi pour 2M KCl **77**

Figure 46 : Diagramme de Δ pH en fonction de PHi pour 1M KCl. **78**

Figure 47 : Diagramme de Δ pH en fonction de PHi pour 0,1M KCl. **79**

Figure 48 : spectre IR de coquilles de luffa cylindrique. **80**

Figure 49 : spectre IR de coquilles des noix. **81**

Figure 50 : spectre IR marc de café. **82**

Figure 51 : Spectre IR de tige de datte. **83**

Figure 52 : Spectre IR de noix de coco. **84**

Figure 53 : Spectre IR de grignons d'olive. **85**

Figure 54 : Spectre IR de noyaux d'abricot. **86**

Figure 55: Spectre IR de fibres d'agave Americana..... **87**

Chapitree 3 : Contirustion b

Figure 56 : Organigramme de l'algorithme d'optimisation utilisé dans ce travail. **93**

Figure 57 : Histogramme RMSE de modelés isothermes d'adsorption de MB sur les FP2^{eme}modification..... **95**

Figure 58 : Isothermes d'adsorption de BM par FP 2eme modification modèle GAB. **96**

Figure 59: Histogramme RMSE de modelés isothermes d'adsorption de CCA sur les FP2^{eme}modification..... **98**

Figure 60 : isothermes d'adsorption de CCA par FP 2eme modification modèle Koble-Corriga..... **99**

Figure 61 : Histogramme RMSE de modelés isothermes d'adsorption de DS sur les FP2^{eme}modification..... **101**

Figure 62 : isothermes d'adsorption de DS par FP 2eme modification modèle Koble-Corriga. **102**

Figure 63 : La quantité d'adsorption calculée en fonction de la quantité d'adsorbance mesurée de cyanocobalamine. **104**

Figure 64 : La quantité d'adsorption calculée en fonction de la quantité d'adsorbance mesurée de diclofinac sodique..... **105**

Liste des Tableaux.

Chapitre 1

Tableau 1 : Isothermes d'adsorption. **16**

Tableau 2 : Cinétique d'adsorption. **19**

Tableau 3 : Bibliographie sur l'adsorption**……..…….24**

Chapitre 2

Tableau 4 : Caractéristiques des polluants utiliséesdans la présente étude. **30**

Chapitre 3 : contribution A

Tableau 4 : Caractéristiques des polluants utiliséesdans la présente étude. **30**

Tableau 5 : La concentration en fonction de l'absorbance " Do ". **45**

Tableau 6 : La concentration en fonction de l'absorbance " Do ". **46**

Tableau 7 : La concentration en fonction de l'absorbance "Do". **47**

Tableau 8 : La quantité de Bleu méthylène adsorbée par les bios-adsorbants. **49**

Tableau 9 : La quantité Bleu méthylène adsorbée par les bios-adsorbants et le rendement. **50**

Tableau 10 : La quantité Bleu méthylène adsorbée par les bios-adsorbants de différente concentration. **51**

Tableau 11 : La quantité de Bleu méthylène adsorbée par fibres d'agave americana 2eme modification en fonction de temps. **53**

Tableau 12 : La quantité Diclofinac Sodique adsorbée par les bio-adsorbants. **56**

Tableau 13 : La quantité Diclofinac Sodique adsorbée par les bios-adsorbants. **56**

Tableau 14 : La quantité Diclofinac Sodique adsorbée par les bios-adsorbants et les rendements. **57**

Tableau 15 : La quantité Diclofinac Sodique adsorbée par fibres d'agave americana 2eme modification. **59**

Tableau 16 : Quantité de diclofinac sodique adsorbé en fonction du temps par fibres d'agave americana 2eme modification. **60**

Tableau 17 : La quantité CyanoCobalamine adsorbée par les bios-adsorbants (PH=7). **63**

Tableau 18 : La quantité CyanoCobalamine adsorbée par les bios-adsorbants (PH=11). **64**

Tableau 19 : La quantité CyanoCobalamine adsorbée par les bios-adsorbants et le rendement. **64**

Tableau 20 : La quantité cyanocobalamine adsorbée par les bios-adsorbants de différente concentration. **67**

Liste des Tableaux.

Tableau 21 : La quantité de Cyanocobalamine adsorbée par fibres d'agave americana 2eme modification en fonction de temps. **68**

Tableau 22 : Les concentrations de mélange CCA-DS adsorbées par les bios-adsorbants. **70**

Tableau 23 : La quantité de mélange CCA- DS adsorbée par les bios-adsorbants et les rendements. **71**

Tableau 24 : Concentration de mélange CCA-DS et La quantité de mélange CCA-DS adsorbée par FB 2eme modification. **73**

Tableau 25 : La quantité de CCA- DS adsorbée par FB 2eme modification en fonction de temps à la température de 25 Co. **74**

Tableau 26 : La quantité de CCA-DS adsorbée par FB 2eme modification en fonction de temps. **75**

Tableau 27 : détermination de la solution aqueuse. **77**

Tableau 28 : détermination de PH (2M KCL). **77**

Tableau 29 : détermination de PH (1M KCL). **78**

Tableau 30 : détermination de PH (0,1M KCL). **78**

Tableau 31 : Identification du spectre infrarouge du luffa cylindrique. **81**

Tableau 34 : Identification du spectre infrarouge de tige de datte. **84**

Tableau 35 : Identification du spectre infrarouge des noix de coco. **85**

Tableau 36 : Identification du spectre infrarouge d'olive. **86**

Tableau 37 : Identification du spectre infrarouge de noyaux d'abricot. **87**

Tableau 38 : Identification du spectre infrarouge de fibres d'agave americana **88**

Chapitre 3 : Contribution B

Tableau 39 : paramètres statistiques. **91**

Tableau 40: Les paramètres des essais de modélisation des 33 isothermes d'adsorption de BM par FP 2ememodification. **94**

Tableau 41 : Les paramètres des essais de modélisation des 33 isothermes d'adsorption de CCA par FP 2ememodification. **97**

Tableau 42 : Les paramètres des essais de modélisation des 33 isothermes d'adsorption de DC par FP 2ememodification. **100**

Tableau 43 : La quantité de mélange CCA- DS adsorbée par les bios-adsorbant. **104**

Introduction générale

Introduction générale

Les polluants pharmaceutiques, présents dans les eaux usées provenant des hôpitaux et des ménages, représentent un problème environnemental croissant. Ces substances chimiques, souvent considérées comme des micropolluants, peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine, même à de faibles concentrations. Par conséquent, il est crucial de développer des méthodes efficaces pour éliminer ces polluants de l'eau. [1]

L'adsorption constitue une méthode prometteuse pour la dépollution des eaux contaminées par des polluants pharmaceutiques. Les bioadsorbants, dérivés de matériaux naturels ou biologiques, se sont avérés être des agents adsorbants efficaces en raison de leur disponibilité, de leur capacité d'adsorption élevée et de leur faible coût [2]. Ces bioadsorbants peuvent être obtenus à partir de diverses sources telles que les résidus agricoles, les algues, les coquilles de fruits de mer, les déchets de biomasse, etc. Cependant, pour garantir leur efficacité maximale, il est essentiel de comprendre les mécanismes d'adsorption impliqués et de modéliser les isothermes d'adsorption. [3]

L'objectif de cette mémoire est donc de développer des bioadsorbants efficaces pour l'élimination des polluants pharmaceutiques présents dans l'eau, en mettant l'accent sur la préparation de ces matériaux adsorbants et la modélisation des isothermes d'adsorption. La préparation des bioadsorbants impliquera des étapes telles que la collecte et la sélection des matériaux de départ, leur traitement et leur activation pour améliorer leurs propriétés d'adsorption. Différentes techniques de caractérisation seront utilisées pour évaluer les propriétés structurales, morphologiques et chimiques des bioadsorbants. [4]

La modélisation des isothermes d'adsorption permettra de comprendre les interactions entre les polluants pharmaceutiques et les bioadsorbants. Différents modèles d'adsorption, tels que les modèles de Freundlich, de Langmuir et de Temkin, seront utilisés pour décrire et prédire les isothermes d'adsorption. Ces modèles fourniront des informations cruciales sur les capacités d'adsorption des bioadsorbants, les forces d'interaction entre les adsorbants et les adsorbats, ainsi que les mécanismes d'adsorption impliqués. [5]

En conclusion, cette thèse vise à contribuer à la compréhension de la préparation des bioadsorbants pour l'élimination des polluants pharmaceutiques et à la modélisation des isothermes d'adsorption. Les résultats obtenus pourraient servir de base pour le développement de technologies de dépollution plus efficaces et durables, contribuant ainsi à la préservation de l'environnement et à la santé publique. [6]

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur l'adsorption, en fournissant quelques informations clés sur le sujet.

Le deuxième chapitre se concentre sur les matériaux utilisés, les méthodes et les propriétés des bioadsorbants.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons la méthodologie adoptée pour l'expérimentation, ainsi que les résultats obtenus et leur interprétation. Nous analysons les effets des différents paramètres expérimentaux sur l'adsorption des polluants étudiés.

Enfin, la conclusion générale résume les principaux résultats de cette recherche et met en évidence les conclusions clés tirées de l'étude.

Chapitre 1 : Polluants liquides et Généralité sur l'Adsorption

1. Introduction.

La pollution de l'eau est devenue un problème majeur à l'échelle mondiale, mettant en péril les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Les rejets industriels, les activités agricoles et les pratiques domestiques ont contribué à la présence de polluants liquides tels que les colorants et les métaux lourds dans les ressources en eau. Face à cette situation, il est impératif de développer des solutions efficaces pour éliminer ces polluants et préserver la qualité de l'eau.

L'adsorption s'est avérée être une technique prometteuse pour éliminer les polluants liquides. Elle repose sur le principe d'attraction physique entre les molécules polluantes et une surface solide, généralement sous la forme de matériaux adsorbants. Ce processus permet de capturer les polluants et de les retirer de l'eau, offrant ainsi une méthode de dépollution efficace.

Ce chapitre se concentre sur la théorie de l'adsorption et son application dans l'élimination des polluants liquides. Nous explorerons les concepts clés de l'adsorption, y compris les forces d'interaction entre les polluants et les matériaux adsorbants, les mécanismes d'adsorption et les paramètres influençant l'efficacité de ce processus.

1. 1. Les polluants.

Un polluant est **une** substance naturelle ou sentitique que l'homme a introduite dans un milieu où elle était absente ou présente à la petite quantité. [7]

Les polluants sont de natures diverses et fonction de la nature du site à dépolluer. De nombreux travaux concernent la bio-sorption de composés organiques comme les acides gras ou les herbicides, ont été réalisées. [8]

1. 1. 1. La pollution des eaux :

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (où) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels. [9]

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

-Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées

domestiques, etc. Cette diminution de l'O2 dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.

-La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels. [10]

-Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation. [11] Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie. [12]

-Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).

-La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé. L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement. [13]

1. 1. 2. Causes actuelles de pollution :

- Pollution liée à la production et à l'utilisation d'énergie.
- Pollution d'origine industrielle.
- Les déchets solides.

- Pollutions d'origine agricole.

1 .1. 3. Les types de polluants :

- Matières azotées et phosphorées.
- Pesticides.
- Détergents et désinfectants.
- Plastiques.
- Pharmaceutique.
- Cosmétiques.



Figure 1 : Différentes sources de pollutions.

1. 1. 4. 1. La Pollution naturelle :

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions. [14]

Les polluants naturels peuvent être :

- Des particules minérales (embruns marins, corrosion de roches, érosion des sols).
- Des particules vivantes (bactéries, virus, champignons microscopiques).
- Des particules (pollens).
- Des gaz (radon, dioxyde de carbone, ozone).

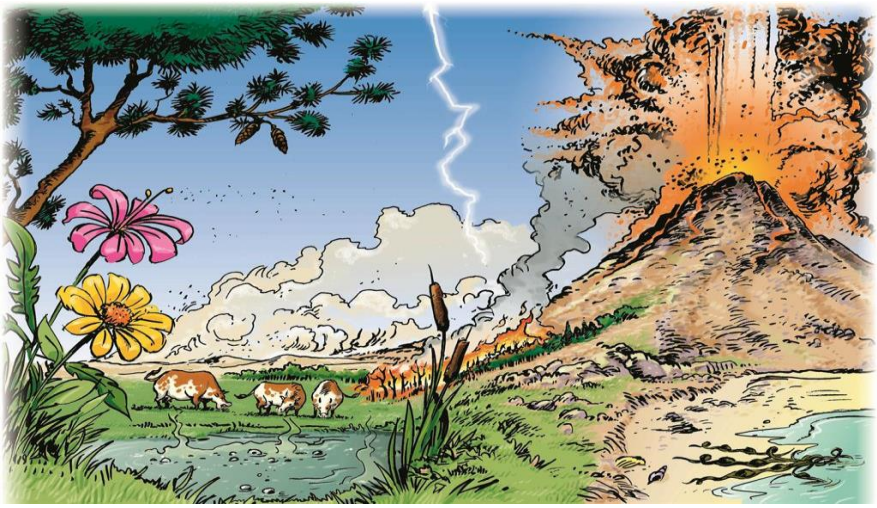


Figure 2:Pollution naturelle.

1. 1. 4. 2. Pollution industrielle :

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. [15]

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries pharmaceutiques, agro-alimentaires, papetière, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc. [16]

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

-des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...).

-des hydrocarbures (industries pétrolières, transports).

-des métaux (traitements de surface, métallurgie).

-des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).

-des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).

-des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

-Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques [17], mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable.

-Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité

peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine. [18]



Figure 3: Pollution industriel.

1. 1. 4. 3. Pollution Pharmaceutique :

Les résidus de médicaments représentent les rejets de médicaments dans l'environnement. Le terme (résidus de médicaments) désigne la molécule mère ainsi que ses métabolites, qu'ils soient issus d'une dégradation biologique après passage dans les reins, le foie ou un autre organe, ou issus d'une transformation dans l'environnement par hydrolyse, photolyse, etc. [19]

Les résidus de médicaments retrouvés dans l'environnement proviennent de deux grands types de sources :

-les sources diffuses, représentées par les excrétas humains après collecte dans les réseaux d'assainissement et á la sortie des stations de traitement ; la quantité retrouvée dans les eaux dépend donc, pour cette voie d'entrée, de la consommation faite par la population. Celle-ci vieillissant et augmentant, les quantités consommées et ainsi rejetées ne font que croitre.

-les sources plus ponctuelles, résultant des pertes lors des procédés industriels de fabrication ou des rejets issus d'activités d'élevage, soit directement dans le milieu (activités piscicoles par exemple), soit par ruissellement, notamment après épandage sur les sols agricoles.

-Les rejets des établissements de soins constituent une source particulière de contamination car les eaux usées d'établissements de soins ont un profil spécifique ; elles contiennent principalement des anti-infectieux, des détergents-désinfectants, des produits de contraste iodés et des anticancéreux. Les effluents n'étant pas traités sur place dans la plupart des cas (sauf pour quelques établissements possédant leur propre système de traitement de leurs

effluents), ces rejets se retrouvent dans les stations de traitement des eaux usées et le milieu aquatique. [18]

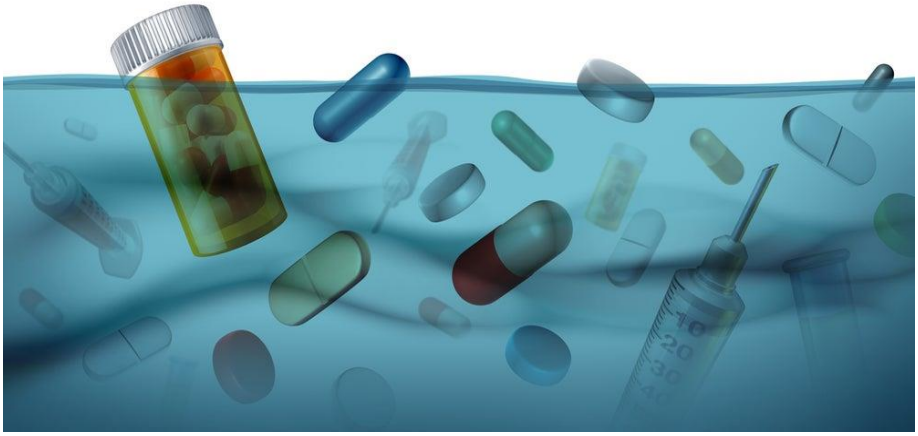


Figure 4: Pollution Pharmaceutique.

1. 1. 5. Effets sur environnement :

De nos jours, les principales causes de pollution de l'environnement proviennent en premier lieu de la production et de l'utilisation des diverses sources d'énergie, puis des activités industrielles et, de façon paradoxale mais néanmoins importante, de l'agriculture.

La pollution est la dégradation d'un milieu naturel par des substances extérieures, introduites de manière directe ou indirecte. La santé humaine, la qualité des écosystèmes et de la biodiversité aquatique ou terrestre peuvent être affectés et modifiés de façon durable par.la,pollution.

À chacune de ces causes fondamentales de pollution vont correspondre d'innombrables sources de dispersion des agents polluants. Ces dernières prennent place depuis l'amont (industries extractives) jusqu'à l'aval, c'est-à-dire jusqu'aux usages domestiques, lesquels peuvent jouer dans certains cas (matières organiques fermentescibles polluant les eaux par exemple). Ainsi, la consommation de substances chimiques commercialisées auprès du grand public intervient de façon non négligeable dans la contamination de l'environnement, sans oublier les masses considérables d'engrais et de pesticides dispersés dans l'espace rural par les activités agricoles [14].

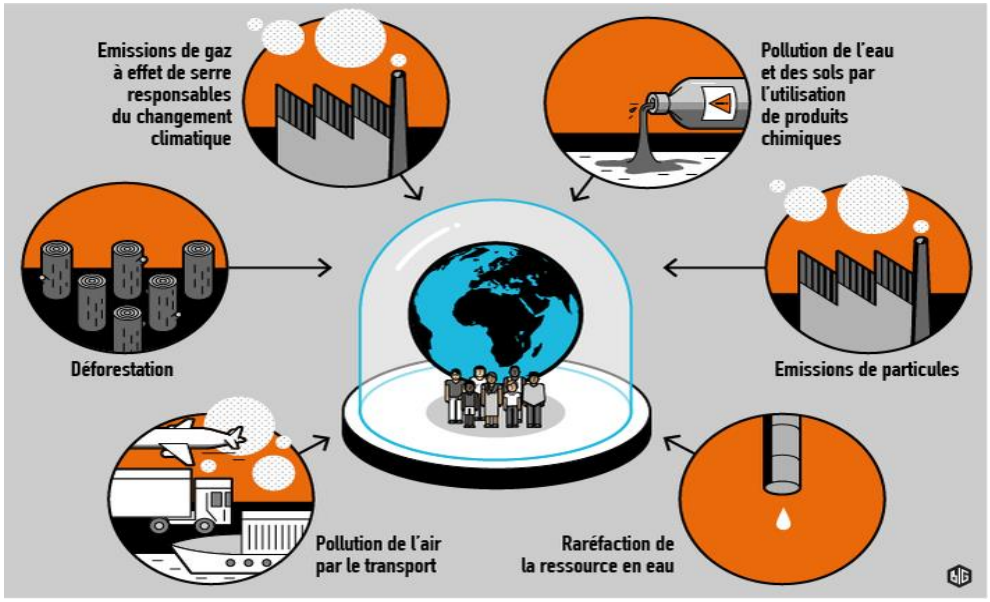


Figure 5: Les agentes de pollution sur environnement.

1. 1. 6. Effets sur la santé humaine :

Les populations humaines, qui vivent en milieu urbain et/ou dans des zones industrielles sont également victimes de la pollution atmosphérique. Le record mondial de pollution atmosphérique en importance. De nombreuses études épidémiologiques ont montré que la dégradation de la qualité de l'air des villes influait sur la mortalité et la morbidité des populations urbaines. C'est plus particulièrement le cas lors d'épisodes de smog tant acide qu'oxydant…. qui peuvent provoquer des symptômes d'intoxication paroxystique (intermittent) chez les individus les plus sensibles aux aéropolluants. On peut en outre noter de fortes inflammations oculaires lors d'épisodes de smogs oxydants caractérisés par une hyperhémie conjonctivale. On a signalé de graves accidents ophtalmologiques à Los Angeles lors d'épisodes paroxystiques de smogs chez des individus particulièrement sensibles à ces composés. Parmi les affections en progrès constant dans les grandes agglomérations, on citera la bronchite chronique, l'emphysème, les cancers des voies respiratoires et du poumon, et diverses manifestations allergiques dont l'asthme est la plus spectaculaire. [15]L'exposition humaine aux résidus de médicaments présents dans l'environnement est quasi inévitable. Aucun milieu aquatique (eaux souterraines, eaux de surface, eaux traitées, eau destinée á la consommation humaine) n'est totalement exempt de contamination par des principes actifs. Si certains médicaments se retrouvent seulement á l'état de traces. [12]

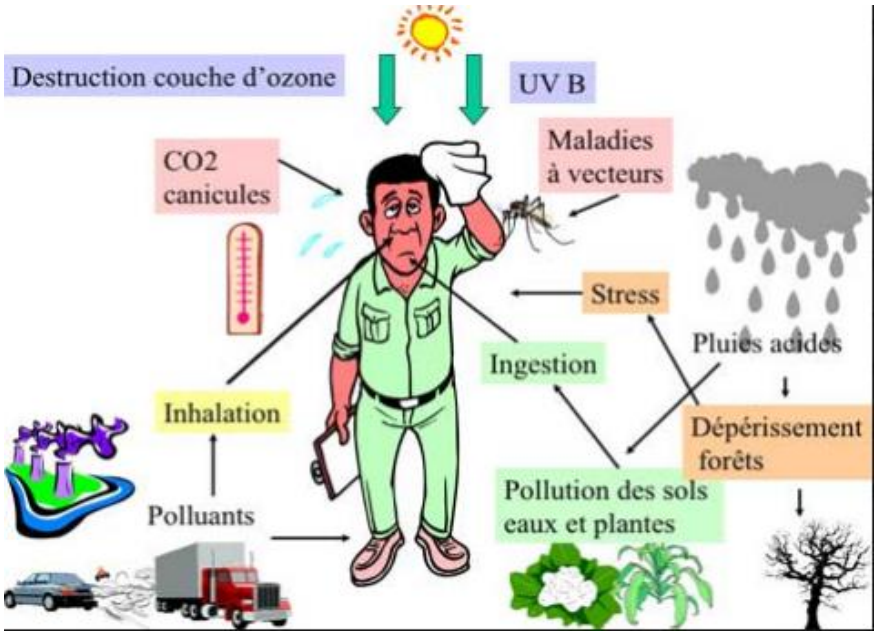


Figure 6: Les principales agentes de la pollution sur la sente humaine.

1. 2. Méthodes de traitement de la pollution.

1. 2. 1. Condensation :

L'air humide et pollué est dirigé dans un complexe où la vapeur d'eau est condensée et où une grande partie des poussières, particules, graisses et odeurs, est piégée. L'air sec réintroduit dans le local, tandis que les condensations sont évacuées. Le champ de prédilection de cette technique peu coûteuse en fonctionnement, est l'agro-alimentaire, les cuisines centrales et professionnelles ainsi que les centres sportifs et les vestiaires. [20]

1. 2. 2. Photodissociation directe (UV) :

Dans certains cas, la dégradation des polluants organiques peut être faite par excitation UV directe ($\lambda < 250$ nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photo excitation initiale réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits.

1. 2. 3. Photo-catalyse hétérogène :

L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photo-catalyseurs les plus communément rencontrés, on peut citer : TiO2, ZnO, et bien d'autres. Le TiO2 présente une stabilité photochimique et une activité photo catalytique favorable au traitement des composés organiques.

1. 2. 4. Procédés plasmas :

Le plasma se défini comme un milieu ionisé qui s'obtient en faisant circuler un gaz (neutre) entre au moins deux électrodes reliées à une source haute tension. Ce procédé permet de générer en fonction du gaz vecteur, une large gamme d'oxydants très réactifs : pour un plasma d'air humide, les espèces majoritairement rencontrées sont les radicaux (OH-, O-, HO2, NO+) et les espèces réactives stables (O3, H2O2 et les NOx). L'oxydation des molécules polluantes par plasma peut s'opérer en phase gazeuse, en phase liquide, en phase solide ou en milieu diphasique. Cette souplesse permet donc de traiter des cibles variées (air, liquide et sol). En ce qui concerne le traitement des liquides par le procédé plasma, sa non sélectivité vis à vis des polluants, fait qu'on l'utilise pour des polluants organiques de natures variées (polluants solubles dans l'eau, les polluants volatiles et des polluants intermédiaires). [21]

1. 2. 5. Le procédé d'oxydation catalytique à l'air humide (oxydation par voie humide) :

L'avantage de ce procédé (« catalytic wet air oxydation ») est qu'il est efficace tant pour les composés organiques que pour les composés inorganiques. Ce procédé utilise l'air comme élément oxydant. L'air est mélangé avec l'effluent à traiter et passe dans un catalyseur, sous haute pression (15-60 bars) et haute température (120-310°C). Les composés organiques (et certains produits inorganiques) sont oxydés dans la phase liquide lors du contact avec l'air sous pression largement supérieure à la pression de saturation de l'eau. Cela permet au mécanisme d'oxydation d'avoir lieu à des températures inférieures à celles nécessaires dans un incinérateur.

1. 2. 6. Ozonation :

L'ozone, O3, est très oxydant, donc chimiquement instable. En contact avec les molécules avides d'oxygène il permettra aisément une oxydation de celles-ci. Son principal avantage, par rapport aux autres méthodes, est de pouvoir désodoriser certains composés en très faible quantité, tels que les composés soufrés (H_2S, mercaptans et sulfures organiques), les dérivés azotés, les cétones, les aldéhydes et les acides gras de l'industrie alimentaire, ainsi que certaines amines.

1. 2. 7. Adsorption liquide :

Dans cette technique, aussi appelée lavage des gaz, le gaz est mis en contact avec un liquide dans lequel il transfère les molécules odoriférantes. Après lavage, un dévésiculeur sépare le liquide pollué du gaz épuré. La technologie dépend des polluants à éliminer et de l'efficacité

recherchée. Cette solution, assez répandue, convient par exemple à des gaz faiblement concentrés en anhydride sulfureux.

1. 2. 8. Les procédés électrochimiques d'oxydation :

Dans les procédés électrochimiques, l'oxydation des molécules polluantes a lieu dans le compartiment anodique d'une cellule divisée où la solution contaminée est traitée en utilisant des anodes de Pt, PbO_2 ou SnO2 à forte surtension pour O2. Cette oxydation est soit directe soit assistée par un médiateur chimique oxydant électro-généré.

1. 2. 9. Bombardement électronique :

Le bombardement électronique des molécules polluantes consiste à bombarder l'effluent à traiter par un faisceau d'électrons dont l'énergie est comprise entre 1 et 3 MeV, et une intensité de 2 $kA.cm^{-2}$. L'impact électronique sur la molécule d'eau permet de produire des espèces oxydantes tels que le OH et bien d'autres.

1. 2. 10. Bio-filtration :

La bio-filtration consiste en une transformation biologique où des micro-organismes se nourrissent des matières polluantes et les produits de la digestion ne sont plus nocifs pour l'environnement. Le bio-filtre ne s'applique qu'à des composés biodégradables, c'est-à-dire des composés inorganiques ou certains composés organiques, tels que l'ammoniac, les nitrates ou substances soufrées dans certaines conditions. Ce système permet souvent, surtout s'il est couplé à une unité de lavage de gaz en amont, d'obtenir une efficacité supérieure à 95 % sur l'ammoniac, les amines, l'hydrogène sulfuré, les mercaptans, etc. Cette technique concerne principalement les gaz issus de procédés agroalimentaires, tels que l'équarrissage, la production de plats préparés, la production d'arômes et de parfums, ou encore la transformation de café et de cacao.

1. 2. 11. Adsorption sur charbon actif :

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur une surface sans modifier la structure chimique de ces molécules. Les adsorbants doivent donc présenter une grande surface spécifique, soit naturellement comme les gels de silice, soit suite à un traitement, comme les charbons actifs. Pour ces derniers, la surface spécifique peut aller de 300 à 1 700 m^2 /g ; leur efficacité dépend aussi de la granulométrie, de la teneur en cendres, de la densité et de la porosité. Différents procédés sont mis en œuvre pour assurer la régénération des charbons actifs. La régénération thermique est le procédé le plus fréquemment utilisé. Le traitement peut aussi aller jusqu'au grillage superficiel de l'adsorbant, en se limitant à une température de 950°C. Le chauffage peut être obtenu par effet joule, par rayonnement infrarouge ou par des brûleurs à gaz ou au fioul. Des essais de régénération de

charbon actif ont également été menés avec un chauffage par induction électromagnétique et par micro-ondes.

1. 3. L'adsorption.

1 .3. 1. Généralité de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques: acido-basiques, d'oxydo-réduction ou de complexation, ou à leur combinaison. [22]

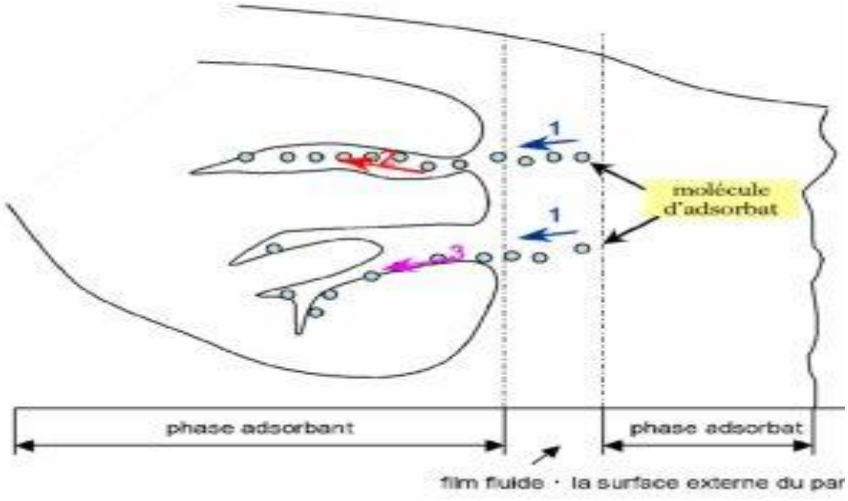


Figure 7 : Mécanisme de transport de l'adsorption.

1. 3. 2. Les étapes de phénomène d'adsorption.

Les étapes de phénomène d'adsorption sont [23]:

Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

Adsorption proprement dite.

1. 3. 3. La chimisorption :

Ce type d'adsorption résulte des forces de liaison de nature chimique, ionique, covalente ou par transfert de charge. [18]

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée: les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Une chaleur d'adsorption élevée caractérise l'adsorption chimique. [19]

1. 3. 4. La physisorption :

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant. [24]

Ce phénomène se produit à basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. [25]

1. 3. 5. Les types d'adsorbants :

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants :

1. 3. 5. 1. Les charbons actifs :

Adsorbants formés par calcination de différentes matières organiques, suivi d'une étape d'activation. Ils présentent une distribution de taille d'assez large qui est fonction des conditions de fabrication. La surface interne est essentiellement hydrophobe et va permettre l'adsorption de molécules non polaires.

1. 3. 5. 2. Les gels de silice :

Adsorbants présentant une distribution assez large de taille de pores, se situant à l'échelle des méso-pores. Ils ont une capacité à adsorber aussi bien les molécules polaires qu'apolaires, souvent par condensation capillaire.

1. 3. 5. 3. Les zéolites :

Adsorbants caractérisés par une structure cristalline régulière parfaitement définie, le plus souvent constitués de silico-aluminates. Cette structure, généralement microporeuse, varie selon la méthode de fabrication et la composition en silicium et aluminium. Les zéolites sont utilisées comme tamis moléculaires pour leur faculté à ne pas adsorber les molécules plus grandes que la taille de leurs pores.

1. 3. 5. 4. Les polymères réticulés :

Auxquels est conférée une structure micro ou nano-poreuse, ou encore une fonctionnalité chimique, par exemple échangeuse d'ions. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes surfaces spécifiques. [26]

1. 3. 6. Isothermes d'adsorption.

Tableau 1 : Isothermes d'adsorption.

NOM	Equation d'isothermes	Paramètre	Ref
Aranovich	$q_e=\frac{q_{m,Ar}C_{Ar}\frac{C_e}{C_{s,Ar}}}{(1-\frac{C_e}{C_{s,Ar}})^{\frac{1}{2}}(1+C_{Ar}\frac{C_e}{C_{s,Ar}}}$	$q_{m,Ar}, C_{Ar}, C_{s,Ar}$	[27]
Baudu	$q_e=\frac{q_{m0,Ba}b_{o,Ba}C_e^{(1+x_{Ba}+y_{Ba})}}{1+b_{o,Ba}C_e^{(1+x_{Ba})}}$	$q_{m0,Ba}, b_{o,Ba}, x_{Ba}, y_{Ba}$	[28]
Brunauer- Emmet-Teller (BET)	$q_e=\frac{q_{m,BET}C_{BET}c_{S,BET}}{(c_{s,BET}-C_e)\left[1+(C_{BET}-1)(\frac{C_e}{c_{s,BET}})\right]}$	$q_{m,BET}, C_{BET}, c_{s,BET}$	[29]
Brouers-Sotolongo	$q_e=q_{m,BS}(1-\exp(-K_{BS}C_e^{\alpha_{BS}}))$	$q_{m,BS}, K_{BS}, \alpha_{BS}$	[30]
Dubinin-Astakhov (DA)	$q_e=q_{m,DA}\left[-\left(\frac{\varepsilon_{DA}}{E_{DA}}\right)^{n_{DA}}\right]$, $\varepsilon_{DA}=RTln(\frac{c_{S,DA}}{C_e})$	$q_{m,DA}, E_{DA}, n_{DA}\varepsilon_{DA}, c_{S,DA}$	[31]
Dubinin-Radushkevich (DR)	$q=q_{m,DR}e^{-K_{DR}\varepsilon_{DR}^2}$, $\varepsilon_{DR}=RT\left(1+\frac{1}{C_e}\right)$	$q_{m,DR}, K_{DR}, \varepsilon_{DR}$	[32]
Flory-Huggins	$\frac{\theta_{FH}}{C_{0,FH}}=K_{FH}(1-,\theta_{FH})^{n_{FH}}$,, $\theta_{FH}=1-\frac{C_e}{C_0}$	$K_{FH}, n_{FH}, C_{0,FH}, \theta_{FH}$	[33]
Fowler Guggenheim	$C_e=\frac{\theta_{FG}}{K_{FG}(1-\theta_{FG})}\exp\left(\frac{2\theta_{FG}W_{FG}}{RT}\right)$,$(\theta_{FG}=q_e/q_{m,FG}$	$\theta_{FG}, K_{FG}, W_{FG}, q_{m,FG}$	[34]
Frenkel-Halsey-Hill (FHH)	$\text{Ln}\left(\frac{C_e}{C_{S,FHH}}\right)=-\frac{\alpha_{FHH}}{RT}\left(\frac{q_{s,FHH}}{q_e d_{FHH}}\right)^r$	$C_{S,FHH}, \alpha_{FHH}, q_{s,FHH}, r, d_{FHH}$	[35]
Freundlich	$q_e=K_F C_e^{n_F}$	K_F, n_F	[36]
Fritz-Shluender	3-Paramètre $q_e=\frac{q_{m,FS1}K_{FS1}C_e}{1+q_{m,FS1}C_e^{m_{FS1}}}$	$q_{m,FS1}, K_{FS1}, m_{FS1}$	[37]

	4-Paramètre $q_e=\frac{C_{FS2}C_e^{\alpha_{FS2}}}{1+D_{FS2}C_e^{\beta_{FS2}}}$	$C_{FS2},\alpha_{FS2},D_{FS2},\beta_{FS2},$	
	5-Paramètre $q_e=\frac{q_{m,FS3}K_{1,FS3}C}{1+q_{m,FS3}C_e^{m_{1,FS3}}}$	$q_{m,FS3},K_{1,FS3},K_{2,FS3},m_{1,FS3},,m_{2,FS3}$	
Frumkin	$C_e=\frac{\theta_{Fm}}{K_{Fm}(1-\theta_{Fm})}\exp(-f_{Fm}\theta_{Fm}),\theta_{Fm}=\frac{q_e}{q_m}$	$\theta_{Fm},K_{Fm},f_{Fm}$	[38]
Guggenheim-Andersen-de *Type equation here.* Boer (GAB)	$q_e=\frac{q_{m,GAB}C_{GAB}K_{GAB}C_e}{(C_{S,GAB}-K_GC_e)\left[1+(C_{GAB}-1)K_G\frac{C_e}{C_{S,GAB}}\right]}$	$q_{m,GAB}$,C_{GAB}, $K_{GAB},C_{S,GAB}$	[39]
	Modifie : $q_e=\frac{q_{m,GAB'}C_{GAB'}K'_{GAB}\left(\frac{C_e}{C_{S,GAB'}}\right)^{n_{GAB'}}}{\left(1-K'_{GAB}\left(\frac{C_e}{C_{S,GAB'}}\right)^{n_{GAB'}}\right)\left[1+(C_{GAB'}-1)K'_{GAB}\left(\frac{C_e}{C_{S,GAB'}}n\right)^{n_{GAB'}}\right]}$	$q_{m,GAB'},C_{GAB'}$, $K'_{GAB},C_{S,GAB'}$,	
Halsey	$q_e=e^{-(lnK_{HL}-lnC_e)/n_{HL}}$	K_{HL},n_{HL}	[40]
Harkins-Jura	$\frac{1}{q_e^2}=\frac{B_{HJ}}{A_{HJ}}-\frac{1}{A_{HJ}}\log C_e$	A_{HJ},B_{HJ}	[41]
Henderson	$q_e=\frac{-\ln(1-C_e)}{A_{He}}^{1/n_{He}}$	A_{He},n_{He}	[42]
	Modifie : $q_e=\left(\frac{-\ln(1-C_e)}{}\right)^{1/n'_{He}}$	A'_{He},B'_{He},n'_{He}	
Henry	$q_e=K_{HN}C_e$	K_{HN}	[43]
Hill-De Boer	$K_{1,HB}C_e=\frac{\theta_{HB}}{1-\theta_{HB}}\exp\left(\frac{\theta_{HB}}{1-\theta_{HB}}-\frac{K_{2,HB}\theta_{HB}}{RT}\right)$ $\theta_{HB}=q_e/q_{m,HB}$	$K_{1,HB},K_{2,HB}\theta_{HB}q_{m,HB}$	[44]
Hills	$q_e=\left(\frac{q_{SH}.C_e^{n_{SH}}}{K_{D,SH}+C_e^{n_{SH}}}\right)$	$q_{SH},n_{SH},K_{D,SH}$	[45]
Jossens	$C_e=\frac{q_e}{H_{JS}}exp\left(F_{JS}C_e^{P_{JS}}\right)$	H_{JS},F_{JS},P_{JS}	[46]
Jovanovich	$q_e=q_{m,Jv}\left[1-e^{k_{Jv}C_e}\right]$	$q_{m,Jv},k_{Jv}$	[47]
Khan	$q_e=\frac{q_{m,KH}b_{KH}C_e}{(1+b_{KH}C_e)^{a_{KH}}}$	$q_{m,KH},b_{KH},a_{KH}$	[48]
Kiselev	$K_{1,KV}C_e=\frac{\theta_{KV}}{(1-\theta_{KV})(1+K_{n,KV}\theta_{KV})}$ $,\theta_{KV}=\frac{q_e}{q_{S,KV}}$	$\theta_{KV},K_{1,KV},K_{n,KV},q_{S,KV}$	[49]

Koble-Corrigan	$q_e = \frac{a_{KC} C_e^{n_{KC}}}{1 + b_{KC} C_e^{n_{KC}}}$	a_{KC}, b_{KC}, n_{KC}	[50]
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m,L} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_{m,L}, K_L$	[51]
MacMillan-Teller (MET)	$q_e = q_{s,MET} \left(\frac{K_{MET}}{ln\left(C_{S,MET}/C_e\right)} \right)^{\frac{1}{3}}$	$q_{s,MET}, K_{MET}, C_{S,MET}$	[52]
Marczewski-Jaroniec	$q_e = q_{m,MJ} \left(\frac{(K_{MJ} C_e)^{n_{MJ}}}{1+(K_{MJ} C_e)^{n_{MJ}}} \right)^{\frac{m_{MJ}}{n_{MJ}}}$	$q_{m,MJ}, K_{MJ}, n_{MJ}, m_{MJ}$	[53]
Oswin	$q_e = K_{OS}(\frac{C_e}{1 - C_e})^{n_{OS}}$ Modified: $q_e = (A'_{OS} + B'_{OS} T) (\frac{C_e}{1-C_e})^{n'_{OS}}$	$K_{OS}, n_{OS}, A'_{OS}, B'_{OS}, n_{OS}$	[54]
Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{q_{m,RP} K_{RP} C_e}{(1 + K_{RP} C_e^{m_{Rp}}}$	q_m, RP, K_{RP}, m_{RP}	[55]
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RN} C_e}{1 + a_{RN} C_e^{\beta_{RN}}}$	K_{RN}, a_{RN}, β_{RN}	[56]
Sips	$q_e = \frac{K_{m,sp} K_{sp} C_e^{n_{sp}}}{1+K_{sp} C_e^{n_{sp}}}$	q_m, SP, K_{SP}, n_{SP}	[57]
Smith	$q_e = (A'_{ST} + B'_{ST} T) + C'_{ST} \ln (1 - C_e)$ Modifie : $q_e = (A'_{ST} + B'_{ST} T) + C'_{ST} \ln$	A'_{ST}, B'_{ST} $A'_{ST}, B'_{ST}, C'_{ST}$	[58]
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_{TM}} \ln k_{TM} C_e$	b_{TM}, K_{TM}	[59]
Toth	$q_e = \frac{q_{mTO} C_e}{(K_{TO} + C_e^{ZTO})^{1/Z}}$	$q_{m,TO}$, , K_{TO}, Z_{TO}	[60]
Vieth-Slade	$q_e = K_{vc} C_e + \frac{q_{m,vs} C_e}{1+\beta_{vs} C_e}$	K_{VS}, q_m, V_S, β_{VS}	
Volmer	$C_e =$	$\theta_{VL}, q_{m,VL}, d_{VL}$	[61]

	$\frac{\theta_{VL}}{d_{VL}(1-\theta_{VL})}\exp\left(\frac{\theta_{VL}}{1-\theta_{VL}}\right), \theta_{VL}=\frac{qe}{q_{m,VL}}$		
Weber-Van Vliet	$C_e = P_{1,WB} q_e^{\left(P_{2,WB} q_e^{P_{3,WB}} + P_{4,WB}\right)}$	$P_{1,WB}, P_{2,WB}, P_{3,WB}, P_{4,WB}$	[62]

1. 3. 7. Cinétique d'adsorption.

Tableau 2 : Cinétique d'adsorption.

NOM	Equations	Réf
First order	$q_t = q_e - \exp(k_1 t)$	[63]
Second-order	$q_t = qe - \frac{q_e}{1 + q_e k_2 t}$	[64]
Pseudo-first-order	$q_t = q_e(1 - \exp(k_1 t))$	[65]
Pseudo-second-order	$q_t = \frac{k_{p2} q_e^2 t}{1 + k_{p2} q_e t}$	[66]
Weber-morris ipd	$q_t = k_{ip}\sqrt{t} + C_{ip}$	[67]
Weber-Carrell	$q_t = k_p t^{0.5}$	[68]
Lopes ECN	$q_t = q_e(1 - \exp(-k_{av} t)^{n_{av}})$	[69]
Aharoni-Ungarish	$q_t = k_b t^{1/v}$	[70]
1,2 Ordre	$q_t = qe\frac{1 - \exp(-kt)}{1 - f_2 \exp(-kt)}$	[71]
Fractallike exponential	$q_t = qe \ln(2.72 - 1.72\exp(-k_e t))$	[72]
Senthil Kumar-Senthamarai	$q_t = qe \ln\left(2.72 - 1.72\exp\left(-k_{fle} t^a\right)\right)$	[73]
Haerifar	$q_t = qe\left(1 - \frac{6}{\pi^2}\exp(-Bt)\right)$	[74]
Avrami	$q_t = qe\left(1 - \exp\left(-k_{flfo} t^a\right)\right)$	[75]
Fractal like pseudo second order	$q_t = \frac{k_{flso} q_e^2 t^a}{1 + k_{flso} q_e t^e}$	[76]
Fractallike miked 1,2 order	$q_t = qe\frac{1 - \exp(-k_{flfs} t^a)}{1 - f_2 \exp(-kt^q)}$	[77]
Fractional power	$q_t = kt^v$	[78]
Zero Order	$q_t = qe - k_0 t$	[79]

N Order	$q_t = qe\left\{1 - \left[\frac{1}{b_n + k_n q_e^{n-1}(n-1)t}\right]^{\frac{1}{(n-1)}}\right\}; n \neq 1$ $bn = 1/(1-q_0)^{n-1}$	[80]
	En cas de $q_0 = 0 \rightarrow bn = 1$	
Elovich	$q_t = \left(\frac{1}{B_E}\right)\ln(aB_E) + \frac{1}{B_E}\ln t$	[81]
Intra-particule diffusion	$\frac{q_t}{q_e} = kt^{1/2} + C$	[82]
Syafiuddin	$q_t = q_e - \frac{q_e}{(t+1)^a}$	[83]
Crank (fick equation)	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{D_s n^2 \pi^2 t}{R^2}\right)$	[84]
Avrami general order combined	$q_t = q_e - \frac{1}{\left(\frac{k_n(n-1)t^m}{m} + \frac{1}{q_e^{n-1}}\right)^{\frac{1}{n-1}}}; n \neq 1$	[85]
Vermeulen	$q_t = q_e\sqrt{1 - \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{R^2}\right)}$	[86]
MSRDCK	$q_t = q_e\frac{\exp\left(at + b\sqrt{t}\right) - 1}{u_{eq}\exp\left(at + b\sqrt{t}\right) - 1}$ $u_{eq} = 1 - \frac{C_e}{C_0}$ $a = kC_0(u_{eq} - 1)$ $b = 2kC_0\tau^{1/2}(u_{eq} - 1)$ $\tau = \frac{r_0^2}{\pi D}$	[87]

1.3. 8. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.

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

1.3. 8. 1. La structure de l'adsorbant :

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure

spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants. [88]

1.3. 8. 2. La nature de l'adsorbat :

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

-De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.

-De la structure et la taille des molécules :

Un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.

-De sa solubilité : moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.

-De sa concentration. [89]

1.3. 8. 3. Le pH :

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. [90]

1.3. 8. 4. La surface spécifique :

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2 /g), la quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface absorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. [91]

1.3. 8. 5. La Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité.

1.3. 8. 6. La température :

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à chaud. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température augmente, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique. [92]

1.3. 8. 7. Les caractéristiques de la molécule :

-Taille des molécules adsorbées :

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du

substrat. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

–Solubilité :

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

–PKa :

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

-Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée :

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction). La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption. [93]

-L'Effet de la vitesse d'agitation :

La qualité de la dispersion du solide dans l'adsorption sur un réacteur discontinu est un facteur important comme dans tous les processus de transfert de masse. L'agitation influence la distribution de la solution aqueuse et peut également agir sur la formation d'un film externe de séparation. [94]

1. 4 .Biosorption.

La biosorption constitue une piste de travail intéressante et actuellement beaucoup étudiée pour dépolluer des effluents industriels ou des sols pollués, en particulier par des métaux ou par des radionucléides, mais également par certains micropolluants organiques. La limite principale est que les polluants ne sont pas inertes de façon définitive mais simplement bio-accumulés dans l'organisme utilisé et qu'ils peuvent être relargués à la mort de ce dernier. La biosorption ne constitue donc qu'une étape dans le processus de décontamination qui doit également prendre en compte la gestion ultérieure des organismes ayant été utilisés. Du fait de la concentration des polluants les volumes à traiter sont cependant plus faibles et leur forme physico-chimique peut faciliter leur prise en charge. [95]

1. 4. 1. Définition :

La bio-sorption est un processus physico-chimique naturel et passif (c'est-à-dire qu'il ne requiert pas d'énergie), agissant chez certaines espèces de bactéries, champignons, plantes ou animaux (dans un organe particulier souvent), leur permettant de bio-concentrer passivement certains métaux, radionucléides, minéraux ou molécules organiques toxiques. [96]

1. 4. 2. Phénomène de bio-adsorbtion.

Les principales méthodes conventionnelles employées pour l'épuration des eaux contaminées en métaux lourds reposent sur la neutralisation et la précipitation. [97]

L'oxydation ou la réduction chimique, les traitements électrochimiques, les techniques de séparation membranaire comme l'osmose inverse, l'échange d'ions et l'adsorption. [97]

Bien que très efficaces, ces méthodes sont parfois coûteuses à grande échelle et nécessitent la création d'installations spécifiques. Par ailleurs, dans un contexte de développement durable, les grands noms de l'industrie du traitement de l'eau semblent promouvoir le développement des écotechnologies, ce qui explique sans doute l'émergence d'alternatives technologiques privilégiant le recours à l'utilisation d'adsorbants d'origine naturelle. La mise en œuvre de la biosorption fait appel aux technologies déjà existantes dans le secteur de l'échange d'ions ou de l'adsorption sur charbon actif. La biosorption met en jeu des mécanismes complexes et variables qui sont le reflet à la fois de la diversité chimique du matériau biosorbant mais aussi du type de métal à adsorber [96]. Parmi les adsorbants conventionnels commerciaux, on cite les gels de silice, les zéolites, les alumines activées, les résines organiques adsorbants.

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives de fabrication et d'utilisation d'adsorbants bons marchés comme par exemple des matériaux naturels abondants ou des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Dans la littérature, on trouve un certain nombre d'application de ces matériaux dans le traitement des eaux, (le tableau 3) résume les travaux récents effectués sur l'adsorption de plusieurs polluant sur des biomatériaux utilisés à l'état brut ou traités physico-chimiquement.

Tableau 3 : Bibliographie sur l'adsorption.

Article/Mémoire	Condition	Résultants
Préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet de nature végétale en vue l'élimination des nitrates. Présenté par : Zaiter Souad Proposé par : Mme Z.SADAOUI (2017)	L'adsorption des nitrates par un carbone actif poudre à base de la tige de datte traite avec CTABr. T=25°	Le rendement d'élimination est 70% pour une masse de 8g/L du charbon actif
Fabrication et application du charbon actif (charbon activé) à partir des noyaux de datte. Présenté par : Boukhari Brahim Encadré par : Dr. Chebbi Rachid (2015)	L'adsorption de bleu méthylène par un charbon actif à base de noyaux de datte activé avec H_3PO_4 T=25°	Le rendement d'élimination est 99,71% pour une concentration 30%dépend de 0,1g de charbon actif.
Removal of basic dye « Methylene Bleu » in aqueous solution by safi clayBadia (2010)	L'adsorption de bleu méthylène par l'argile brute et purifiéeT=25	Le processus d'adsorption est très rapide : 95% de la quantité adsorbée du BM pendant 10 min.
Diclofinac removal from water by adsorption on Moringa oleifira pods and activated carbon : Mechanism, Kinetic and aquilibrium study P. Valéria9Viotti et al(2019)	Etudié l'élimination du diclofénac sodique par les capsules de Moringa oléifère et d'un charbon actif de noix de coco	Le rendement d'élimination est 60,805% et 71,15% pour le biosorbant et le charbon actif.
Adsorption of crystal violet and methylene bleu dyse using c cellulose-based adsobent from sugercane bagasse : characterization,	L'adsorption de bleu méthylène et violet Crystal par TSCB	Le rendement d'élimination est 96,35% et 96,00% pour BM et VC

Kinetic and isotherm studies,(2022)		
Study of methylene bleu (MB) adsorption from aqueous solution biosorbent prepared from algerian datte stones (2016)	L'adsorption de bleu méthylène par les noyaux de datte algérienne T=25C°	Le rendement d'élimination est 98,8% pour : T=25C° PH=7,5 ; t=60min et la dose d'adsorbant (10g l^{-1})
Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsis mannii Naudin (2018)	L'adsorption de bleu méthylène sur un bioadsorbant a base de téguments des graine de Cucumeropsis mannii Naudin(BCM) a été étudiée en réaction discontinu	Le rendement d'élimination est 87,88%en milieu basique et 74,13% en milieu acide
Biosorption of some pharmaceutical compounds from aqueous medium by Luffa cylindrica fibres :application of the linear form of the Redlich-Peterson isotherm equation(2020)	L'adsorption de dexropropoxyphene (DDP) et paracétamol (PAR) par les fibres de luffa cylindrique	Le rendement d'élimination est 95,15% pour (DDP) et 92,83% pour (PAR)
Adsorption study of Methylene Bleu on biomaterial using cactus(2014)	L'adsorption de bleu méthylène par le Cactus	Le rendement l'éliminationest 61% pendant 10 min a T=25°
Etude potentielle de mélange des adsorbants naturels (grignons d'olive et noyaux de datte) pour l'adsorption du chrome (2016)	Traitement des eaux usées, chargées en polluant métallique (chrome) par mélange de grignons d'olive et noyaux de datte	Le rendement d'élimination est 88% ND et 12% GO a T=25°
Contribution à l'étude de de l'élimination de polluants émergents de type pharmaceutique par adsorption Réalisé par : Djemai Chahira et Boukrouk Ahlam Encadré par : Dr. Rouibah Karima	L'adsorption de diclofénac du sodium et paracétamol par $ZnFe_2O_4$ et charbon actif (noyaux de datte)	$ZnFe_2O_4$ adsorbe 57,97% du paracétamol et 37,81% diclofénac sodique, le charbon actif adsorbe 59,55% du paracétamol.

(2020)		
Performance of algal activated carbon /Fe_3O_4 Magnetic composite for cationic dyes removal form aqueous solition Rauf Foroutan (2019)	L'adsorption du bleu de méthyléne par un charbon actif à base de la sargasse composé avec Fe_3O_4 T=25C°	La capacité maximale d'adsorption est de 60.60% mg/g
Removal of Methylene Bleu from aqueous solutions by adsorption on Kaolin : kinetic and equilibrium studies Lotfi Mouni (2017)	L'adsorption du bleu de méthyléne par les kaolins (des argiles blanches) T=25°	La capacité d'adsorption maximale est égale à 52,76 mg/g

Chapitre 2 : Matériels, moyens utilisés et propriétés des bio-adsorbants.

CHAPITRE 2 : Matériels, moyens utilisés et propriétés des bio-adsorbants.

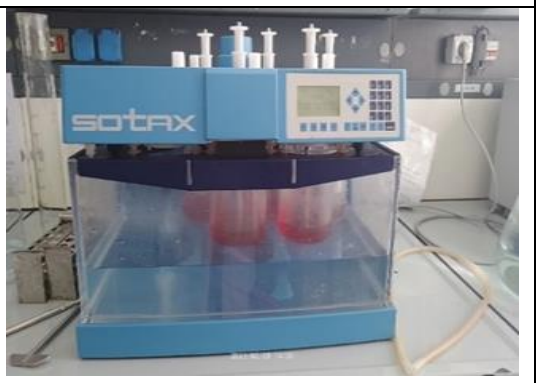
L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents matériels et réactifs ainsi queles modes opératoires nécessaires à la préparation de bio-adsorbants dans un premiertemps. Nous allons effectuer par la suite une étude sur ses caractérisations dans un secondtemps. Finalement, des descriptions de la méthode de progression de l'isothermed'équilibre d'adsorption et la méthode de traitement des rejets liquides industriels ont étéillustrées.

2. Matériels et méthodes.

2. 1. Matériels :

- ✓ Verrerie de laboratoire : béchers, pipettes, tubes à essai, flacons, éprouvettes, spatule, barreau magnétique, erlenmeyers, pro pipettes.
- ✓ Des fioles jaugées (10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml, 500 ml ,1000ml, 2000 ml).
- ✓ Papier filtre.
- ✓ Mortier.
- ✓ Des tamis (d=315µm), (d=100µm), (d=50µm).

	
Broyeur de type Retsch.	Balance analytique de typesartorius mettler toledo.
	
Micro-onde de type Brand.	Séchoir sous vide de type Memmert.

<table>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td>Agitateur de type velp.</td><td>Thermocenter de type salvls lab.</td></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td>Centrifuges de type 4225.</td><td>Dissoluteste de type sotax.</td></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td>Spectrophotomètre UV – Visible de type Perkin Elmer Lambda 25.</td><td>Infra rouge de type shimadzu ftir_ 8400.</td></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td>pH-mètre de type metrohm(827 pH lab).</td><td>Conductimètre de type WTW.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Prises de vues des équipements qui ont servis à l’étude.</td></tr>
</table>

2. 2. LesProduits utilisés :

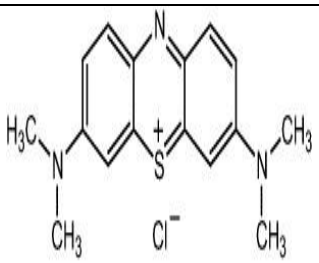
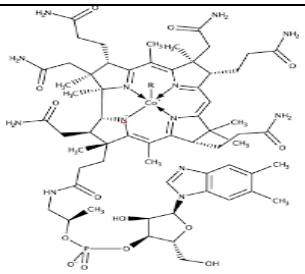
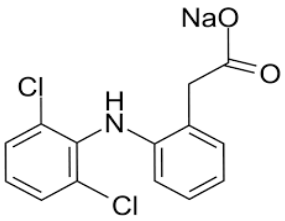
- ✓ Hydroxyde de sodium NaOH.
- ✓ Acide phosphorique H3PO4.

2. 3. Les adsorbats (polluants) :

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'adsorption de quatre polluants (Bleu de Méthylène,Cyanocobalamine, Diclofénac Sodique, Cyanocobalamine Diclofénac Sodique) sur bio-adsorbants. Ces colorants sontlargement utilisés Dans l'industrie des Cosmétiques, textile, pharmaceutique, alimentation, papeterie...etc. Ces polluants sont choisis comme modèle représentatif des polluants organiques de taillemoyenne.

Le tableau 4 indique les principales caractéristiques physico-chimiques des colorants modèles étudiés.

Tableau 4 : Caractéristiques des polluants utiliséesdans la présente étude.

Caractéristiques	**Polluants**		
Nom commercial	Bleu de méthylène Ou chlorure de Tétraméthylthionine.	Cyanocobalamine Vitamine B12	Diclofenac de sodium
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium	α-(5,6-diméthylbenzimidazolyl) cobamidcyanure	2- [(2,6-dichlorophenyle) amino] benzène et Hanoate de sodium.
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	$C_{72}H_{100}CoN_{18}O_{17}P$	$C_{14}H_{10}Cl_2NO_2Na$
Structure chimique			
Masse molaire(g/mole)	319,85	1355,38	318,1
Λ max (nm)	657	361	276
PH	6,2	3,8 à 5,5	5,9 à 7,4
Point de fusion (°C)	180	320	283 à 285

2. 4. Les bio-adsorbants.

2. 4. 1. Coquilles des noix.

2. 4. 1. 1. Généralités :

Pour les coquilles de noix, des espèces de bois dur, leshémicelluloses sont principalement des xylans avec acétylation significative et inclusion d'acide galacturonique. Le rapport glucose/xylose était de 1,12% pour les coquilles de noix. Dans l'ensemble, la composition chimique des coquilles de noix est caractérisée par une faible teneur en minéraux, une teneur modérée en matières extractives polaires et une forte lignification.

La microstructure de la coque du noyer est très différente de celle du bois. La cellule de pierre à forte lignification est la principale caractéristique de la microstructure de la coquille de noyer. Les cellules des noix sont des scléroïdes relativement courts et isodiamétriques. Leurs parois secondaires varient en épaisseur et sont lignifiées. Les lumines sont presque remplies de dépôts muraux et les parois des cellules secondaires contiennent des fosses. Près de 90 % du volume cellulaire est attribué aux parois cellulaires, qui possèdent une résistance et une rigidité élevées.

La composition chimique des coquilles de noix est de 0,7 % de cendres, 10,6 % dematières extractibles totales, 29,9 % de lignine et 49,7 % de polysaccharides.[98]



Figure 8 : les coquilles des noix.

2. 4. 1. 2. Méthode de Préparation de coquilles des noix :

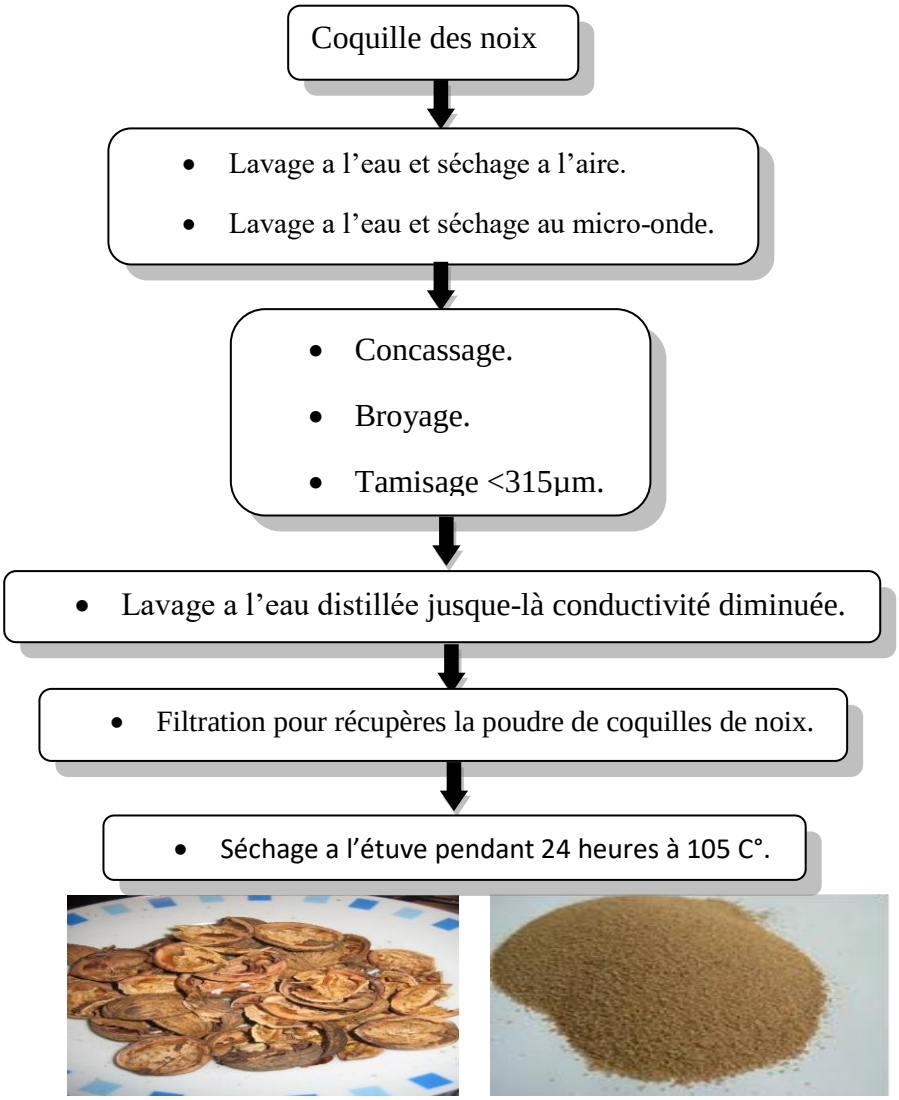


Figure 9 : Protocole de préparation de coquilles des noix.

2. 4. 2. La noix de coco.

2. 4. 2. 1. Généralités :

L'endocarpe de la noix de coco est la partie la plus dure de la noix de coco qui entoure et protège l'amande, c'est aussi le réservoir de l'eau de coco. Il représente 9 % à 12 % du poidsde la noix de coco, soit 140 g à180 g pour 1.5 kg de fruit. Elle est principalement constituée par des éléments cellulosiques tels que la lignine, l'hexane, le pentosane, lacellulose, ainsi que d'autres éléments minéraux correspondant aux cendres lors de sacombustion.[99]



Figure 10 : les coquilles des noix de coco.

2. 4. 2. 3. Méthode de préparation de coquille de noix de coco :

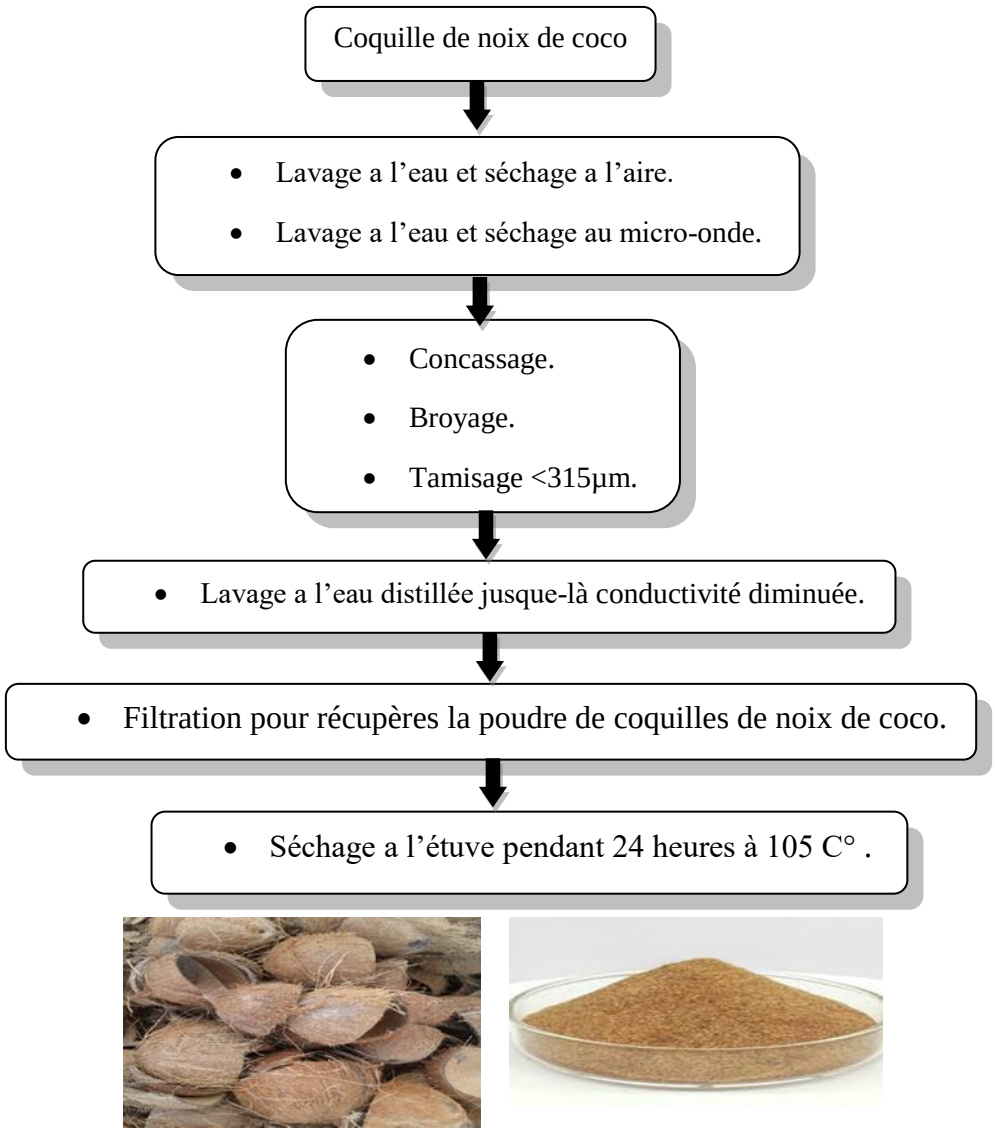


Figure 11 : Protocole de préparation de coquilles des noix de coco.

2. 4. 3. Les grignons d'olives.

2. 4. 3. 1. Généralités :

Actuellement, les grignons d'olive sont considérés comme des produits de récupération. Ces grignons ou tourteaux avaient peu de valeur économique. En effet, une certaine quantité sert à alimenter les chaudières ou à chauffer les maisons, mais la majorité des grignons sont rejetés et sont source de pollution. [100]

Le grignon d'olive renferme la plus grande partie de la matière sèche de l'olive (peau, pulpe, petits morceaux de noyau) et une certaine proportion d'eau de végétation qui contient à son tour les composants hydrosolubles de l'olive, proportion qui dépend du système d'extraction utilisé. Le grignon est séché, broyé et dégraissé par solvant**.** [101]



Figure 12 : Une photo du grignon d'olive.

2. 4. 3. 2. Méthode de préparation les grignons d'olives:

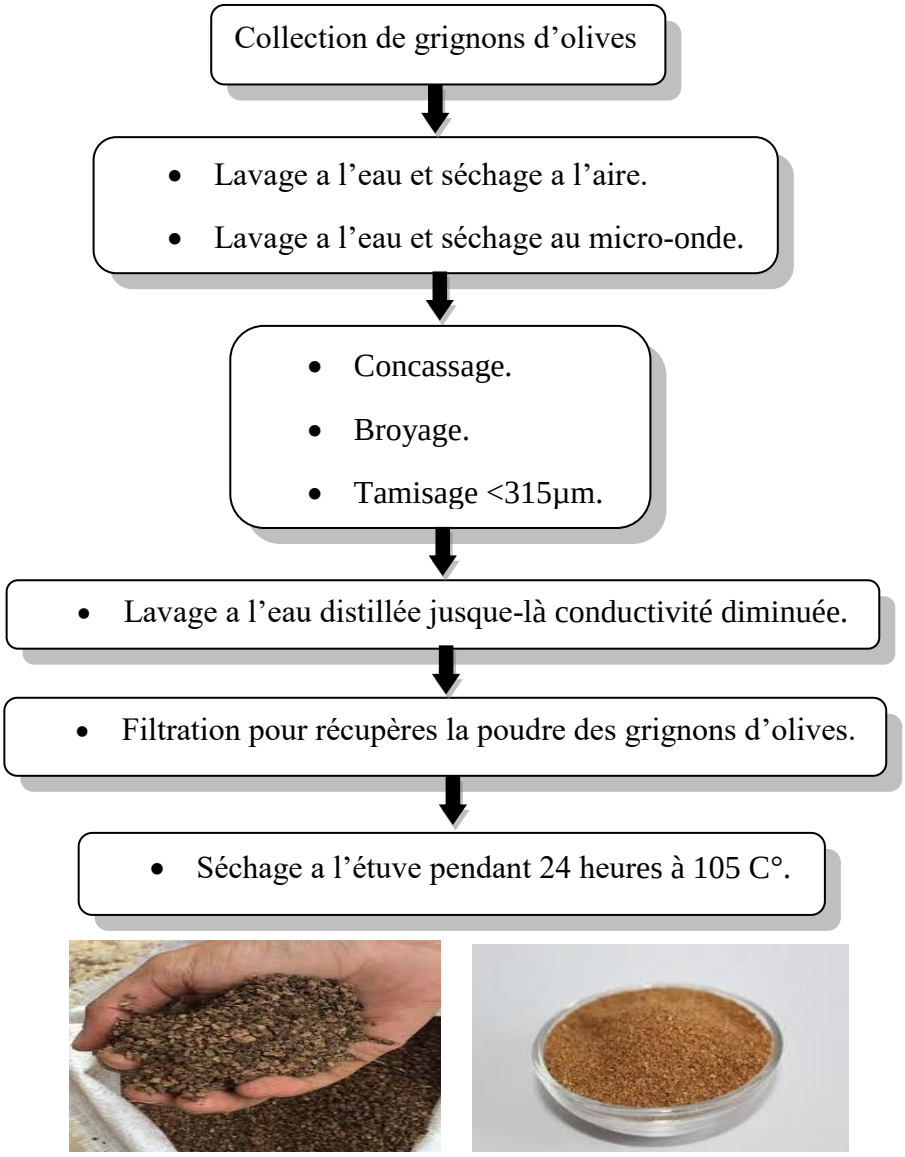


Figure 13 : Protocole de préparation de grignons d'olive.

2. 4. 4. Marc de café.

2. 4. 4. 1. Généralités :

C'est le reste du café après infusion dans de l'eau, généralement chaude. Il est composé de beaucoup d'éléments d'intérêts dont la valorisation permet l'obtention de différents produits.Ainsi, la récupération et la valorisation du marc de café présentent des avantages environnementaux et socio-économiques non négligeables, tels que, par exemple, la diminution sur les ressources naturelles, la création d'emploi et le développement de marché.**[**102]



Figure14: Une photo du Marc de café ramassé d'une cafétéria de la région de Médéa.

2. 4. 4. 2. Méthode de préparation de Marc de café :



Figure 15 : Protocole de préparation de marc de café.

2.4. 5. La tige de dattes (pédicelle).

2. 4. 5. 1. Généralités :

Le palmier dattier est un arbre rustique s'adaptant aux régions les plus arides du monde, et une monocotylédone arborescente de la famille des palmacées ou phoenicicacées, sous famille des coryphènes, du genre Phœnix et de l'espèce Phœnix dactylifera. Il constitue la principale source de vie de la population Saharienne. [103]

En Algérie, la culture du palmier dattier est essentiellement localisée dans les wilayat sahariennes. On estime le nombre à 10 millions de palmiers dattiers dont 76 % productifs donnant une production annuelle de 270000 tonnes de dattes dont 45 % ainsi les sous-produits du palmier dattier tel que les pédicelles de dattes (tige de datte) estimer à 4968 tonnes.[104]

Ces déchets sont couramment abandonnés ce qui représente des sources importantes de nuisance. Cette situation conduit à des pollutions qui peuvent avoir des impacts négatifs sur la santé humaine et l'environnement. Par définition les tiges de dattes (pédicelle) (figure 16) ce sont des sous-produits récupérés après la récolte de la production dattier, elle porte essentiellement les fruits et les grains. [105]

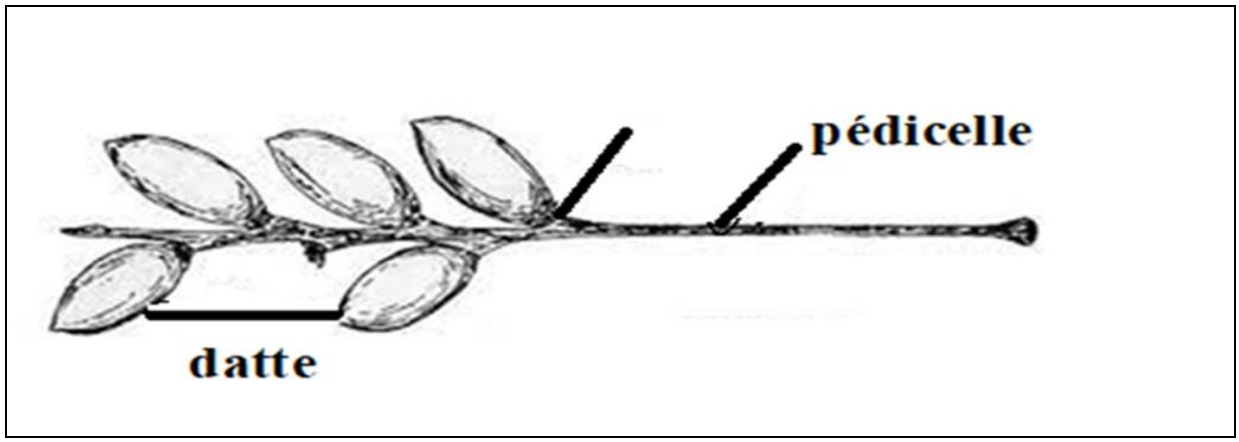


Figure 16 : Morphologie de la tige (pédicelle). [108]

2. 4. 5. 2. Méthode de préparation de tige de datte :

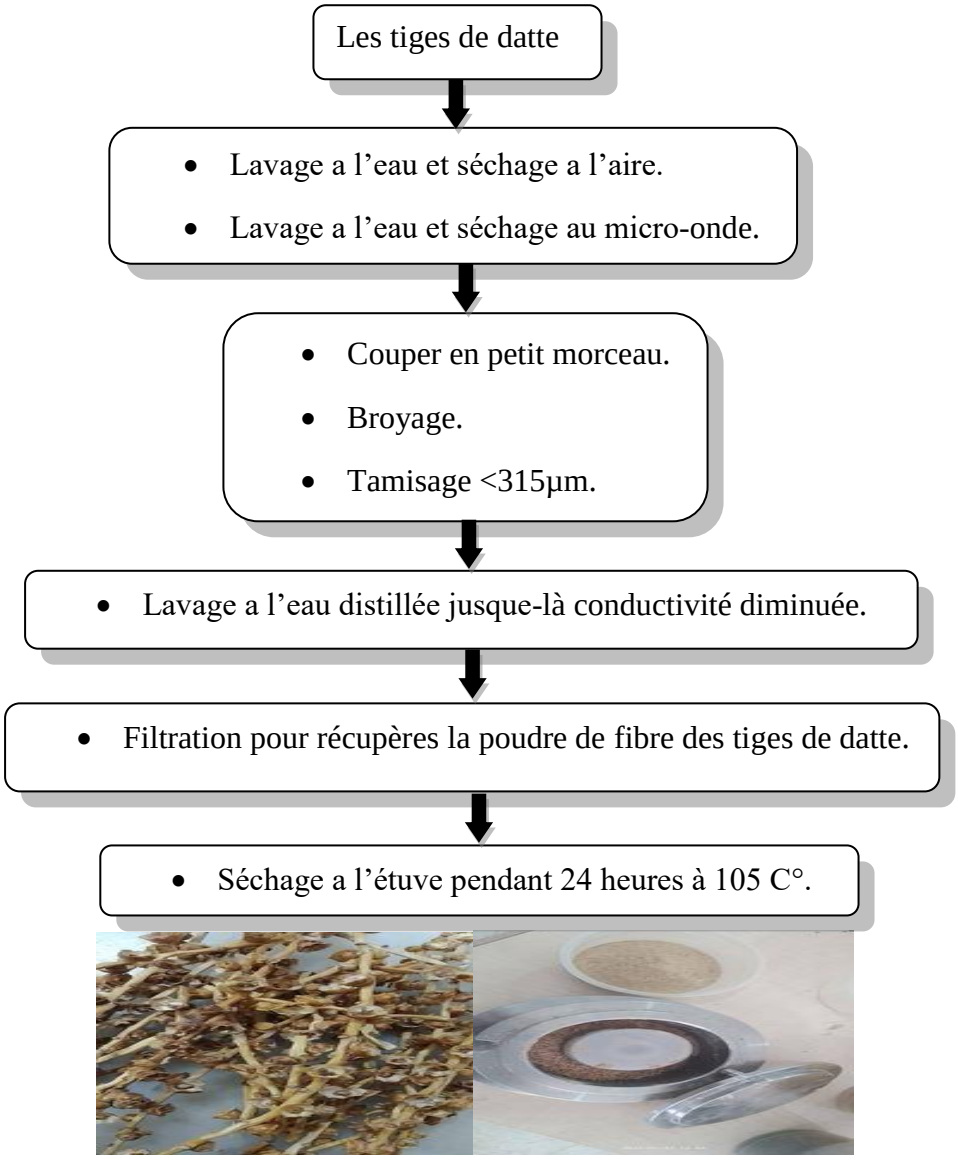


Figure 17 : Etape de près traitement de l'échantillon des tiges de datte.

2. 4. 6. Luffa Cylindrique.

2. 4. 6. 1. Généralités :

Le luffa cylindrique (syn Luffa Aegyptica) couramment appelée sponge gourd, smoothLoffa, loofah sponge, fait partie de la famille des cucurbitacées. C'est une vigne courante avec des feuilles arrondies et des fleurs jaunes. C'est une plante herbacée. [106]

Luffa principalement composée de cellulose 60 %, d'hémicellulose 30 % et de lignine 10 %, c'est pourquoi elle s'appelle un matériau lignocellulosique. La couleur du fruit de luffa à l'étape tendre est verte et jaune à la maturité. Les fruits sont lisses et cylindriques avec une chair blanche. La longueur du fruit est de 30 à 40 cm et contient de 50 à 60 graines [107].



Figure 18 : Une photo du Luffa cylindrique.

2. 4. 6. 2. Méthode de préparation de luffa cylindrique :

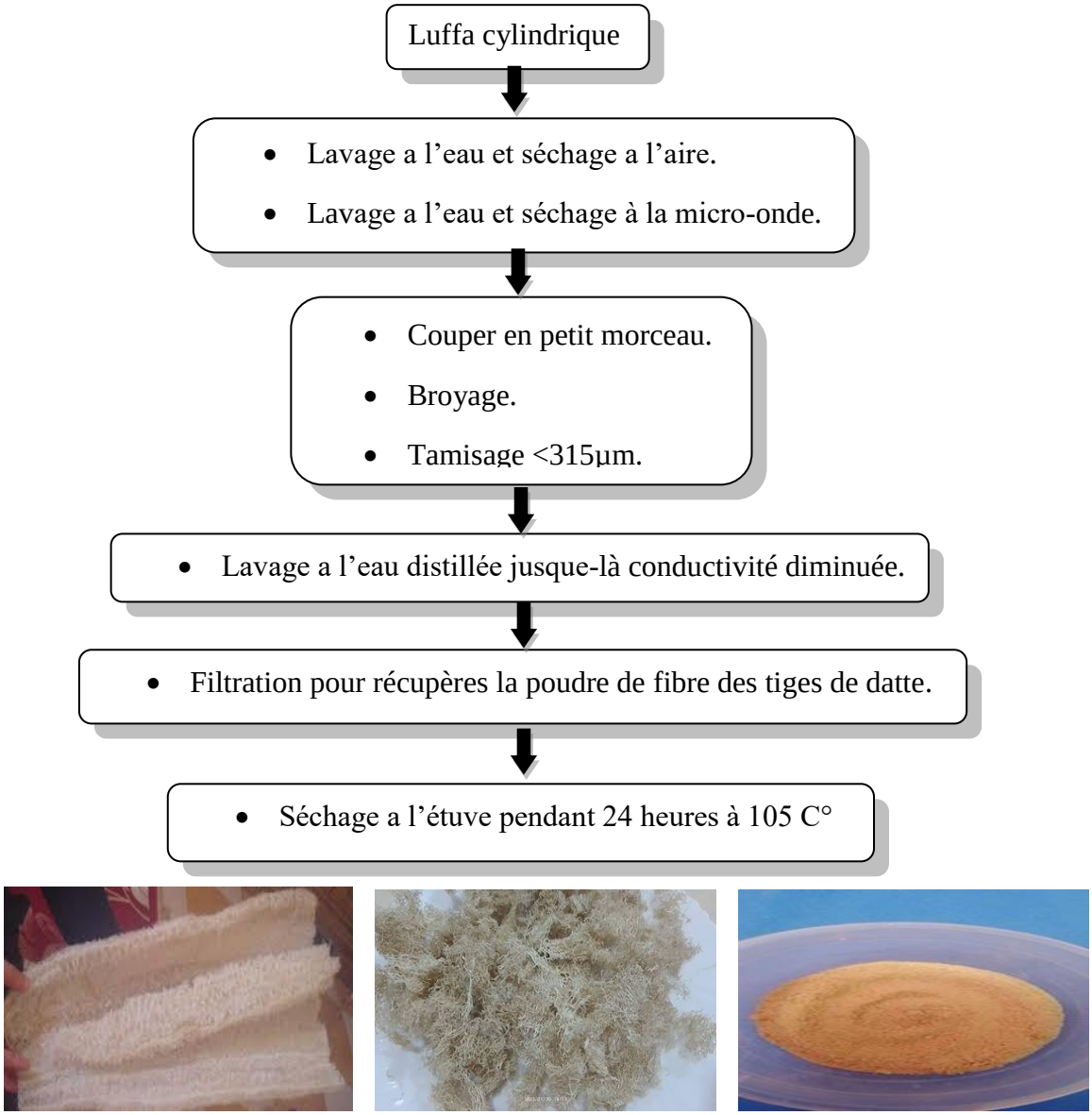


Figure 19 : Protocole de préparation de l'adsorbant luffa cylindrique.

2. 4. 7. Les noyaux d'abricot.

2. 4. 7. 1. Généralités :

Un abricot pèse 45 grammes en moyenne, de forme globuleuse, sa grosseur varie selon les variétés, il est d'une teinte orangée caractéristique, souvent tachetée de rouge, et une peau duveteuse. Sa chair (mésocarpe) est pulpeuse, sucrée et juteuse.

D'un apport calorique moyen, l'abricot est un des fruits les plus riches en carotène, L'endocarpe entoure le noyau, La figure 20montre les différentes parties d'un abricot. [108]

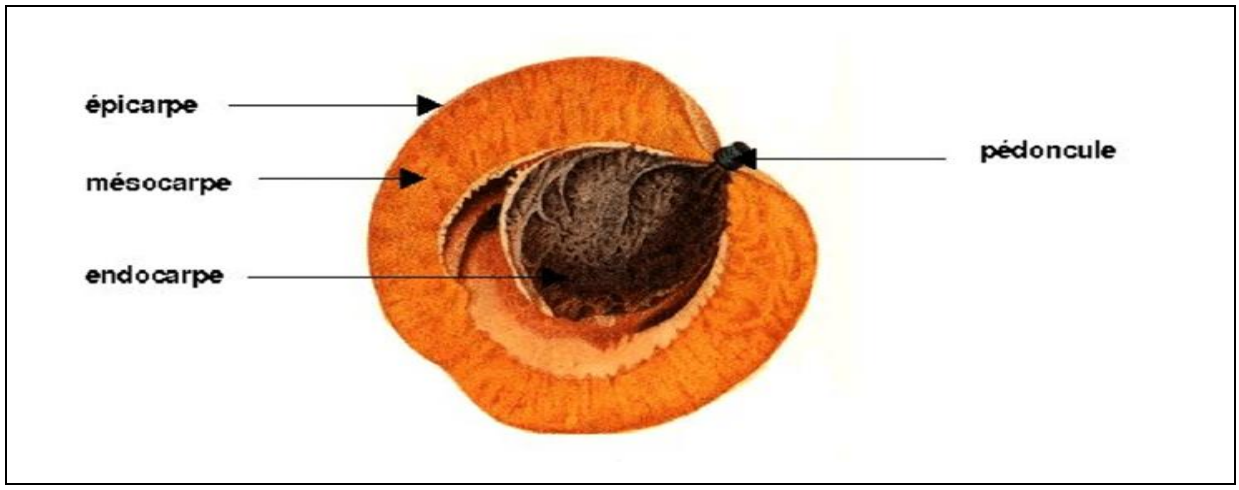


Figure 20 : Les différentes parties d'un abricot.

2. 4. 7. 3. Méthode de préparation de noyaux d'abricot :

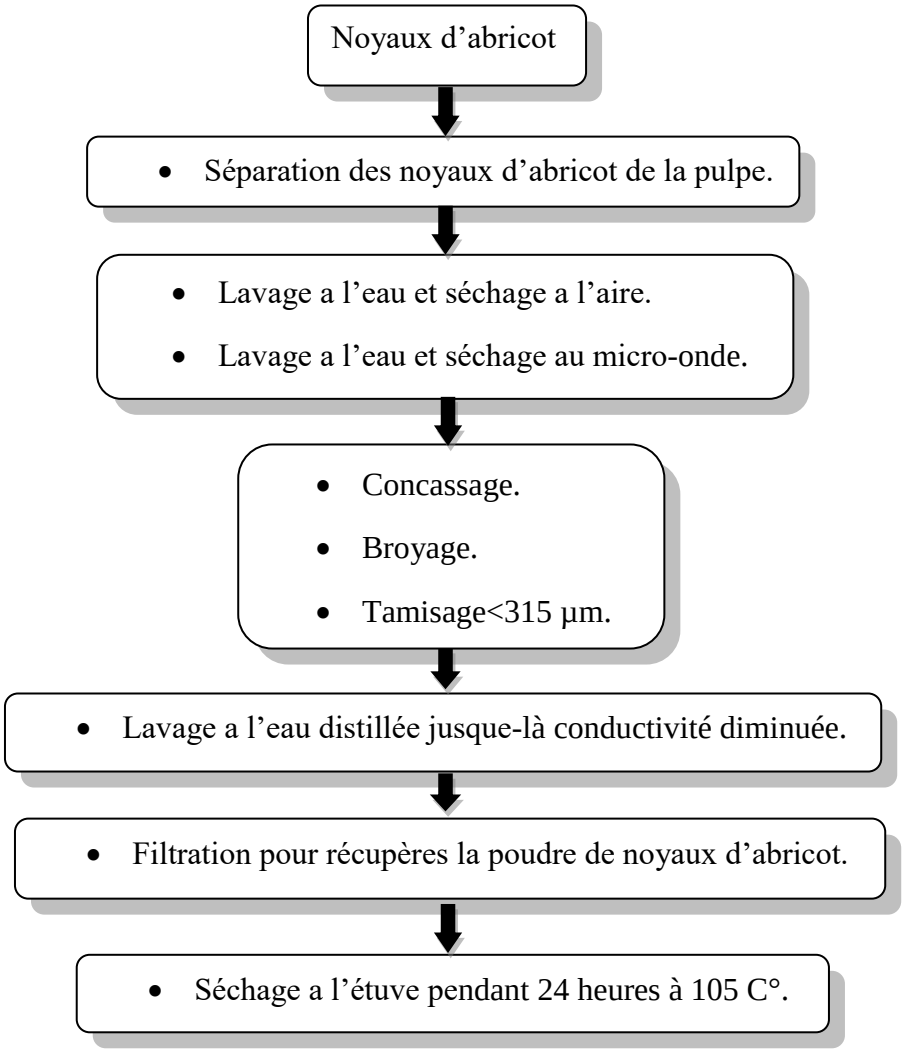


Figure 21 : Protocole de préparation de coquilles des noyaux d'abricot.

2. 4. 8. Les fibres d'agave americana.

2. 4. 8. 1. Généralités :

Les noms communs d'Agave Americana sont : plante centenaire, maguey ou aloès américain, qui est une espèce de plante à fleurs de la famille des Agavaceae. [109] La plante est originaire du Mexique, de l'Arizona et du Texas, mais cultivée dans le monde entier comme plante ornementale. Il s'est naturalisé dans de nombreuses régions du monde. [110] Le genre Agave compte environ 275 espèces. [111] L'agave ne fleurit qu'une seule fois au cours

de sa vie, puis meurt, mais produit des rejets ou des pousses adventives à partir de la base, qui continuent sa croissance. [112] Les plantes d'agave sont cultivées le long des voies ferrées, des bords de route et des berges des rivières et comme plantes de haie dans les zones de terres sèches dans de nombreuses régions du monde. À ce jour, il a été cultivé en parcelles et comme culture de bordure, même dans des conditions négligées. Il a poussé naturellement, en particulier dans les climats arides et semi-arides. La culture est capable de pousser sur des sols secs inadaptés à la culture et pousse vigoureusement sur des sols limoneux sableux secs et bien drainés. [111]

Les feuilles sont prêtes à être récoltées à partir de la 3ème année et les feuilles les plus anciennes d'une longueur d'au moins un mètre sont récoltées. Chaque plante produit 40–50 feuilles/an. Le cycle de vie de la plante est de 8 à 30 ans. La teneur en fibres varie selon la variété de 2,5 % à 4,5 %. La couleur de la fibre varie du blanc laiteux au jaune doré, et elle a un toucher dur dû à la présence de lignine à sa surface. Le rendement à l'hectare de cette plante est de 300 tonnes par an, ce qui donne environ 6 tonnes de fibres. [113]



Figure 22 : la plante d'agave americana.

2. 4. 8. 2. Méthode de préparation de fibre d'agve americana.

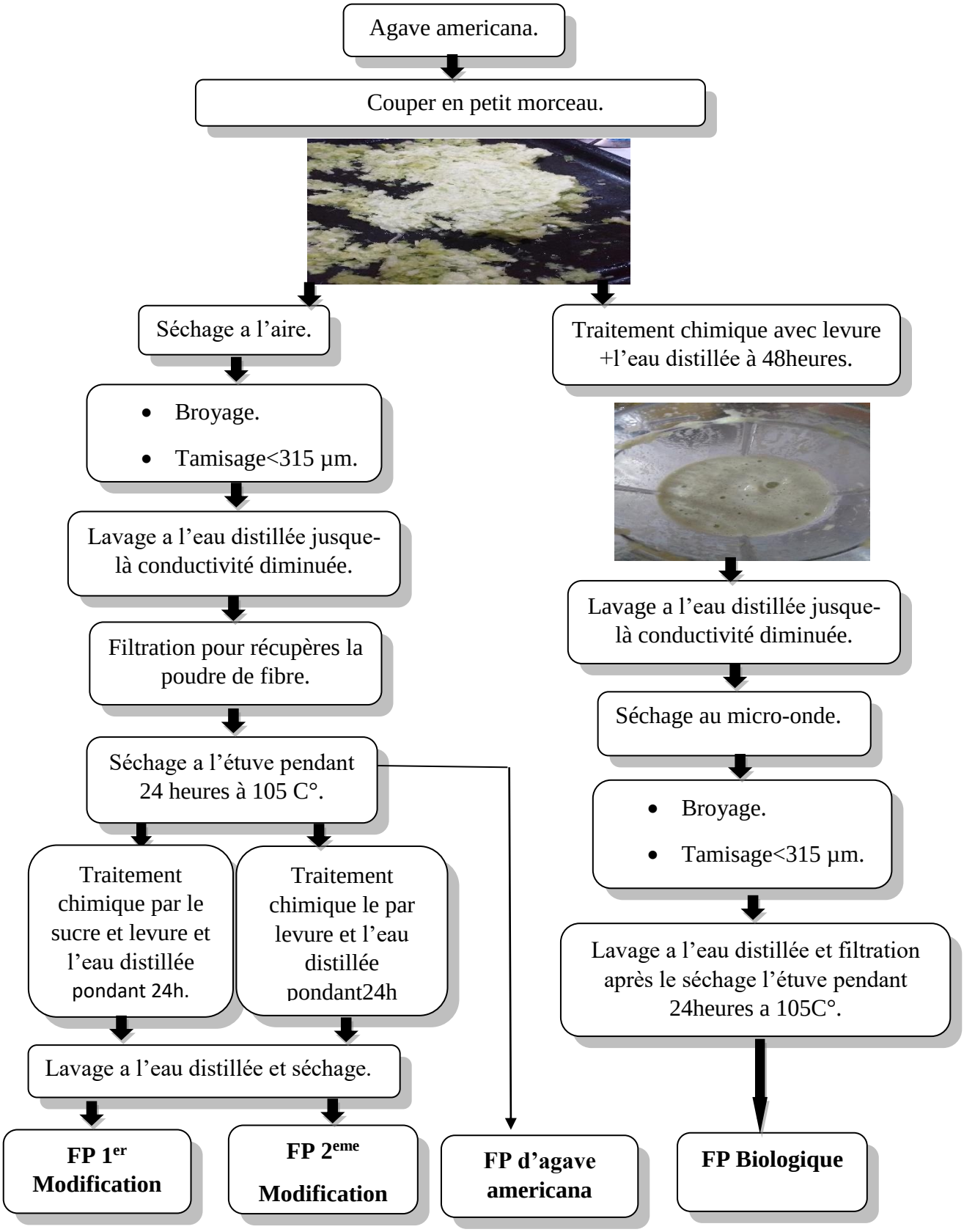


Figure 23 : Protocole de préparation de fibre d'agave americana.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Contribution A : Etude Expérimentale.

L'adsorption et la biodégradabilité sont des méthodes de traitement les plus répondus dans la dépollution des eaux, L'objectif de notre étude est l'exploitation des sous-produits naturels de notre pays en adsorbant. Par ailleurs, la valorisation des déchets alimentaires, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement.

L'étude expérimentale de ce travail a été menée dans un laboratoire de contrôle de qualité du groupe SAIDAL.

Dans ce chapitre, nous présenterons notre protocole expérimental, les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du polluant utilisé.

3. 1. Courbe d'étalonnage.

3. 1. 1. Bleu Méthylène :

Dans une fiole de volume 102 ml une solution mère de Bleu méthylène (m =72mg), en utilisant l'eau distillée**.** La courbe d'étalonnage est établie pour une concentration allant de mg/ml de bleu méthylène, le tableau et la droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance expliquent en plus :

Tableau 5 : La concentration en fonction de l'absorbance " Do ".

Concentration	0,00755	0,00302	0,002265	0,00151	0,000755
DO	0,953	0,362	0,295	0,197	0,081

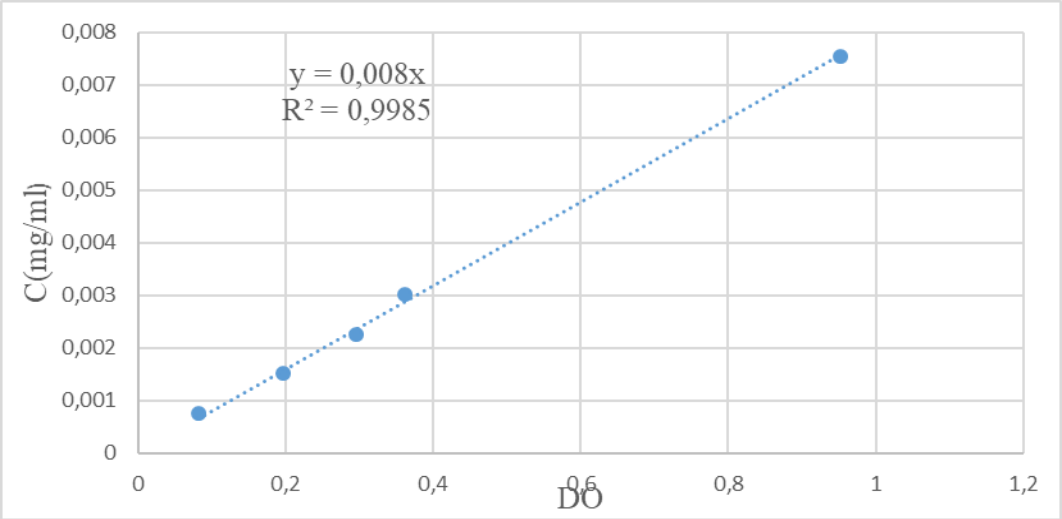


Figure 24 : La Courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène.

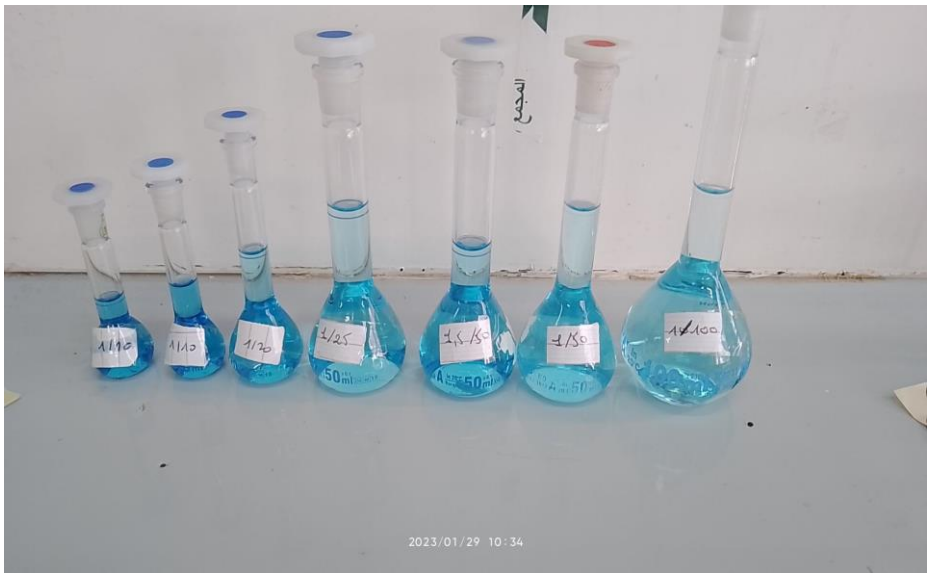


Figure 25: Déférentes concentration de bleu méthylène.

3. 1. 2. Diclofinac Sodique :

Dans une fiole de volume 100 ml une solution mère de Diclofinac Sodique (m =100 mg), en utilisant l'eau distillée**.** La courbe d'étalonnage est établie pour une concentration allant de mg/ml de Diclofinac Sodique, le tableau et la droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance expliquent en plus :

Tableau 6 : La concentration en fonction de l'absorbance " Do ".

Concentration (mg/ml)	0,005	0,01	0,015	0,0199	0,0249	0,0301
Do	0,1479	0,2959	0,4438	0,5917	0,7397	0,8935

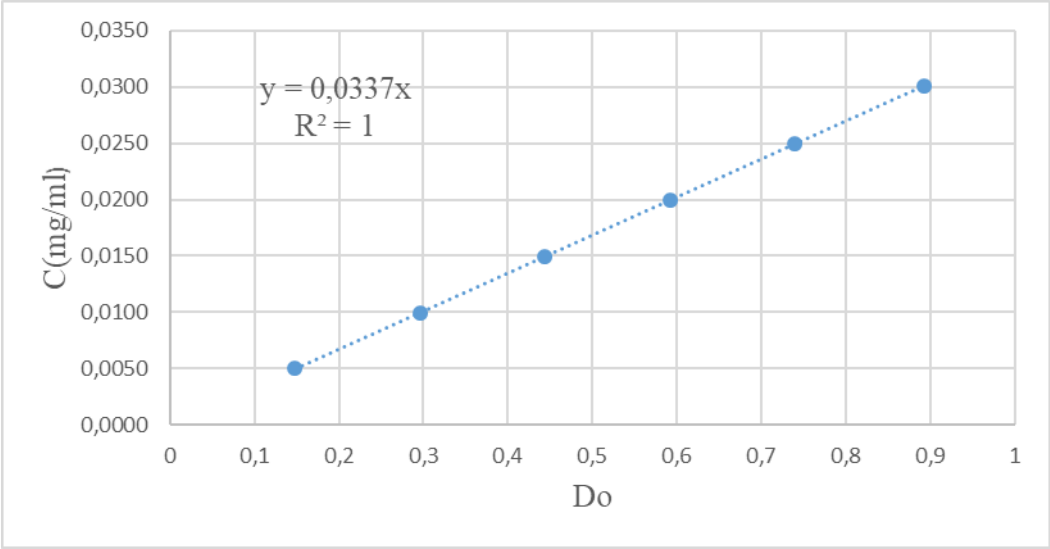


Figure 26 : La Courbe d'étalonnage de Diclofinac sodique.

3. 1. 3. Cyanocobalamine :

Dans une fiole de volume 100 ml une solution mère de CyanoCobalamine (m = 50mg), en utilisant l'eau distillée**.** La courbe d'étalonnage est établie pour une concentration allant de mg/ml de CyanoCobalamine, le tableau et la droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance expliquent en plus :

Tableau 7 : La concentration en fonction de l'absorbance "Do".

Concentration (mg/ml)	0	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,055
Do	0	0,0875	0,175	0,35	0,525	0,875	0,9675

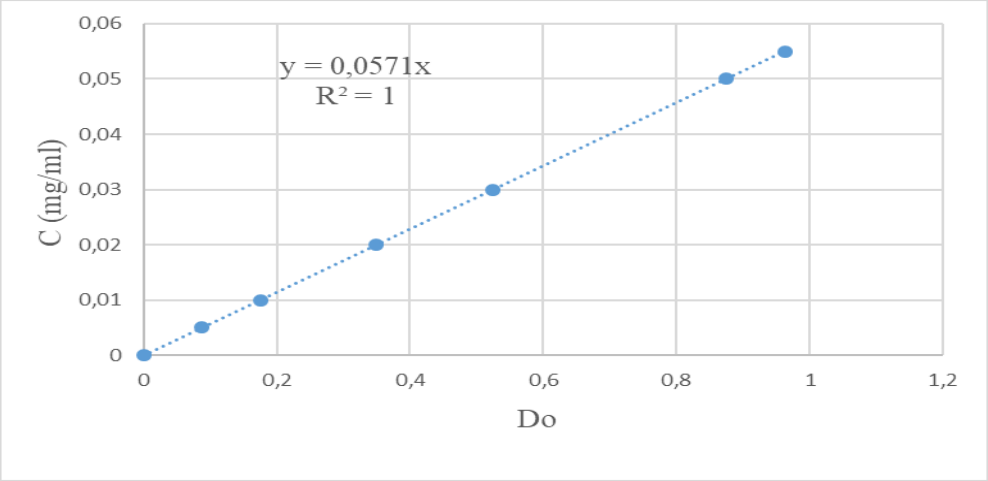


Figure 27 : La Courbe d'étalonnage de Cyanocobalamine.

3. 2. Choix de bio-adsorbant.

3. 2. 1. Bleu Méthylène :

Avant de procéder aux expériences, nous avons réalisé une étude préliminaire pour déterminer le meilleur bio-adsorbant, dans cette partie, nous avons étudié le phénomène d'adsorption du Bleu Méthylène par plusieurs bio-adsorbants préparés.

L'étude de l'adsorption de bleu méthylène par tous les bio-adsorbants est réalisée dans des erlenmeyers contenants des solutions aqueuses en bleu méthylène. Nous avons mis une masse de 15,1 mg de bleu méthylène dans une fiole à trait de jauge, et la remplir jusqu'à 2000 ml avec de l'eau distillée.

Des mises en contact de la solution obtenue avec des échantillons de 30 mg d'adsorbant ont été réalisées dans mélange basique PH sont 11. Les mélanges ont été soumis à une agitation d'environ 700 tr/mn, et ce, pendant 90 min. Les échantillons obtenus sont ensuite analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

Pour rappel, la valeur de la longueur d'onde maximale trouvée pour le bleu méthylène est de $\lambda max = 657$.

Dans notre étude, nous avons réalisé onze expériences dans un ordre spécifique. Pour chaque expérience, nous avons suivi le protocole opératoire suivant :

Expérience 1 : Nous avons mélangé 200 mg de solution de polluant avec 30 mg de coquilles de noix.

Expérience 2 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de tiges de dattes.

Expérience 3 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de noyaux d'abricot.

Expérience 4 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de luffa cylindrique.

Expérience 5 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de marc de café.

Expérience 6 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de grignons d'olives.

Expérience 7 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de noix de coco.

Expérience 8 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de fibres d'agave americana.

Expérience 9 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de FP biologique.

Expérience 10 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de FP première modification.

Expérience 11 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de FP deuxième modification.

En suivant cette séquence, nous avons pu évaluer l'effet de chaque matériau (coquilles de noix, tiges de dattes, noyaux d'abricot, etc.) sur la réduction du polluant dans la solution. Ces expériences nous ont permis de recueillir des données pour notre analyse ultérieure.



Figure 28 : les bio-adsorbants finales utilisée.

3. 2. 1. 1. Calcul de la quantité adsorbée et le rendement :

La quantité adsorbée et le rendement sont déterminés par la relation suivante :

$$Qe = (C_0 - Ce) \times V / m$$

$$R\ \% = (C_0 - Ce) / C_0 \times 100$$

Avec :

Qe : Quantité de BM adsorbée par les bio-adsorbants (mg/g).

C_0: Concentration initiale du BM dans la phase aqueuse (mg/mL).

Ce : Concentration résiduelle de la solution de BM à l'équilibre (mg/mL).

m : Masse d'adsorbant (mg).

R : le rendement.

Tableau 8 : La quantité de Bleu méthylène adsorbée par les bios-adsorbants.

Bio adsorbants	**Do**	**Concentration (mg/ml)**	**qe (mg/g)**
Tiges de dattes	0,179	0,00143	29,4933
Marc de café	0,253	0,00202	25,5467
Grignons d'olives	0,345	0,00276	20,6401
Noyaux d'abricot	0,265	0,00212	24,9067
Coquilles de noix	0,138	0,00110	31,6801
Noix de coco	0,458	0,00366	14,6133
Luffa Cylindrique	0,139	0,00112	31,5733
Fibres d'agave americana	0,231	0,00184	26,7733
FP (biologique)	0,197	0,00157	28,5333
FP 1er modification	0,199	0,00159	28,4267
FP 2eme modification	0,109	0,00087	**33,2267**

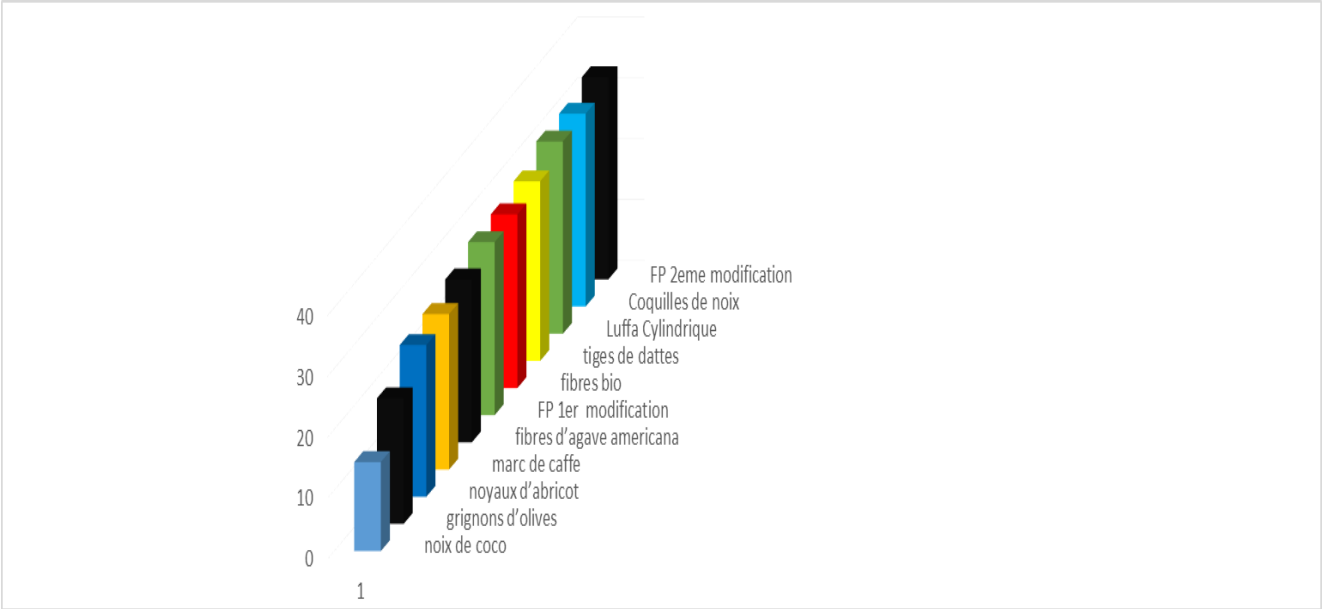


Figure 29 : Histogramme représentant la quantité du bleu méthylène adsorbée par les différents bio-adsorbants.

Le tableau ci-contre récapitule les valeurs du rendement et les différentes quantités absorbées par le colorant bleu méthylène.

Tableau 9 : La quantité Bleu méthylène adsorbée par les bios-adsorbants et le rendement.

Bio-adsorbants	Qe(mg/g)	R%
Tiges de dattes	29,4933	75,5464
Marc de café	25,5467	65,4372
Grignons d'olives	20,6401	52,8688
Coquilles de noix	31,6799	81,1475
Noix de coco	14,6133	37,4317
Noyaux d'abricot	24,9067	63,7978
Luffa Cylindrique	31,5733	80,8743
Fibres d'agave americana	26,7733	68,5792
FP (biologique)	28,5333	73,0874
FP (1er modification)	28,4267	72,8142
FP (2eme modification)	**33,2267**	**85,1093**

Le résultat obtenu en dépouillant les courbes d'adsorptions du colorant Bleu Méthylène sur tous les Bio-adsorbants utilisés, nous a montré une meilleure adsorption, avec les fibres d'agave americana (2eme modification). Aussi, cette quantité adsorbée est égale à 33,23 mg/g est considérée la plus grande. Pour cela, nous allons choisir cette fibre comme substance de Bio-adsorbant meilleure pour le reste de notre caractérisation expérimentale.



Figure 30 : L'adsorption de BM sur les bio-adsorbants.

3. 2. 1. 2. L'effet de concentration.

Pour évaluer et présenter l'effet des concentrations sur le bio absorbant qui a été choisi (fibres d'agave americana 2eme modification).

La concentration du polluant est un paramètre très important dans l'adsorption. Pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption, des échantillons de 30 mg des fibres d'agave americana (2eme modification). Sont mis en contact avec des solutions aqueuses de 200 ml de volume, à différentes concentrations de BM. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

Condition opératoire :

Nous avons réduit la conductivité à 10 µS/s et maintenu le pH à 11 avec une agitation constante de 700 tr/min.

Tableau 10 : La quantité Bleu méthylène adsorbée par les bios-adsorbants de différente concentration.

Solutions	D0(C0)	D0(Ce)	Qe(mg/g)
C1	0,0501	0,0002	11,21
C2	0,0871	0,0021	33,07
C3	0,1951	0,0065	60,80
C4	0,2811	0,0123	80,00
C5	0,3301	0,0162	140,00
C6	0,4801	0,0176	180,00

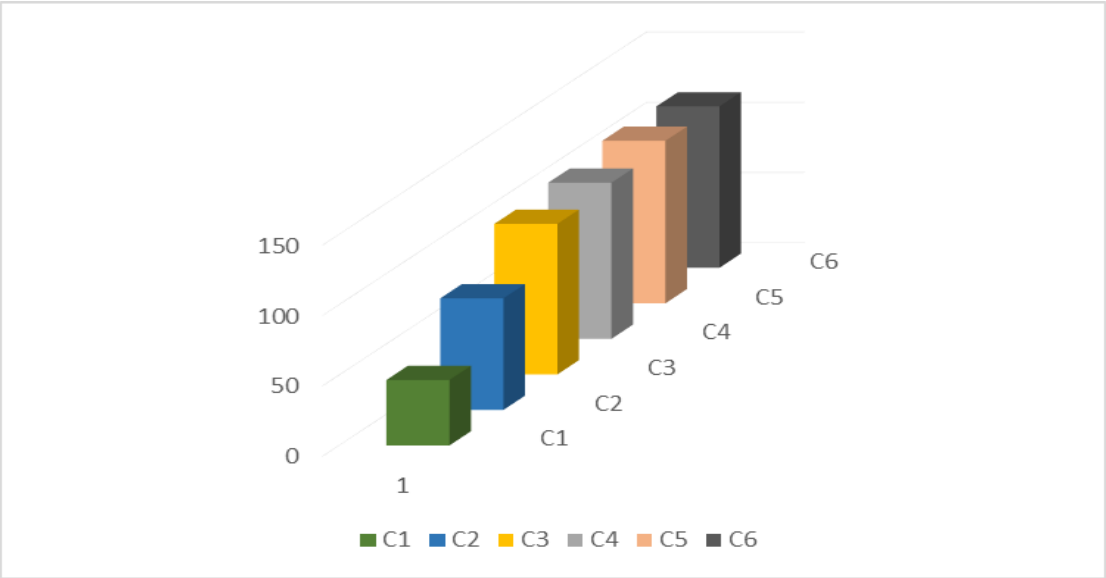


Figure 31 : Histogramme représentant la quantité de Bleu Méthylène Adsorbée par le bio-adsorbants en fonction de déférentes concentrations.

Selon les résultats nous constatons que la quantité adsorbée du BM augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ce dernier dans la solution, jusqu'à ce qu'elle atteigne 180 mg/g Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de bleu de méthylène adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

3. 2. 1. 3. La cinétique de l'adsorption.

L'étude de la cinétique de l'adsorption de bleu méthylène par le bio-adsorbant (fibres d'agave americana 2eme modification) est réalisée dans des erlenmeyers contenants des solutions aqueuses de bleu méthylène de 200 ml de volume.

Mis en contact avec des échantillons de 30 mg d'adsorbant, a un milieu base (PH =11), Les mélanges soumis à une agitation d'environ 700 tr/mn, Jusqu'au point de saturation de l'adsorbant. Les prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps, ces échantillons sont analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

Tableau 11 : La quantité de Bleu méthylène adsorbée par fibres d'agave americana 2eme modification en fonction de temps.

Temps (min)	Do	Concentration (mg/ml)	Qt (mg/g)
0	0	0	0
4	0,369	0,0292	33,6001
8	0,339	0,0275	44,7999
12	0,279	0,0222	80,5333
16	0,269	0,0217	83,7333
20	0,241	0,0191	100,8001
24	0,229	0,0183	106,1333
28	0,221	0,0174	112,5333
32	0,221	0,0172	113,5999
36	0,211	0,0169	115,7333
46	0,171	0,0136	137,6001
56	0,161	0,0128	142,9333
71	0,101	0,0116	150,9333
86	0,141	0,0112	153,6001
106	0,121	0,0096	164,2667
126	0,119	0,0095	164,7999
156	0,111	0,0088	169,0667
186	0,105	0,0084	172,2667
231	0,101	0,0089	174,4002

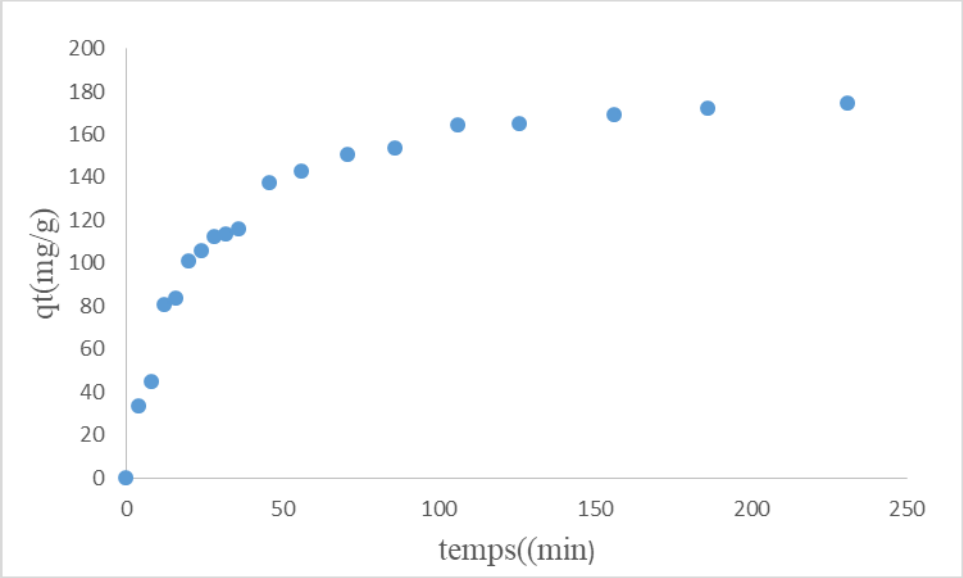


Figure 32 : Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par FB 2eme modification.

La figure, représente la cinétique d'adsorption bleue méthylène par fibres d'agave americana 2eme modification. La courbe obtenue présente une allure caractérisée par une forte adsorption durant les trente premières minutes de contact solution-adsorbant, qui va s'atténuer pour atteindre un état d'équilibre après environs 231 minutes de contact. Ce phénomène peut être expliqué en premier lieu, par l'existence de sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un état d'équilibre.

3. 2. 2. Diclofinac Sodique.

Dans cette partie, nous avons étudié le phénomène d'adsorption de Diclofinac Sodique par plusieurs bio-adsorbants.

L'étude de l'adsorption de Diclofinac Sodique par tous les bio-adsorbants est réalisée dans des erlenmeyers contenants des solutions aqueuses en Diclofinac Sodique. Nous avons mis une masse de 600 mg de diclofinac sodique dans une fiole à trait de jauge, et la remplir jusqu'à 2000 ml avec de l'eau distillée.

Des mises en contact de la solution obtenue avec des échantillons de 30 mg d'adsorbant ont été réalisées dans deux milieux différents dont les PH sont 7 et 11. Les mélanges ont été soumis à une agitation d'environ 700 tr/mn, et ce, pendant 90 min. Les échantillons obtenus sont ensuite analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

Pour rappel, la valeur de la longueur d'onde maximale trouvée pour le dicolfinac sodique est de $\lambda max = 276$.

Dans notre étude, nous avons réalisé onze expériences dans un ordre spécifique. Pour chaque expérience, nous avons suivi le protocole opératoire suivant :

Expérience 1 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de coquilles de noix.

Expérience 2 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de tiges de dattes.

Expérience 3 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de noyaux d'abricot.

Expérience 4 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de luffa cylindrique.

Expérience 5 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de marc de café.

Expérience 6 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de grignons d'olives.

Expérience 7 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de noix de coco.

Expérience 8 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de fibres d'agave americana.

Expérience 9 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de FP biologique.

Expérience 10 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de FP première modification.

Expérience 11 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de FP deuxième modification.

En suivant cette séquence, nous avons pu évaluer l'effet de chaque matériau (coquilles de noix, tiges de dattes, noyaux d'abricot, etc.) sur la réduction du polluant dans la solution. Ces expériences nous ont permis de recueillir des données pour notre analyse ultérieure.

3. 2. 2. 1. Calcul de la quantité adsorbée.

Les tableaux ci-contre récapitulent les valeurs des différentes quantités absorbées par le colorant diclofinac sodique.

PH=11.

Tableau 12 : La quantité Diclofinac Sodique adsorbée par les bio-adsorbants.

Bio-adsorbants	Do	Concentration (mg/ml)	Qe (mg/g)
Tiges de dattes	0,156	0,0526	38,19
Marc de café	0,16	0,0539	29,21
Grignons d'olives	0,156	0,0526	40,44
Noyaux Abricot	0,103	0,0347	157,27
Coquilles de noix	0,155	0,0522	40,44
Noix de coco	0,148	0,0499	56,17
Luffa Cylindrique	0,125	0,0421	107,84
Fibres d'agave americana	0,112	0,0377	137,05
FP (biologique)	0,119	0,0401	121,32
FP1^{er}modification	0,111	0,0371	141,54
FP2^{eme}modification	0,101	0,0340	**161,76**

D'après les résultats obtenus lors de l'adsorption de Diclofinac Sodique sur les Bio-adsorbants utilisés dans milieu basique. Ces résultats montrent globalement que, la quantité de Diclofinac Sodique adsorber par les fibres d'agave americana (2eme modification), est égale à 161,76 mg/g est la plus grande.

PH=7.

Tableau 13 : La quantité Diclofinac Sodique adsorbée par les bios-adsorbants.

Bio-adsorbants	Do	Concentration (mg/ml)	Qe (mg/g)
Tiges de dattes	0,922	0,3107	17,9733
Noyaux d'abricot	0,871	0,2932	134,8001
Coquilles de noix	0,922	0,3107	17,9733
Noix de coco	0,905	0,3049	56,1667
Marc de café	0,896	0,3019	76,3867
Luffa Cylindrique	0,872	0,2939	130,3067
Grignons d'olives	0,915	0,3083	33,6999
Fibres d'agave americana	0,871	0,2935	132,5533
FP (biologique)	0,875	0,2949	123,5667
FP1^{er}modification	0,871	0,2932	134,8001
FP2^{eme}modification	0,869	0,2929	**137,0467**

D'après les résultats obtenus lors de l'adsorption de Diclofinac Sodique sur les Bio-adsorbants utilisés dans milieu neutre. Ces résultats montrent globalement que, la quantité de Diclofinac Sodique adsorber par les fibres d'agave americana (2eme modification), est égale à 137,0467 mg/g est la plus grande.

Tableau 14 : La quantité Diclofinac Sodique adsorbée par les bios-adsorbants et les rendements.

Bio-adsorbants	Qe (mg/g) PH=11	R%(PH=11)	Qe (mg/g) PH=7	R%(PH=7)
Noyaux d'abricot	157,2667	40,4624	134,8002	12,9129
Marc de café	29,2067	7,5145	76,3867	10,3103
Tiges de dattes	38,1933	9,8266	17,9733	7,7077
Coquilles de noix	40,4401	10,4046	17,9733	7,7077
Noix de coco	56,1667	14,4508	56,1667	9,4094
Luffa Cylindrique	107,8401	27,7457	130,3067	12,7127
Grignons d'olives	40,4401	9,8266	33,7001	8,4084
Fibres d'agave americana	137,0467	35,2601	132,5533	12,8128
FP (biologique)	121,3199	31,2139	123,5667	12,4124
FP1^{er}modification	141,5399	36,4162	134,8001	12,9129
FP2^{eme}modification	**161,7601**	**41,6185**	137,04667	13,0131

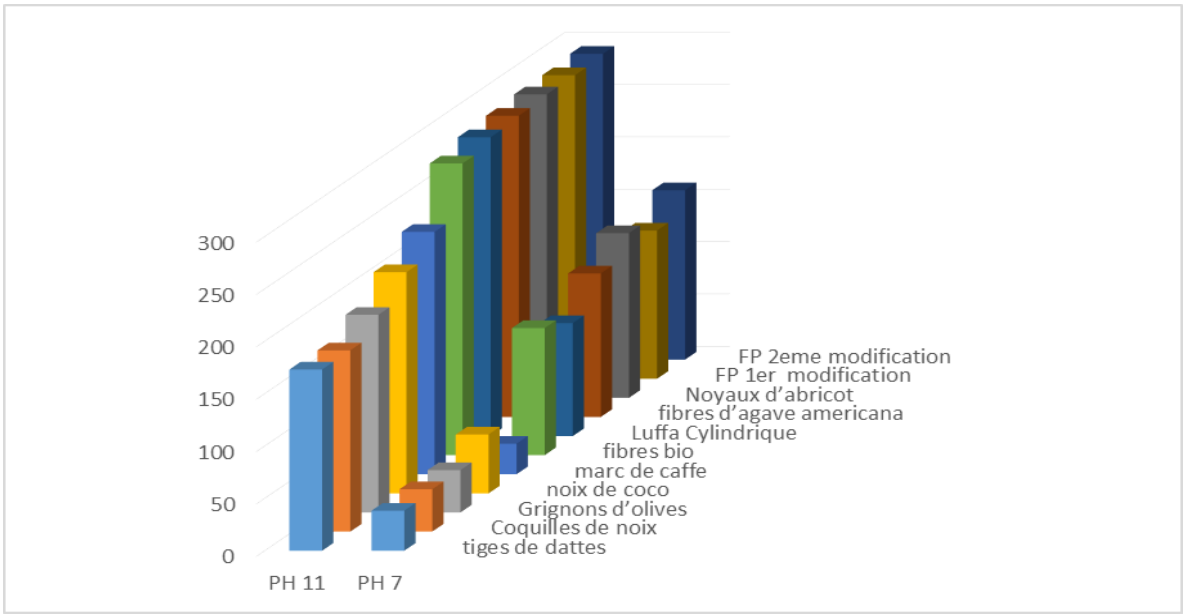


Figure 33: Histogramme représentant les quantités de Diclofinac Sodique adsorbée par les bio-adsorbants dans les deux solutions ayant différents PH.

Selon les graphes et le résultat obtenu en dépouillant les courbes d'adsorptions du colorant diclofinac sodique sur tous les Bio-adsorbants utilisés, nous a montré une meilleure adsorption, avec les fibres d'agave americana (2eme modification) dans milieu basique. Aussi, cette quantité adsorbée est égale à 161,76 mg/g est considérée la plus grande. Pour cela, nous allons choisir cette fibre comme substance de Bio-adsorbant meilleure pour le reste de notre caractérisation expérimentale.

3. 2. 2. 2. L'effet de concentration.

Pour évaluer et présenter l'effet des concentrations sur le bio absorbant qui a été choisi (fibres d'agave americana 2eme modification) dans milieu basique (PH=11).

La concentration du polluant est un paramètre très important dans l'adsorption. Pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption, des échantillons de 30 mg des fibres d'agave americana (2eme modification). Sont mis en contact avec des solutions aqueuses de 200 ml de volume, à différentes concentrations de diclofinac sodique. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

Condition opératoire :

Nous avons réduit la conductivité à 9 µS/s et maintenu le pH à 11 avec une agitation constante de 700 tr/min.

Notre protocole opératoire est récapitulé suivant l'ordre qui suive, de nos cinq expériences.

Expérience 1 : 25,2 mg de diclofinac sodique + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 2 : 50 mg de diclofinac sodique + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 3 : 75,3mg ds diclofinac sodique + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 4 : 100 mg de diclofinac sodique + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 5 : 120 mg de diclofinac sodique + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Tableau 15 : La quantité Diclofinac Sodique adsorbée par fibres d'agave americana 2eme modification.

solution	Do(C0)	Do(Ce)	Qe
C1	0,349	0,104807	45,3733
C2	0,644	0,60101	100,853
C3	0,701	0,30701	250,401
C4	0,747	0,34374	351,533
C5	0,803	0,44374	501,027

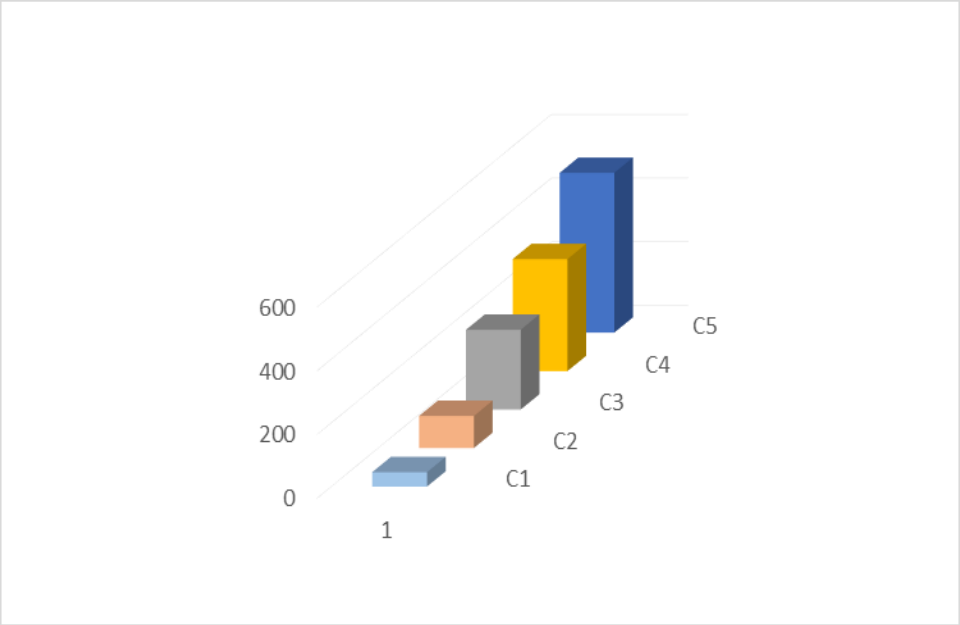


Figure 34 : Histogramme représentant la quantité de Diclofinac Sodique adsorbée par le bio-adsorbants en fonction de déférentes concentrations.

Selon les résultats nous constatons que la quantité adsorbée du diclofinac sodique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ce dernier dans la solution, jusqu'à ce qu'elle atteigne 501,027mg/g. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de diclofinac sodique adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

3. 2. 2. 3. La cinétique de l'adsorption.

L'étude de la cinétique de l'adsorption de bleu méthylène par le bio-adsorbant (fibres d'agave americana 2eme modification) est réalisée dans des erlenmeyers contenants des solutions aqueuses de bleu méthylène de 200 ml de volume.

Mis en contact avec des échantillons de 30 mg d'adsorbant, a un milieu base (PH =11), Les mélanges soumis à une agitation d'environ 700 tr/mn, Jusqu'au point de saturation de l'adsorbant. Les prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps, ces échantillons sont analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

Tableau 16 : Quantité de diclofinac sodique adsorbé en fonction du temps par fibres d'agave americana 2eme modification.

Temps	Do	Ce(mg/ml)	Qt (mg/g)
00	00	00	00
4	0,544	0,366656	107,84
8	0,525	0,35385	193,213333
12	0,534	0,359916	152,773333
16	0,527	0,355198	184,226667
20	0,519	0,349806	220,173333
24	0,506	0,341044	278,586667
28	0,502	0,338348	296,56
32	0,499	0,336326	310,04
34	0,486	0,327564	368,453333
44	0,484	0,326216	377,44
59	0,482	0,324868	386,426667
74	0,48	0,32352	395,413333
94	0,478	0,322172	404,4
114	0,476	0,320824	413,386667
144	0,475	0,32015	417,88
174	0,475	0,32015	417,88
219	0,473	0,318802	426,866667
264	0,472	0,318128	431,36

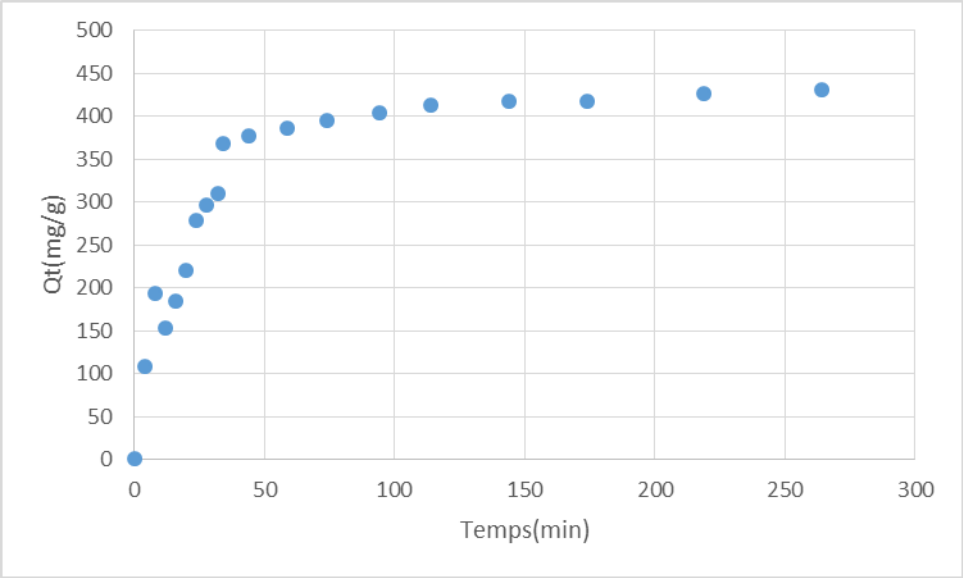


Figure 35 : Quantité de Diclofinac Sodique adsorber en fonction du temps par fibres d'agave americana 2eme modification.

D'après la figure nous pouvons constater que la capacité d'adsorption est stable durant le temps d'expérience (264 min). Cela signifie qu'il n'a pas un transfert de matière entre l'adsorbat et l'adsorbant.

On constate que la technique d'adsorption par bio adsorbants est adéquate pour le traitement des effluents industriels contaminés.

3. 2. 3. CyanoCobalamine.

Dans cette partie, nous avons étudié le phénomène d'adsorption de cyanocobalamine par plusieurs bio-adsorbants.

L'étude de l'adsorption de cyanocobalamine par tous les bio-adsorbants est réalisée dans des erlenmeyers contenants des solutions aqueuses en cyanocobalamine. Nous avons mis une masse de 600 mg de cyanocobalamine dans une fiole à trait de jauge, et la remplir jusqu'à 2000 ml avec de l'eau distillée.

Des mises en contact de la solution obtenue avec des échantillons de 30 mg d'adsorbant ont été réalisées dans deux milieux différents dont les PH sont 7 et 11. Les mélanges ont été soumis à une agitation d'environ 700 tr/mn, et ce, pendant 90 min. Les échantillons obtenus sont ensuite analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

Dans notre étude, nous avons réalisé onze expériences dans un ordre spécifique. Pour chaque expérience, nous avons suivi le protocole opératoire suivant :

Expérience 1 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de coquilles de noix.

Expérience 2 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de tiges de dattes.

Expérience 3 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de noyaux d'abricot.

Expérience 4 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de luffa cylindrique.

Expérience 5 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de marc de café.

Expérience 6 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de grignons d'olives.

Expérience 7 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de noix de coco.

Expérience 8 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de fibres d'agave americana.

Expérience 9 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de FP biologique.

Expérience 10 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de FP première modification.

Expérience 11 : Nous avons mélangé 200 ml de solution de polluant avec 30 mg de FP deuxième modification.

En suivant cette séquence, nous avons pu évaluer l'effet de chaque matériau (coquilles de noix, tiges de dattes, noyaux d'abricot, etc.) sur la réduction du polluant dans la solution. Ces expériences nous ont permis de recueillir des données pour notre analyse ultérieure.



Figure 36 : Solution aqueuse de cyanocobalamine.

3. 2. 3. 1. Calcul de la quantité adsorbée et le rendement.

Les tableaux ci-contre récapitulent les valeurs des différentes quantités absorbées par le colorant cyanocobalamine.

PH=7.

Tableau 17 : La quantité CyanoCobalamine adsorbée par les bios-adsorbants (PH=7).

Bio adsorbants	Do	Concentration (mg/ml)	Qe (mg/g)
Tiges de dattes	0,271	0,1547	34,2601
Marc de café	0,276	0,1576	15,2267
Coquilles de noix	0,271	0,1542	38,0667
Noix de coco	0,279	0,1593	3,8067
Luffa Cylindrique	0,262	0,1496	68,5201
Noyaux d'abricot	0,273	0,1559	26,6467
Grignons d'olives	0,269	0,1536	41,8733
Fibres d'agave americana	0,259	0,1479	79,9399
FP (biologique)	0,26	0,1485	76,1333
FP1^{er}modification	0,257	0,1467	87,5533
FP2^{eme}modification	0,255	0,1456	**95,1667**

D'après les résultats obtenus lors de l'adsorption de cyanocobalamine sur les Bio-adsorbants utilisés dans milieu neutre. Ces résultats montrent globalement que, la quantité de cyanocobalamine adsorber par les fibres d'agave americana (2eme modification), est égale à 95,17 mg/g est la plus grande.

PH=11.

Tableau 18 : La quantité CyanoCobalamine adsorbée par les bios-adsorbants (PH=11).

Bio adsorbants	Do	Concentration (mg/ml)	Qe (mg/g)
Tiges de dattes	0,264	0,1507	76,1333
Marc de café	0,277	0,1582	26,6467
Coquilles de noix	0,268	0,1531	60,9067
Noix de coco	0,279	0,1593	19,0333
Luffa Cylindrique	0,263	0,1502	79,9399
Noyaux d'abricot	0,274	0,1565	38,0666
Grignons d'olives	0,266	0,1519	68,5199
Fibres d'agave americana	0,26	0,1484	102,7801
FP (biologique)	0,265	0,1513	72,3266
FP1^{er}modification	0,258	0,1473	98,9733
FP2^{eme}modification	0,257	0,1467	**102,7801**

D'après les résultats obtenus lors de l'adsorption de cyanocobalamine sur les Bio-adsorbants utilisés dans milieu basique. Ces résultats montrent globalement que, la quantité de cyanocobalamine adsorber par les fibres d'agave americana (2eme modification), est égale à 102,78 mg/g est la plus grande.

Le tableau ci-contre récapitule les valeurs du rendement et les différentes quantités absorbées par le colorant cyanocobalamine.

Tableau 19 : La quantité CyanoCobalamine adsorbée par les bios-adsorbants et le rendement.

Bio adsorbants	Qe (mg/g) PH=11	R%	Qe (mg/g) PH=7	R%
Tiges de dattes	76,1333	7,0422	34,2599	3,2143
Marc de café	26,6467	3,5211	15,2267	1,4286
Noyaux d'abricot	38,0667	3,5211	26,6467	2,5001
Grignons d'olives	68,5201	6,3380	41,8733	3,9286
Luffa Cylindrique	79,9399	7,3944	68,5201	6,4286
Coquilles de noix	60,9067	5,6338	38,0667	3,5714
Noix de coco	19,0333	1,7606	3,8067	0,3571
Fibres d'agave americana	91,3599	8,4507	79,9399	7,501
FP (biologique)	72,3267	6,6901	76,1333	7,1429
FP1^{er}modification	98,9733	9,1549	87,5533	8,2143
FP2^{eme}modification	**102,7801**	**9,5070**	95,1667	8,9286

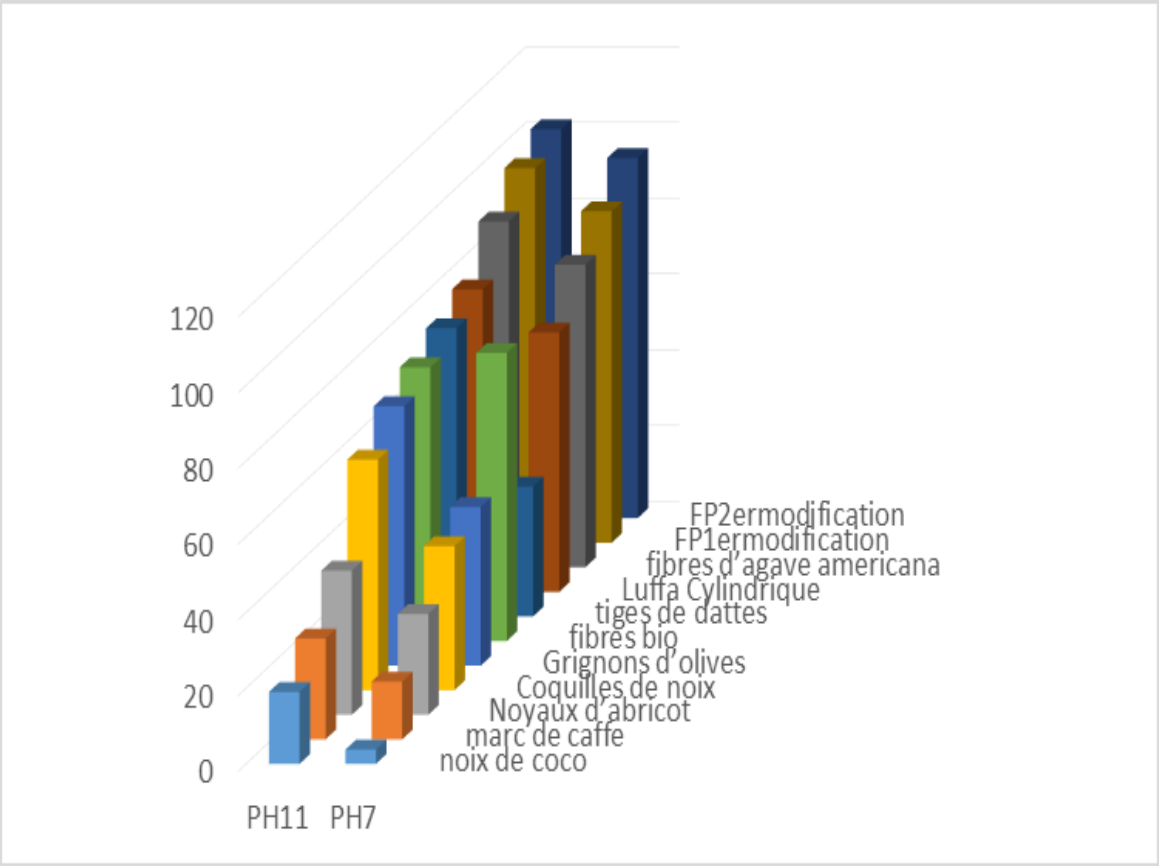


Figure 37 : Histogramme représentant la quantité de cyanocobalamine adsorbée par les bio-adsorbants dans deux PH.

Selon les graphes et le résultat obtenu en dépouillant les courbes d'adsorptions du colorant cyanocobalamine sur tous les Bio-adsorbants utilisés, nous a montré une meilleure adsorption, avec les fibres d'agave americana (2^{eme} modification) dans milieu basique. Aussi, cette quantité adsorbée est égale à 102,78 mg/g est considérée la plus grande. Pour cela, nous allons choisir cette fibre comme substance de Bio-adsorbant meilleure pour le reste de notre caractérisation expérimentale.



Figure 38 : L'adsorption de CCA sur les bio-adsorbants.

3. 2. 3. 2. L'effet de concentration de CyanoCobalamine.

Pour évaluer et présenter l'effet des concentrations sur le bio absorbant qui a été choisi (fibres d'agave americana 2eme modification) dans milieu basique.

La concentration du polluant est un paramètre très important dans l'adsorption. Pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption, des échantillons de 30 mg du Fibres de plante (2eme modification). Sont mis en contact avec des solutions aqueuses de 200 ml de volume, à différentes concentrations de cyanocobalamine. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

Condition opératoire :

Nous avons réduit la conductivité à 11 µS/s et maintenu le pH à 11 avec une agitation constante de 700 tr/min.

Notre protocole opératoire est récapitulé suivant l'ordre qui suive, de nos cinq expériences.

Expérience 1 :25,2 mg cyanocobalamine + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 2 :50 mg de cyanocobalamine + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 3 :87,5 mg de cyanocobalamine + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 4 :100 mg de cyanocobalamine + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 5 :120 mg de cyanocobalamine + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Tableau 20 : La quantité cyanocobalamine adsorbée par les bios-adsorbants de différente concentration.

Solution	Do(C0)	Do (Ce)	Qe(mg/g)
C1	0,349	0,1776	104,653
C2	0,644	0,3426	167,493
C3	0,723	0,5281	256,801
C4	0,802	0,6223	347,133
C5	0,873	0,6852	400,201

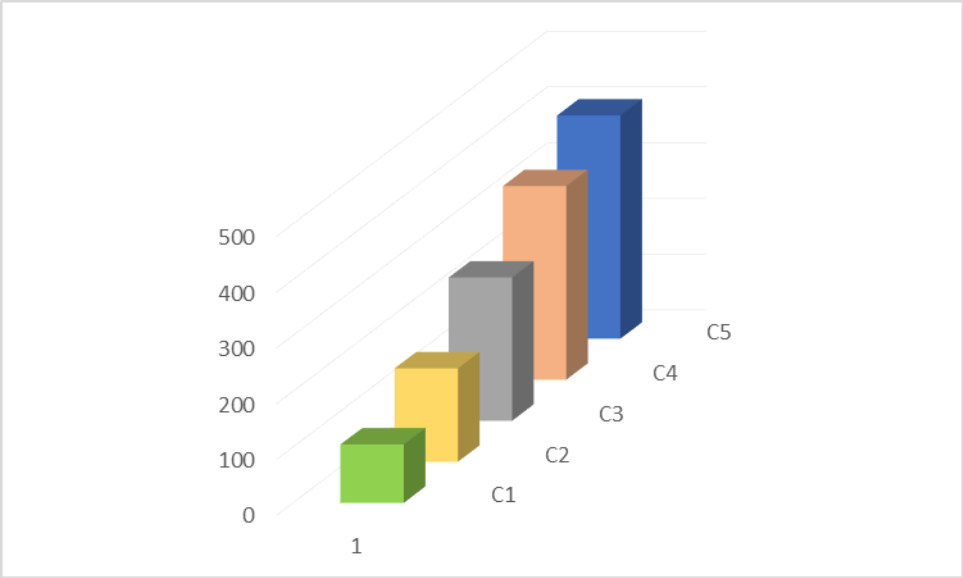


Figure 39: Histogramme représentant la quantité de cyanocobalamine adsorbée par le bio-adsorbants en fonction de déférentes concentrations.

Selon les résultats nous constatons que la quantité adsorbée du cyanocobalamine augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ce dernier dans la solution, jusqu'à ce qu'elle atteigne 400,2mg/g. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de cyanocobalamine adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

3. 2. 3. 3. La cinétique de l'adsorption.

L'étude de la cinétique de l'adsorption de Cyanocobalamine par le bio-adsorbant (fibres d'agave americana 2eme modification) est réalisée dans des erlenmeyers contenants des solutions aqueuses de Cyanocobalamine de 200 ml de volume.

Mis en contact avec des échantillons de 30 mg d'adsorbant, a un milieu base (PH =11), Le mélange soumis à une agitation d'environ 700 tr/mn, Jusqu'au point de saturation de l'adsorbant. Les prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps, ces échantillons sont analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

Tableau 21 : La quantité de Cyanocobalamine adsorbée par fibres d'agave americana 2eme modification en fonction de temps.

Temps	Do	Ce(mg/ml)	Qt(mg/g)
00	00	00	00
4	0,662	0,37801	15,2267
8	0,662	0,37801	15,2267
12	0,658	0,37572	30,4533
16	0,655	0,37401	41,8733
20	0,657	0,37515	34,2600
24	0,650	0,37115	60,9067
28	0,645	0,36829	79,9401
32	0,643	0,36715	87,5533
36	0,633	0,36144	125,6201
46	0,624	0,35630	159,8801
59	0,615	0,35117	194,1400
74	0,601	0,34317	247,4333
94	0,593	0,33860	277,8867
114	0,578	0,33004	334,9867
144	0,565	0,32262	384,4733
174	0,561	0,32033	399,7001
219	0,559	0,31919	407,3133
264	0,556	0,31748	418,7333

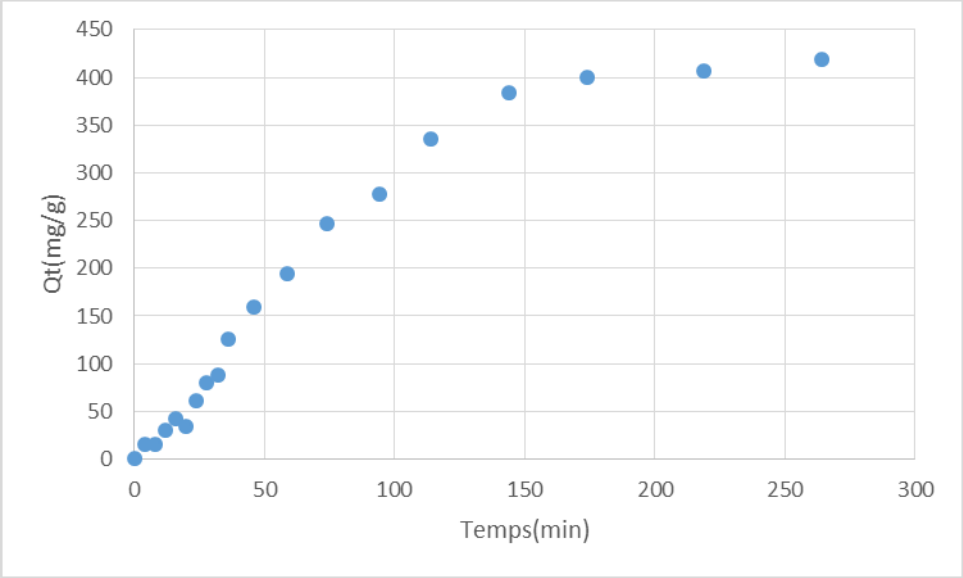


Figure 40 : Quantité de CCA adsorbée en fonction du temps par les fibres d'agave americana 2eme modification.

D'après la figure nous pouvons constater que la capacité d'adsorption est stable durant le temps d'expérience (264 min). Cela signifie qu'il n'a pas un transfert de matière entre l'adsorbat et l'adsorbant.

On constate que la technique d'adsorption par bio adsorbants est adéquate pour le traitement des effluents industriels contaminés.

La figure, représente la cinétique d'adsorption cyanocobalamine par fibre 2eme modification. La courbe obtenue présente une allure caractérisée par une forte adsorption durant les trente premières minutes de contact solution-adsorbant, qui va s'atténuer pour atteindre un état d'équilibre après environs 264 minutes de contact. Ce phénomène peut être expliqué en premier lieu, par l'existence de sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un état d'équilibre.

3. 2. 4. Mélange cyanocobalamine-diclofinac Sodique.

Dans cette partie, nous avons étudié le phénomène d'adsorption de cyanocobalamine-diclofinac sodique par plusieurs bio-adsorbants.

L'étude de l'adsorption de cyanocobalamine-diclofinac sodique par tous les bio-adsorbants est réalisée dans des erlenmeyers contenants des solutions aqueuses en cyanocobalamine-diclofinac sodique. Nous avons mis une masse de 600 mg de cyanocobalamine-diclofinac sodique dans une fiole à trait de jauge, et la remplir jusqu'à 2000 ml avec de l'eau distillée.

Des mises en contact de la solution obtenue avec des échantillons de 30 mg d'adsorbant ont été réalisées dans milieu basique. Les mélanges ont été soumis à une agitation d'environ 700 tr/mn, et ce, pendant 90 min. Les échantillons obtenus sont ensuite analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

Voici le récapitulatif de notre protocole expérimental, dans l'ordre des onze expériences :

Expérience 1 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg de Coquilles de noix.

Expérience 2 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg de tiges de dattes.

Expérience 3 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg noyaux d'abricot.

Expérience 4 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg de luffa Cylindrique.

Expérience 5 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg de marc de café.

Expérience 6 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg de Grignons d'olives.

Expérience 7 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg de noix de coco.

Expérience 8 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg de fibres d'agave americana.

Expérience 9 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg de FP biologique.

Expérience 10 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg de FP 1er modification.

Expérience 11 : 200 ml de solution de polluant + 30 mg de FP 2eme modification.

Tableau 22 : Les concentrations de mélange CCA-DS adsorbées par les bios-adsorbants.

Bio-Adsorbants	Do(DS)	Concentration(DS) (mg/ml)	Do(CCA)	Concentration(CCA) (mg/ml)
Tiges de dattes	0,504	0,1698	0,129	0,0742
Noyaux d'abricot	0,511	0,1722	0,123	0,0702
Coquilles de noix	0,497	0,1675	0,124	0,0708
Noix de coco	0,475	0,1601	0,121	0,0691
Luffa Cylindrique	0,489	0,1648	0,124	0,0708
Grignons d'olives	0,473	0,1594	0,121	0,0685
Marc de café	0,519	0,1749	0,129	0,0736
Fibres d'agave americana	0,477	0,1607	0,121	0,0685
FP (biologique)	0,491	0,1655	0,119	0,0679
FP1^{er}modification	0,478	0,1611	0,119	0,0679
FP2^{eme}modification	0,456	0,1537	0,118	0,0674

Tableau 23 : La quantité de mélange CCA- DS adsorbée par les bios-adsorbants et les rendements.

Bio-adsorbants	Qe (DS) (mg/g)	R%(DS)	Qe(CCA) (mg/g)	R%(CCA)
Tiges de dattes	42,6866	3,6328	7,6133	1,5151
Noyaux d'abricot	26,9599	2,2944	34,2599	6,8181
Marc de café	8,9866	0,7648	11,4199	2,2727
Grignons d'olives	112,3333	9,5602	45,6801	9,0909
Coquilles de noix	58,4133	4,9713	30,4533	6,0606
Noix de coco	80,8799	9,1778	41,8733	8,3333
Luffa Cylindrique	76,3866	6,5009	30,4533	6,0606
fibres d'agave americana	103,3466	8,7954	45,6799	9,0909
FP (biologique)	71,8933	6,1185	49,4867	9,8485
FP1^{er} modification	101,1	8,6042	49,4867	9,8485
FP2^{eme} modification	**150,5267**	**12,8107**	**53,2933**	**10,60606**

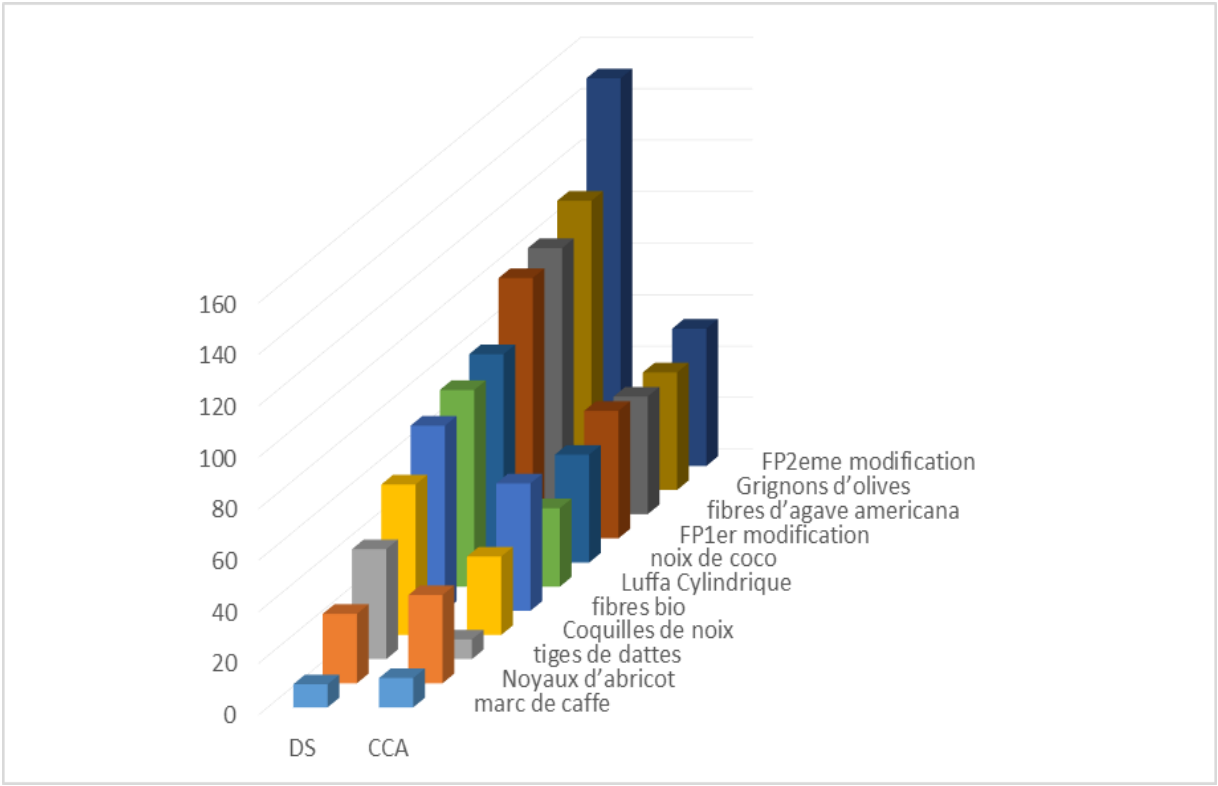


Figure 41 : Histogramme représentant la quantité de DS-CCA adsorbée par les bio-adsorbants.

D'après les graphes et le résultat obtenu en dépouillant les courbes d'adsorptions du colorant cyanocobalamine-diclofinac sur tous les Bio-adsorbants utilisés, nous a montré une meilleure adsorption, avec les fibres d'agave americana (2eme modification) dans milieu basique. Aussi, cette quantité adsorbée est égale à 150,53 mg/g (DS) et 53,29 mg/g (CCA) est considérée la plus grande. Pour cela, nous allons choisir cette fibre comme substance de Bio-adsorbant meilleure pour le reste de notre caractérisation expérimentale.

3. 2. 4. 1. L'effet de concentration de CyanoCobalamine-diclofinac Sodique.

Pour évaluer et présenter l'effet des concentrations sur le bio absorbant qui a été choisi (fibres d'agave americana 2eme modification) dans milieu basique.

La concentration du mélange des polluants est un paramètre très important dans l'adsorption. Pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption, des échantillons de 30 mg des fibres d'agave americana (2eme modification). Sont mis en contact avec des solutions aqueuses de 200 ml de volume, à différentes concentrations de cyanocobalamine-diclofinac sodique. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

Condition opératoire.

Nous avons réduit la conductivité à 11 et 10 µS/s et maintenu le pH à 11 avec une agitation constante de 700 tr/min pendent 90 min.

Notre protocole opératoire est récapitulé suivant l'ordre qui suive, de nos cinq expériences.

Expérience 1 :15 mg CyanoCobalamine +40 mg Diclofinac Sodique + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 2 :25 mg de CyanoCobalamine +50 mg Diclofinac Sodique + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 3 :35 mg de CyanoCobalamine + 75 mg Diclofinac Sodique + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 4 : 45mg de CyanoCobalamine +90 mg Diclofinac Sodique + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Expérience 5 : 50 mg de CyanoCobalamine +100mg Diclofinac Sodique + 200 ml l'eau distillé + 30 mg de FP 2ememodification.

Tableau 24 : Concentration de mélange CCA-DS et La quantité de mélange CCA-DS adsorbée par FB 2eme modification.

Solution	Do(C0) DS	Do(C0) CCA	DO(Ce) DS	Do(Ce) CCA	Qe(mg/g)DS	Qe (mg/g)CCA
C1	0,288	0,059	0,0842	0,03026	85,373	22,84
C2	0,432	0,108	0,1291	0,05539	110,087	41,87
C3	0,542	0,131	0,1658	0,05996	132,333	98,97
C4	0,633	0,159	0,1954	0,06966	159,073	140,85
C5	0,731	0,213	0,2197	0,09649	177,487	167,49

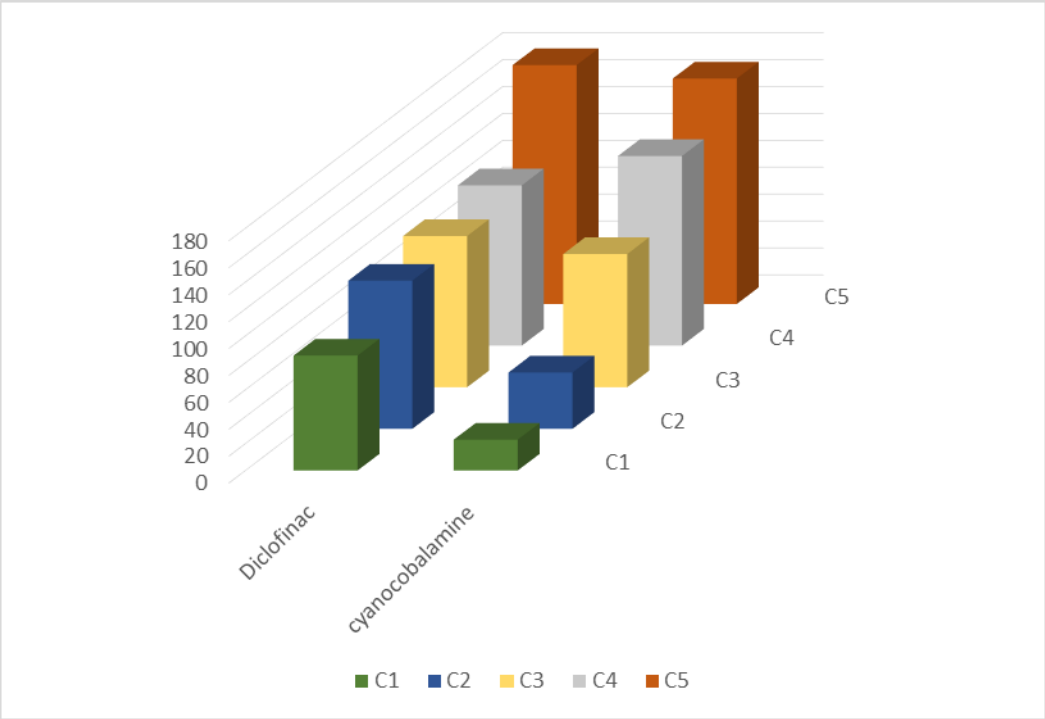


Figure 42: Histogramme représentant la quantité de CCA-DS Adsorbée par le bio-adsorbants en fonction de déférentes concentrations.

La relation entre la quantité adsorbée et la concentration initiale d'une substance dépend du système spécifique d'adsorption. En général, il existe une tendance à ce que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Cela est dû au fait qu'une plus grande concentration initiale signifie qu'il y a plus de molécules de la substance à adsorber, ce qui augmente les chances d'interactions avec les sites d'adsorption disponibles. Selon les résultats nous constatons que la quantité adsorbée du cyanocobalamine jusqu'à ce qu'elle atteigne 167,49 mg/g.et du diclofinac sodique 177,487 mg/g.

3. 2. 4. 2. La cinétique de l'adsorption.

L'étude de la cinétique de l'adsorption de Mélange CyanoCobalamine Diclofinac Sodique par le bio-adsorbant (FB 2eme modification) a deux température est réalisée dans des erlenmeyers contenants des solutions aqueuses de Mélange CyanoCobalamine Diclofinac Sodique de 200 ml de volume.

Mis en contact avec des échantillons de 30 mg d'adsorbant, a un milieu base (PH =11) avec deux température sont (t=25 C^{o} et t=37 C$^{o)}$, Les mélanges soumis à une agitation d'environ 700 tr/mn, Jusqu'au point de saturation de l'adsorbant. Les prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps, ces échantillons sont analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

Tableau 25 : La quantité de CCA- DS adsorbée par FB 2eme modification en fonction de temps à la température de 25 C^{o}.

Temps	DO (DS)	Qe (DS)	DO (CCA)	Qe (CCA)
00	00	00	00	00
4	0,855	26,9101	0,521	15,2267
8	0,851	44,9333	0,519	30,4533
12	0,847	62,9067	0,518	38,0667
16	0,843	80,8801	0,517	45,6801
20	0,84	94,3601	0,515	60,9067
24	0,837	107,8402	0,514	68,5199
28	0,832	130,3067	0,512	83,7467
32	0,829	143,7867	0,511	91,3601
36	0,821	179,7333	0,509	106,5867
46	0,819	188,7199	0,506	129,4267
56	0,815	206,6933	0,498	190,3333
71	0,809	233,6533	0,495	213,1733
86	0,805	251,6267	0,492	236,0133
106	0,799	278,5867	0,489	258,8533
126	0,795	296,5601	0,484	296,9201
156	0,789	323,5199	0,481	319,7601
186	0,784	345,9867	0,479	334,9866
231	0,779	368,4533	0,476	357,8266
276	0,774	390,9201	0,474	373,0533
321	0,772	399,9067	0,473	380,6667

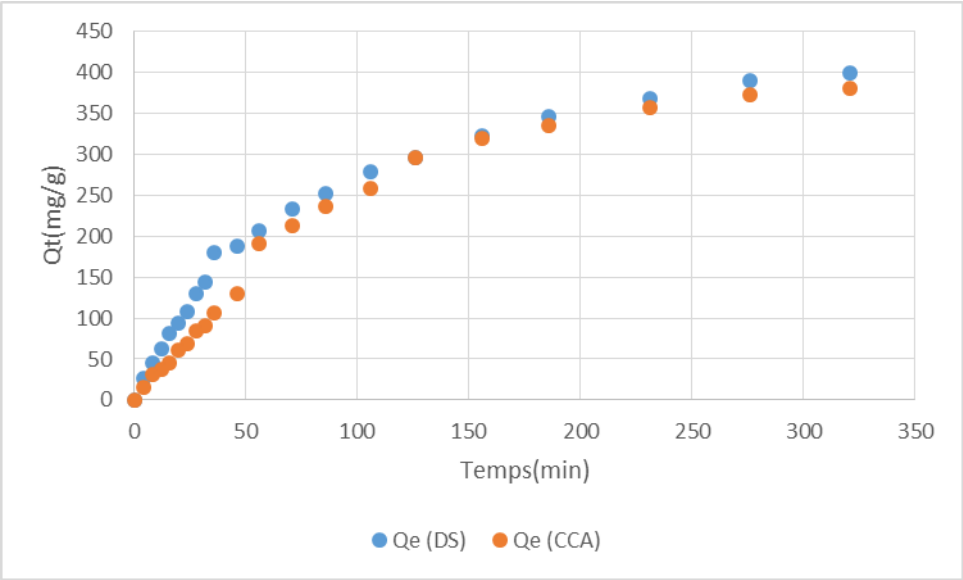


Figure 43 : Quantités de CCA-DS adsorbée en fonction du temps par FB 2eme modification à la température de 25C^{o}.

A T=37C^{o} :

Tableau 26 : La quantité de CCA-DS adsorbée par FB 2eme modification en fonction de temps.

Temps(min)	DO (DS)	Qe(mg/g)DS	DO (CCA)	Qe(mg/g)CCA
00	00	00	00	00
04	0,856	76,3866	0,37	38,0667
08	0,849	107,8401	0,369	45,6801
12	0,842	139,2933	0,365	76,1333
16	0,839	152,7733	0,361	106,5866
20	0,834	175,2399	0,359	121,8133
24	0,831	188,7201	0,357	137,0401
28	0,829	197,7067	0,354	159,8799
32	0,825	215,6801	0,351	182,7201
36	0,821	233,6533	0,349	197,9467
44	0,817	251,6267	0,347	213,1733
59	0,815	260,6133	0,343	243,6267
74	0,811	278,5867	0,339	274,0801
94	0,808	292,0667	0,334	312,1467
114	0,802	319,0266	0,331	334,9867
144	0,798	337	0,329	350,2133
174	0,795	350,4801	0,325	380,6667
219	0,792	363,9599	0,323	395,8933
264	0,784	399,9067	0,321	418,7333
309	0,779	422,3733	0,319	426,3467

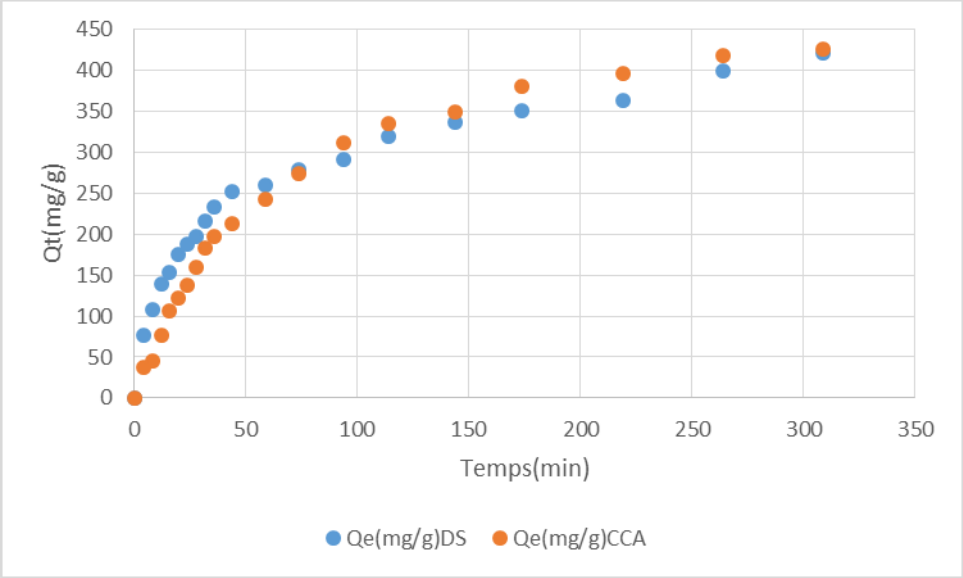


Figure 44 : Quantité de CCADS adsorber en fonction du temps par FB 2eme modification a t=37C°.

Il semble que d'après les graphes et les résultats obtenus lors du dépouillement des courbes d'adsorption du colorant cyanocobalamine-diclofenac sur le bio-adsorbant utilisé, il y ait une augmentation de l'adsorption avec la température. Cela signifie que lorsque la température augmente, la quantité de colorant adsorbé par le bio-adsorbant également augmente.

Cette observation peut être expliquée par plusieurs facteurs. L'augmentation de la température peut favoriser l'agitation thermique des molécules de colorant et du bio-adsorbant, ce qui augmente les chances de collisions entre eux et favorise ainsi l'adsorption. De plus, l'augmentation de la température peut également augmenter la solubilité du colorant dans la solution, ce qui conduit à une concentration plus élevée de colorant disponible pour l'adsorption.

3. 3. PH point du zéro :

Le pH du point zéro a été déterminé comme suit :

1-30 mg de bio-adsorbant (fibres d'agave americana 2^{em}e modification) a été placé dans 21 béchers (200 ml) Les bouteilles étaient disposés en trois groupes, chaque groupe comprend sept bouteilles.

2-Le mélange de solutions de base, d'acide et d'eau dans les sept flacons de chaque groupe est indiqué dans Tableau.

3-les suspensions ont été automatiquement agitées pendant une heure, et le pH a été déterminé comme phi.

4-Ensuite, un millilitre de (0,1, 1, 2) mol/L de chlorate de potassium (KCl) a été ajouté à chacun des trois groupes respectivement, pour obtenir trois forces ioniques, Les bouteilles ont été secouées à nouveau pendant 30 minutes.

5-Les valeurs de pH ont été mesurées à nouveau comme phf et Δ a été calculé comme suit Δ = PH_i– PH_f.

Tableau 27 : Détermination de la solution aqueuse.

Bouteilles	Volume de 0,1N de HCl (diluée)	Volume de 0,1N de NaOH
1	5	0
2	4	0
3	3	0
4	2	0
5	0	0
6	0	3
7	0	5

3. 3. 1 Résultat :

Tableau 28 : Détermination de PH (2M KCL).

Bouteilles	PHi	PHf	Δ PH
1	3,78	5,71	1,93
2	5,33	8,14	2,81
3	6,39	8,78	2,39
4	7,44	9,06	1,62
5	10,97	11,18	0,21
6	11,35	11,73	0,38
7	12,96	12,52	-0,44

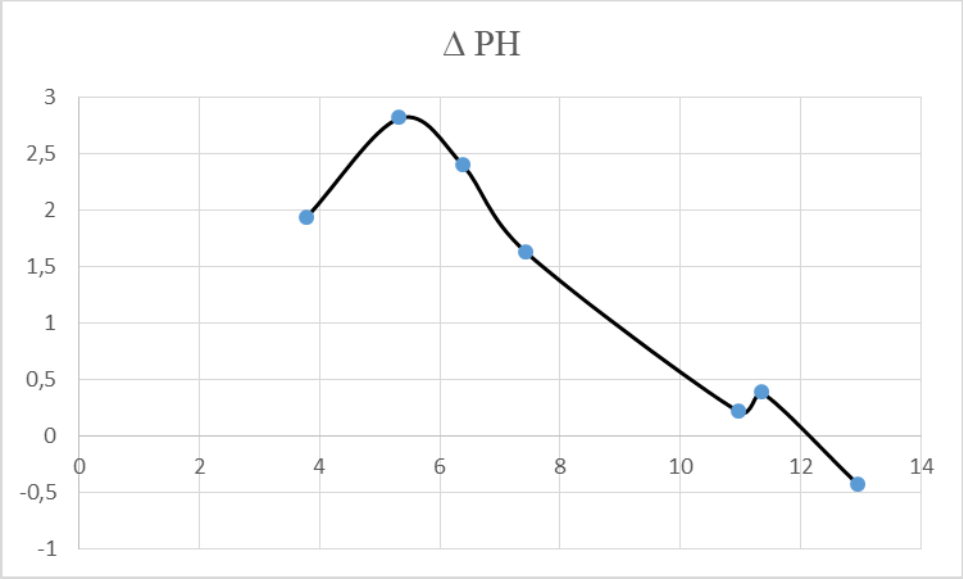


Figure 45 : Diagramme de Δ PH en fonction de PHi pour 2M KCl .

Tableau 29 : Détermination de PH (1M KCL).

Bouteilles	Phi	PHf	Δ PH
1	4,25	6,33	2,08
2	4,98	7,65	2,67
3	6,36	8,23	1,87
4	7,14	8,01	0,87
5	7,77	8.04	0,27
6	11,91	11,91	00
7	12,69	12,65	-0,04

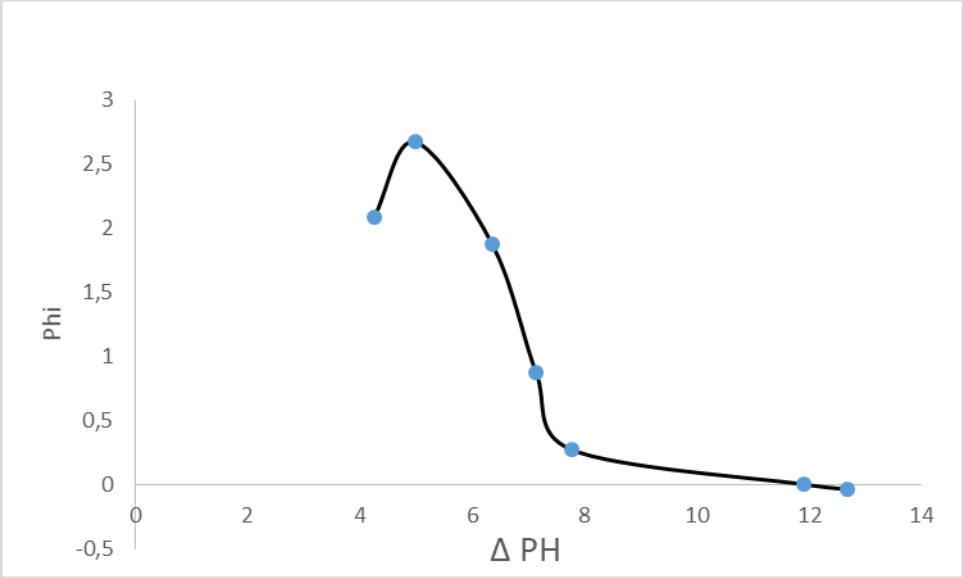


Figure 46 : Diagramme de Δ pH en fonction de PHi pour 1M KCl.

Tableau 30 : Détermination de PH (0,1M KCL).

Bouteilles	Ph_i	PH_f	Δ PH
1	5,25	7,51	2,26
2	5,74	8,65	2,91
3	6,71	9,13	2,42
4	7,31	9,22	1,91
5	8,03	9.74	1,71
6	10,45	10,28	-0,17
7	12,11	11,02	-1,09

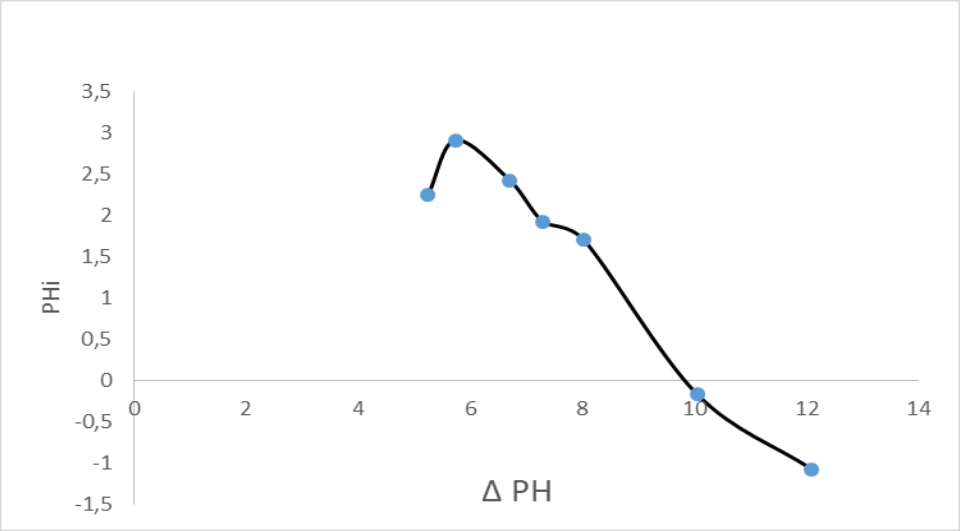


Figure 47 : Diagramme de Δ pH en fonction de PHi pour 0,1M KCl.

D'après les graphes et le résultat obtenu le point de zéro de pH, également connu sous le nom de point isoélectrique, est une propriété importante des substances chimiques et biologiques. Il se réfère au pH auquel une molécule ou une solution est électriquement neutre, c'est-à-dire qu'elle a une charge nette égale à zéro. Lorsque le pH est égal au point de zéro de pH, la concentration des charges positives et négatives dans la molécule ou la solution est équilibrée.

Le point de zéro de pH est le pH auquel une molécule ou une solution est électriquement neutre, avec une charge nette égale zéro. Il est particulièrement important dans le contexte des bio-adsorbants, ou il affecter leur charge et leur solubilité, ainsi que leur comportement chimique et physique.

Le point zéro de pH est une référence utilisée dans l'échelle de PH pour représenter le point neutre ou la concentration en ion H+ est égale à celle en ions OH¬. Cependant, il n'a pas de signification physique réelle et n'existe pas en tant que valeur concrète.

3. 4. Analyse de spectroscopie Infra Rouge.

L'analyse par **IRTF** est utilisée pour avoir des informations de divers groupes fonctionnels dans les matériaux. Le spectre infrarouge est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers d'un échantillon, ce qui conduit à des absorptions infrarouge à des fréquences caractéristique qui peuvent être liées à des groupements chimique. Le traitement du signal obtenu conduit à obtenir les bandes ou pics d'absorption qui correspondant aux radiations absorbées. Sur le spectre d'absorption ainsi obtenu, on peut identifier des bandes qui caractérisent les modes de vibration de groupes d'atomes et de groupements fonctionnels remarquables, présents dans un matériau. L'analyse de ces caractérisations indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

Les spectres d'analyse par infrarouges des différents bio-adsorbants sont représentés sur les figures ci-dessous. Les bandes les plus intenses sont reportées dans les tableaux

- **Luffa cylindrique :**

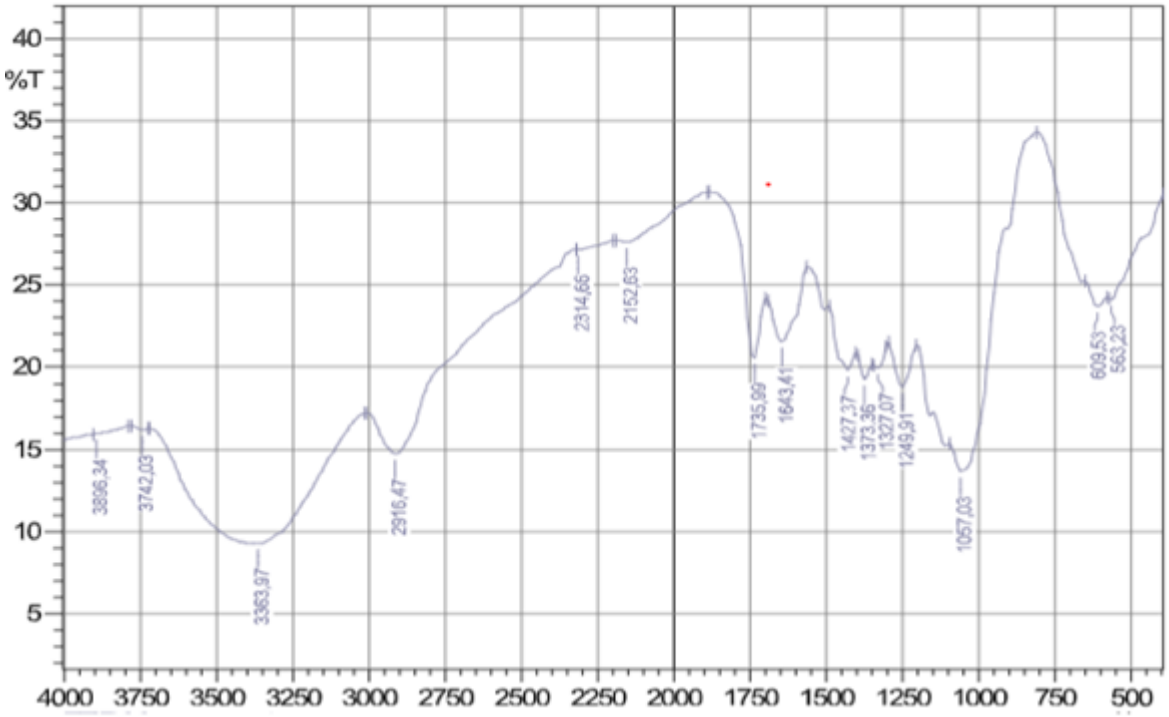


Figure 48 : spectre IR de coquilles de luffa cylindrique.

Tableau 31 : Identification du spectre infrarouge du luffa cylindrique.

Nombre d'onde (cm^{-1})		Liaisons	L'intensité	Attribution
Dans ce travail	**Dane Le bibliographie**			
3363,97	3400-3200	O-H	Fort	Elongation (alcool)
2916 ,47	3300-2500	O-H	Fort	Associé élongation (acides carboxylique)
1735,99	1730-1750 1720-1770	C=O	Fort	Elongation (ester, anhydrides)
1643,43	1640-1690	=N-H	Moyenne	Elongation (Composes insaturés de l'azote)
1249,91	1180-1280	C-C	Moyenne à faible	Elongation (alcanes)
1057,03	1300-1050 1300-900 1400-1000	C-O C-O C-F	Fort	Elongation (ester) Elongation (anhydride) Elongation (halogènes)
609,53	860-800	=C-Cl	Fort	Elongation (halogènes)

Le spectre IR de luffa cylindrique représente une large bonde située entre 3500 et 3300 cm^{-1} (3363,97 cm^{-1}) relation aux groupements hydroxyle, ainsi qu'une bonde faible à 2916 propre à la vibration d'élongation du CH_2, la bonde située à 1057 cm^{-1} caractéristique des unités glycoside (éther).

➢ **Coquilles de noix :**

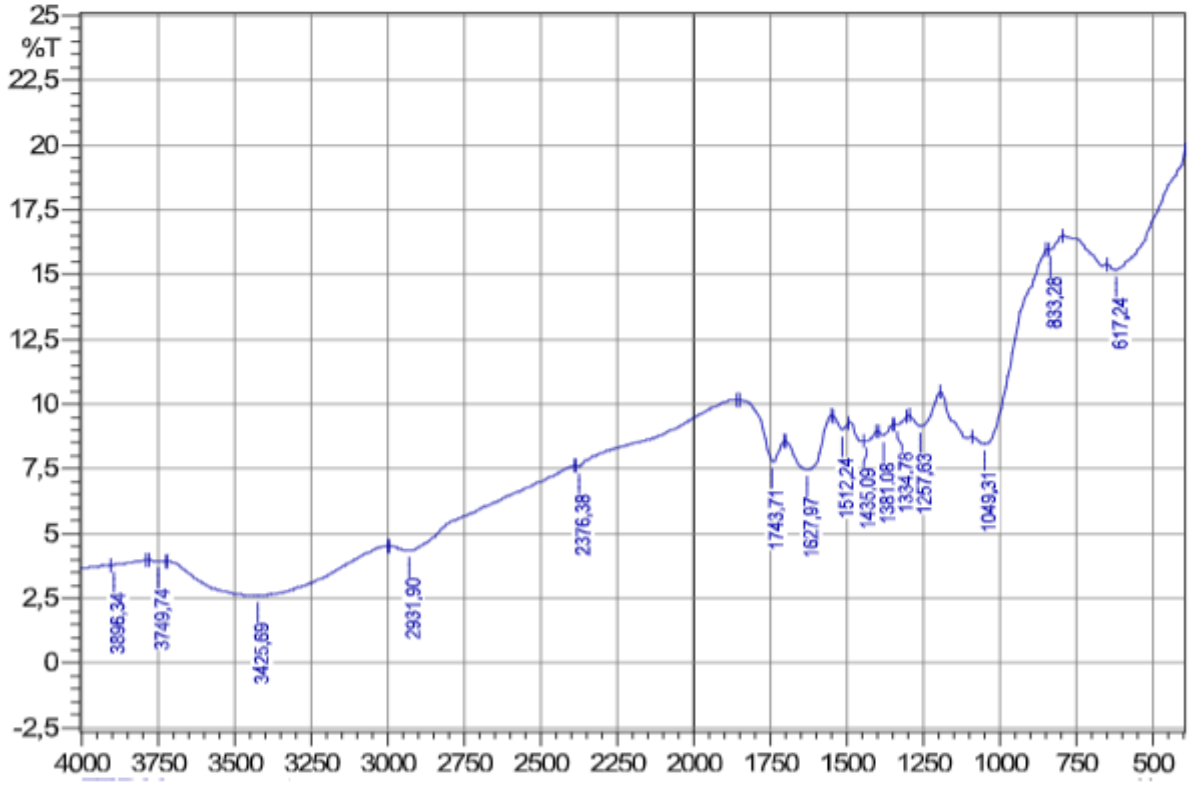


Figure 49 : spectre IR de coquilles des noix.

Tableau 32 : Identification du spectre infrarouge des coquilles des noix.

Nombre d'onde (cm^{-1})		Liaisons	L'intensité	Attribution
Dans ce travail	**Dane Le bibliographie**			
3425,69	3400-3200	O-H	Fort	Elongation (alcool)
1743,71	1730-1750 1720-1770	C=O	Fort	Elongation (ester, anhydrides)
1627,97	1640-1510 1650-1600	C=O O-NO_2	Fort	Elongation (cétones) Elongation (composes insaturés de l'azote)
1435,09	1470-1430	CH_3	Moyenne	Déformation dans le plan asymétrique (alcanes)
1267,63	1180-1280	C-C	Moyenne à faible	Elongation (alcanes)
1049,31	1300-1050 1300-900 1400-1000	C-O C-O C-F	Fort	Elongation (ester) Elongation (anhydride) Elongation (halogènes)
617,24	800-600	C-Cl	Fort	Elongation (halogènes)

Le spectre IR de coquilles des noix représente une large bonde située entre 3500 et 3300 cm^{-1} (3425,69 cm^{-1}) relation aux groupements hydroxyle, ainsi qu'une bonde faible à 2931,90 cm^{-1} propre à la vibration d'élongation du CH_2, la bonde située à 1049, 31cm^{-1} caractéristique des unités glycoside (éther).

➢ **Marc de café :**

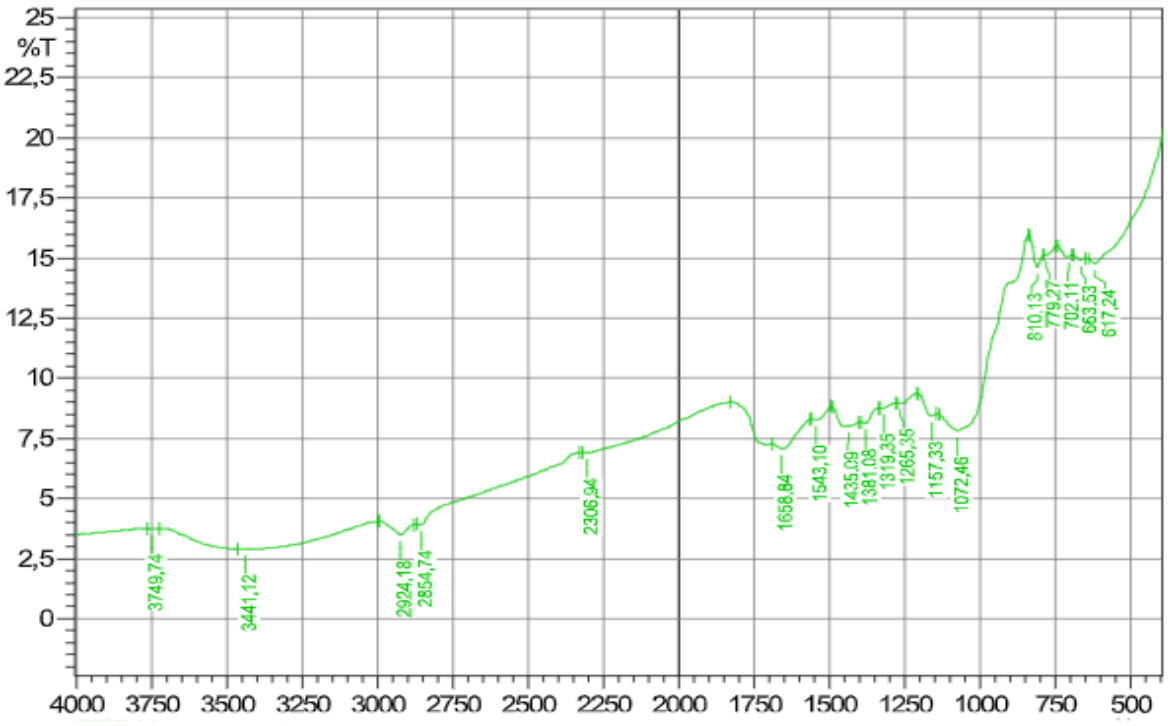


Figure 50 : spectre IR marc de café.

Tableau 33 : Identification du spectre infrarouge de marc de café.

Nombre d'onde (cm^{-1})		Liaisons	L'intensité	Attribution
Dans ce travail	**Dane Le bibliographie**			
3441,12	3500-3100	N-H	Moyenne	Elongation (amides, amines)
2924,18	3200-2500	O-H	Fort	Associé élongation (acides carboxylique)
1658,84	1690-1640	C=N	Variable	Elongation (composes insaturés de l'azote)
1435,09	1470-1430	CH_3	Moyenne	Déformation dans le plan asymétrique (alcanes)
1072,46	1300-1050 1300-900 1400-1000	C-O C-O C-F	Fort	Elongation (ester) Elongation (anhydride) Elongation (halogènes)
810,13	860-800	=C-H	Fort	Déformation hors du plan (aromatique)

Le spectre IR de marre da café représente une large bonde située entre 3500 et 3300 cm^{-1} (3441,12 cm^{-1}) relation aux groupements hydroxyle, ainsi qu'une bonde faible a 2924,18 cm^{-1} propre à la vibration d'élongation du CH_2, la bonde située à 1072 46 cm^{-1} caractéristique des unités glycoside (éther) .

- **La tige de datte :**

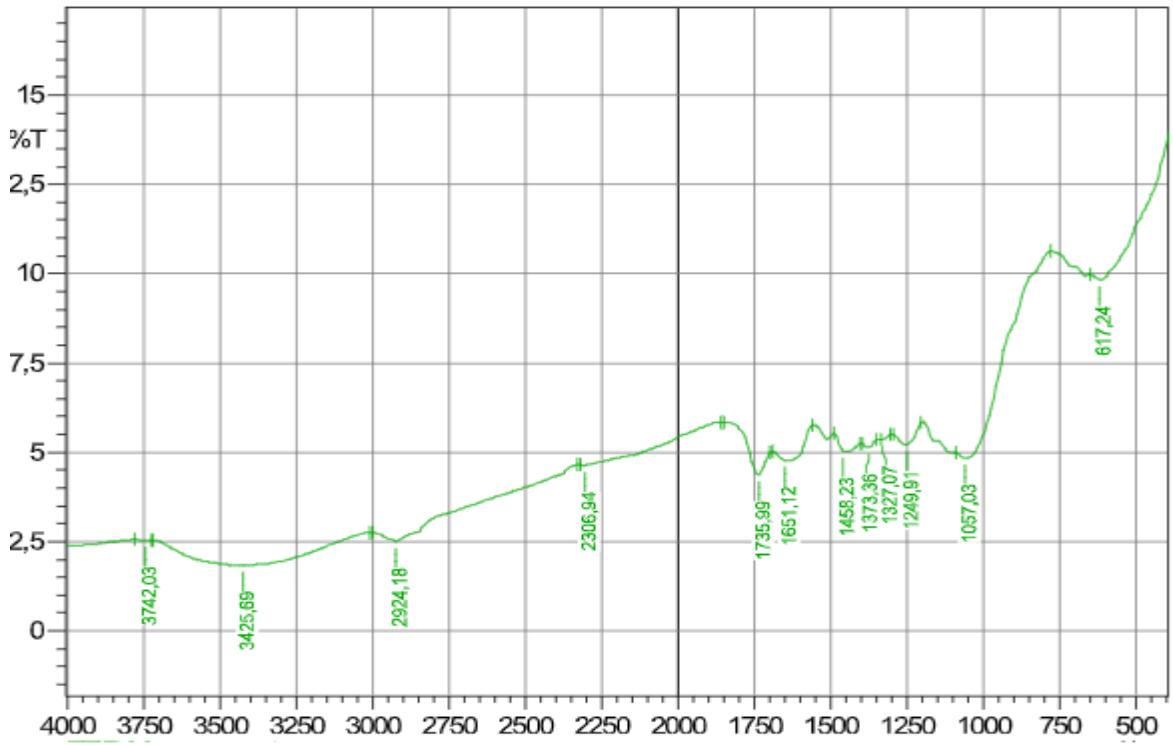


Figure 51 : Spectre IR de tige de datte.

Tableau 34 : Identification du spectre infrarouge de tige de datte.

Nombre d'onde (cm^{-1})		Liaisons	L'intensité	Attribution
Dans ce travail	**Dane Le bibliographie**			
3445,59	3500-3100	N-H	Moyenne	Elongation (amides, amines)
2924,18	3200-2500	O-H	Fort	Associé élongation (acides carboxylique)
1735,99	2000-1660	C-H	Faible	Harmariques de déformation (aromatique)
1651,12	1690-1640	C=N	Fort	Elongation (composes insaturé de l'azote)
1458,23	1470-1430 1485-1445	CH_2	Moyenne	Déformation dans le plan (asymétrique et cisaillement)
1057,03	1300-1050 1300-900 1400-1000	C-O C-O C-F	Fort	Elongation (ester) Elongation (anhydride) Elongation (halogènes)
617,27	800-600	C-Cl	Fort	Elongation (halogènes)

Le spectre IR de tige de datte représente une large bonde située entre 3500 et 3300 cm^{-1} (3445,59 cm^{-1}) relation aux groupements hydroxyle, ainsi qu'une bonde faible a 2924,18 propre à la vibration d'élongation du CH_2, la bonde située à 1057,03 cm^{-1} caractéristique de l'unité glycoside (éther).

➢ **Noix de coco :**

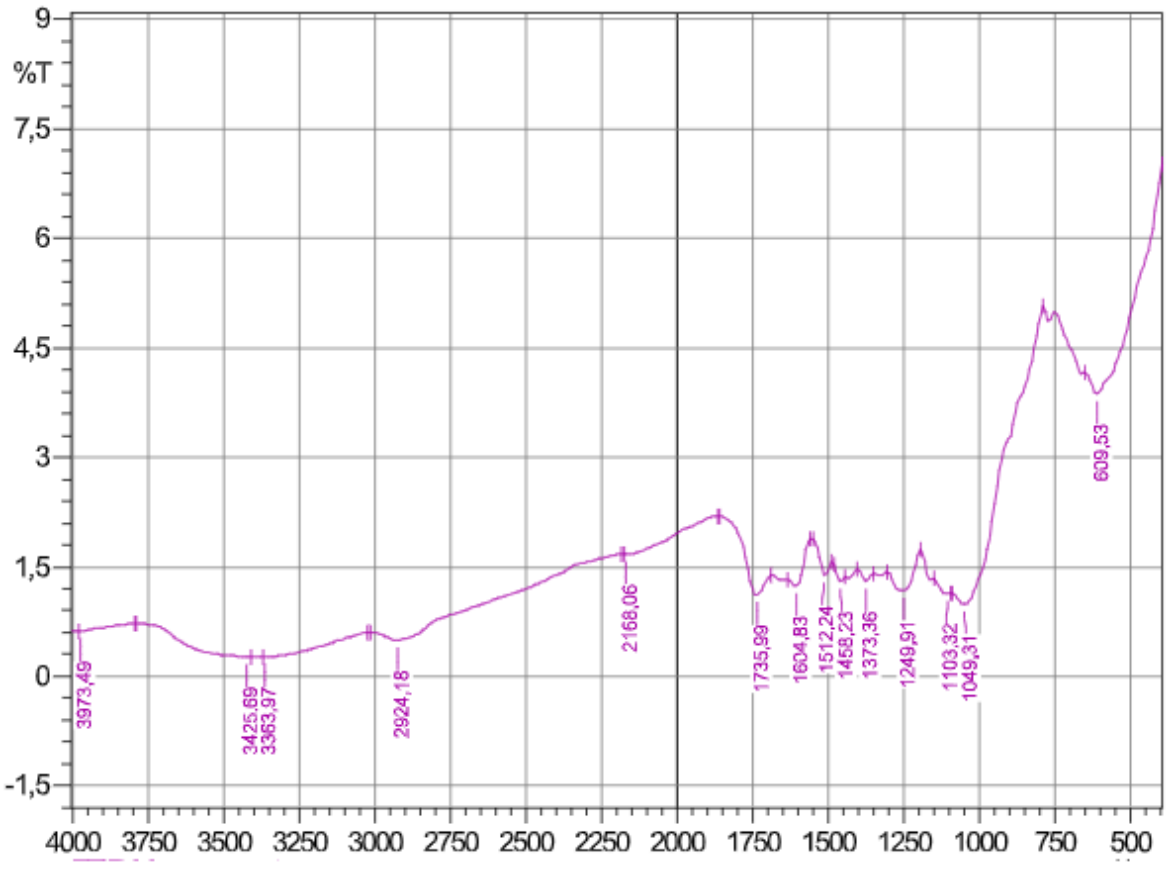


Figure 52 : Spectre IR de noix de coco.

Tableau 35 : Identification du spectre infrarouge des noix de coco.

Nombre d'onde (cm^{-1})		Liaisons	L'intensité	Attribution
Dans ce travail	**Dane Le bibliographie**			
3425,69	3500-3100	N-H	Moyenne	Elongation (amides, amines)
2924,18	3200-2500	O-H	Fort	Associé élongation (acides carboxylique)
1735,99	2000-1660	C-H	Faible	Harmariques de déformation (aromatique)
1249 ,91	1250-1000	C-O	Faible	Elongation (éthers)
1049,31	1300-1050 1300-900 1400-1000	C-O C-O C-F	Fort	Elongation (ester) Elongation (anhydride) Elongation (halogènes)
609,53	800-600	C-Cl	Fort	Elongation (halogènes)

Le spectre IR de coquille de noix de coco représente une large bonde située entre 3500 et 3300 cm^{-1} (3425,69 cm^{-1}) relation aux groupements hydroxyle, ainsi qu'une bonde faible a 2924,18 propres à la vibration d'élongation du CH2, la bonde située à 1049,31 cm-1 caractéristique de l'unité glycoside (éther).

- **Grignons d'olive :**

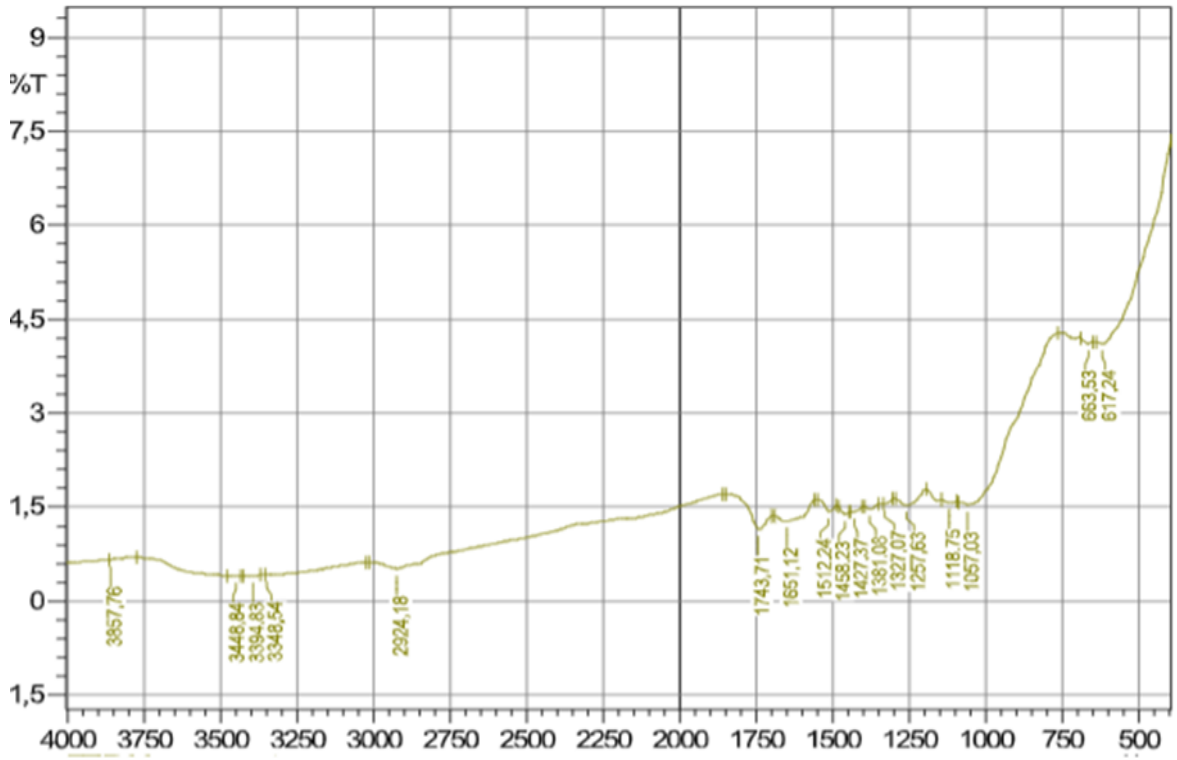


Figure 53 : Spectre IR de grignons d'olive.

Tableau 36 : Identification du spectre infrarouge d'olive.

Nombre d'onde (cm^{-1})		Liaisons	L'intensité	Attribution
Dans ce travail	**Dane Le bibliographie**			
3448,84	3500-3100	N-H	Moyenne	Elongation (amides, amines)
2924,18	3200-2500	O-H	Fort	Associé élongation (acides carboxylique)
1743,71	2000-1660	C-H	Faible	Harmariques de déformation (aromatique)
1651,12	1690-1640	C=N	Fort	Elongation (composes insaturé de l'azote)
1458,23	1470-1430 1485-1445	CH_2	Moyenne	Déformation dans le plan (asymétrique et cisaillement)
1057,03	1300-1050 1300-900 1400-1000	C-O C-O C-F	Fort	Elongation (ester) Elongation (anhydride) Elongation (halogènes)
617,27	800-600	C-Cl	Fort	Elongation (halogènes)

Le spectre IR de grignons d'olive représente une large bonde située entre 3500 et 3300 cm^{-1} (3448,84 cm^{-1}) relation aux groupements hydroxyle, ainsi qu'une bonde faible a 2924,18 cm^{-1} propre à la vibration d'élongation du CH_2, la bonde située à 1057 03 cm^{-1} caractéristique de l'unité glycoside (éther).

- **Noyaux d'abricot :**

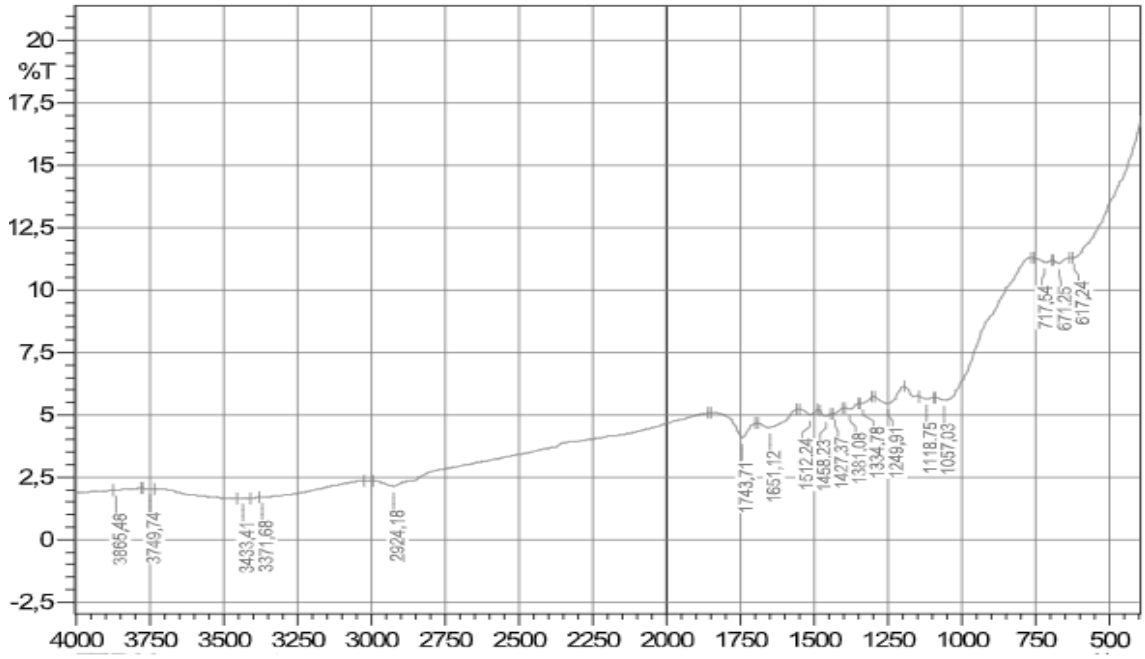


Figure 54 : Spectre IR de noyaux d'abricot.

Tableau 37 : Identification du spectre infrarouge de noyaux d'abricot.

Nombre d'onde (cm^{-1})		Liaisons	L'intensité	Attribution
Dans ce travail	Dane Le bibliographie			
3433,41	3500-3100	N-H	Moyenne	Elongation (amides, amines)
2924,18	3200-2500	O-H	Fort	Associé élongation (acides carboxylique)
1743,71	2000-1660	C-H	Faible	Harmariques de déformation (aromatique)
1651,12	1690-1640	C=N	Fort	Elongation (composes insaturé de l'azote)
1458,23	1470-1430 1485-1445	CH_2	Moyenne	Déformation dans le plan (asymétrique et cisaillement)
1057,03	1300-1050 1300-900 1400-1000	C-O C-O C-F	Fort	Elongation (ester) Elongation (anhydride) Elongation (halogènes)
671,25	800-600	C-Cl	Fort	Elongation (halogènes)

Le spectre IR de noyaux d'abricot représente une large bonde située entre 3500 et 3300 cm^{-1} (3433,41 cm^{-1}) relation aux groupements hydroxyle, ainsi qu'une bonde faible a 2924,18 cm^{-1} propre à la vibration d'élongation du CH_2, la bonde située à 1057,03 cm^{-1} caractéristique de l'unité glycoside (éther).

➢ **Les fibres d'agave americana :**

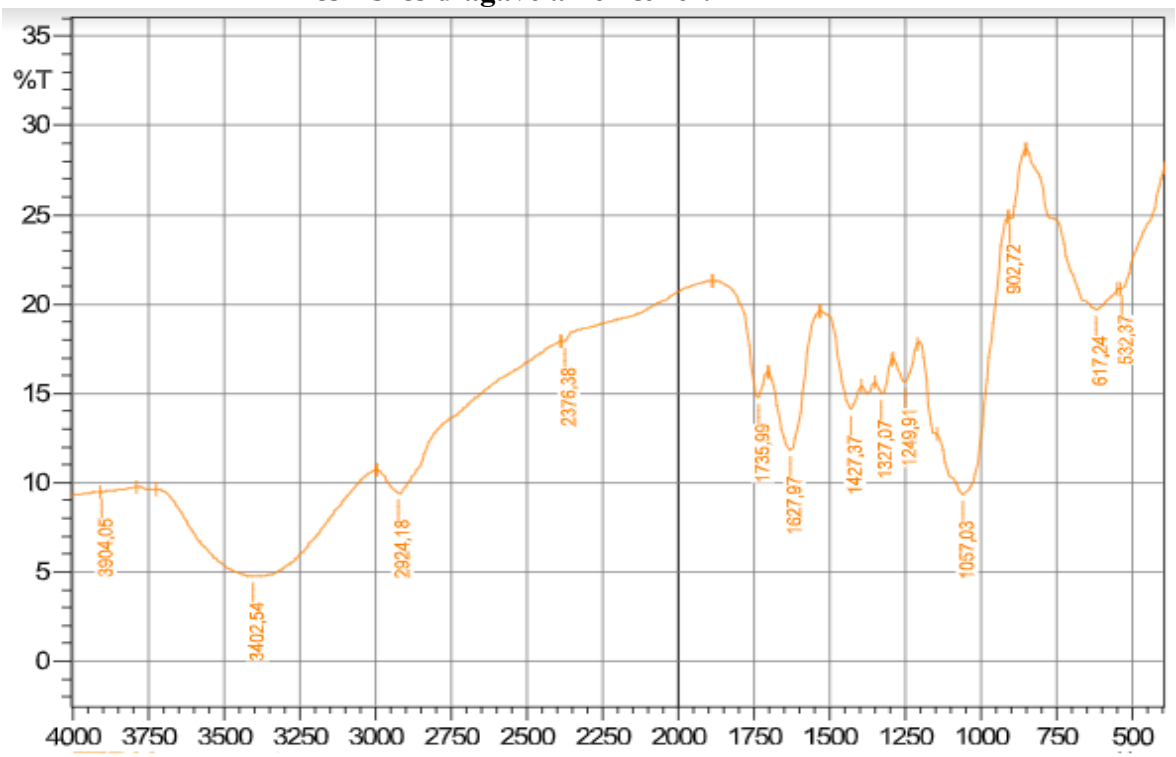


Figure 55: Spectre IR de fibres d'agave Americana.

Tableau 38 : Identification du spectre infrarouge de fibres d'agave americana.

Nombre d'onde (cm^{-1})		Liaisons	L'intensité	Attribution
Dans ce travail	**Dane Le bibliographie**			
3402,54	3500-3100	N-H	Moyenne	Elongation (amides, amines)
2924,18	3200-2500	O-H	Fort	Associé élongation (acides carboxylique)
1735,99	2000-1660	C-H	Faible	Harmariques de déformation (aromatique)
1671,97	1690-1640	C=N	Fort	Elongation (composes insaturé de l'azote)
1427,37	1470-1430 1485-1445	CH_2	Moyenne	Déformation dans le plan (asymétrique et cisaillement)
1327,07	1380-1280	O-H	Moyenne	Déformation dans le plan (acide carboxylique)
1057,03	1300-1050 1300-900 1400-1000	C-O C-O C-F	Fort	Elongation (ester) Elongation (anhydride) Elongation (halogènes)
617,24	800-600	C-Cl	Fort	Elongation (halogènes)

Le spectre IR des fibres de plante représente une large bonde située entre 3500 et 3300 cm^{-1} (3402,54 cm^{-1}) relation aux groupements hydroxyle, ainsi qu'une bonde faible à 2924,18 cm^{-1} propre à la vibration d'élongation du CH_2, la bonde située à 1057,03 cm^{-1} caractéristique de l'unité glycoside (éther).

Chapitre 3 : Résultats et discussion.

Contribution B : Modalisation numériques.

Les isothermes d'adsorption sont des relations mathématiques qui décrivent la quantité de substance adsorbée par unité de surface d'un matériau adsorbant en fonction de la pression ou de la concentration de cette substance dans la phase gazeuse ou liquide. Ces isothermes jouent un rôle essentiel dans l'étude des phénomènes d'adsorption et sont largement utilisées en science des matériaux, en génie chimique et dans d'autres domaines connexes.

Les isothermes d'adsorption permettent de caractériser les propriétés d'adsorption d'un matériau, telles que la capacité d'adsorption, l'affinité de la substance adsorbante pour le matériau et la surface spécifique disponible pour l'adsorption. Différents types d'isothermes d'adsorption ont été identifiés, notamment l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de BET (Brunauer, Emmett et Teller). Comme il a été déjà signalé dans la synthèse bibliographique.

La modélisation de l'isotherme d'adsorption pollution sur bio-adsorbants est effectuée en corrélant les résultats expérimentaux (Ce et qe) aux 33 modèles bien connus.

Ce : est la concentration à l'équilibre (mg/L).

Qe : est la quantité de l'adsorbat par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.

Qm : est capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_f, n, b : sont des constantes d'adsorption.

3. B. 1. Critère statistique dévaluation :

Pour identifier les isothermes d'adsorption le plus approprié décrivant le comportement de l'adsorption de polluants pharmaceutiques tels que le bleu de méthylène, la cyanocobalamine, le diclofénac sodique et le mélange CCA-DS, on utilise plusieurs paramètres statistiques pour évaluer l'ajustement des données. Ces paramètres sont définis comme suit :

Coefficient de détermination (R2) : Il mesure la proportion de la variance totale des données qui est expliquée par le modèle. Il varie de 0 à 1, où une valeur plus proche de 1 indique un meilleur ajustement.

Coefficient de détermination ajusté (R2 adj) : Il est similaire au R2, mais il pénalise les modèles qui ont plus de variables indépendantes. Il est généralement utilisé lorsque l'on compare des modèles avec un nombre différent de variables explicatives.

Test du chi carré (X2) : Il évalue la différence entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs observées. Un faible test du chi carré indique un bon ajustement.

Erreur quadratique moyenne (RMSE) : Il mesure l'écart moyen entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs observées. Une valeur plus faible indique une meilleure précision du modèle.

En utilisant ces paramètres statistiques, on peut évaluer et comparer différents modèles pour déterminer celui qui décrit le mieux le comportement de l'adsorption des polluants pharmaceutiques mentionnés.

Tableau 39 : paramètres statistiques.

	Parameters	Formula
1	Correlation Coefficient	$r = \frac{\sum_{i=1}^{N}(MR_{exp,i} - MR_{exp,ave})(MR_{pre,i} - MR_{pre,ave})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}(MR_{exp} - MR_{exp,ave})^2 \sum_{i=1}^{n}(MR_{pre} - MR_{pre,ave})^2}}$
2	*Coefficient* of *determination*	$R^2 = 1 - \frac{SS\ résiduel}{SS\ Total\ corrigé}$
3	Root mean square error	$RMSD = \frac{1}{N}\sqrt{\sum_{i=1}^{N}(MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}$
4	Reduced chi-squared statistic	$X^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(M_{R\,exp,i} - M_{R\,pre,i})^2}{N-n}$
5	Mean absolute error	$MAE = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\lvert MR_{exp,i} - MR_{pre,i}\rvert$
6	Mean bias error	$MBE = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(MR_{pre,i} - MR_{exp,i})$

7	Mean squared error	$MSE = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(MR_{exp,i} - MR_{pre,i}\right)^2$
8	*t* – statistic	$t - stat = \left[\frac{(n-1)MBE^2}{RMSE^2 - MBE^2}\right]^{\frac{1}{2}}$
9	Standard Deviation	$SD = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(MR_{exp,i} - MR_{pre,i}\right)}$
10	Standard error	$SE = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}\left(MR_{exp,i} - MR_{pre,i}\right)^2}$
11	adjusted *determination* coefficient	$R^2_{ajd} = 1 - (1 - R^2)\left(\frac{n-1}{n-(k+1)}\right)$

3. B. 1. 1. Régression non linéaire avec l'algorithme Dragonfly (DA_nlinfit) :

La science de l'intelligence en essaim (SI) a été introduite par Beni et Wang en 1989 [160] dans le but de comprendre les interactions entre les individus d'une population vivante qui peuvent conduire à l'émergence de l'intelligence sociale. Cette approche simule et met en pratique le comportement collectif et social d'une population en se basant sur des règles découvertes à partir d'une partie de cette population [114, 115]. Tharwat et ses collègues [116-117] ont résumé les principes de l'optimisation par essaim de libellules. L'ajustement de courbe est une technique d'analyse qui consiste à construire une courbe en utilisant des fonctions mathématiques et à ajuster les paramètres de ces fonctions afin de s'approcher de la courbe mesurée. On parle également de réglage des paramètres [118].
Da-Nlinfit est une technologie innovante dans le domaine de l'apprentissage automatique et de l'intelligence artificielle. Développée par une équipe de chercheurs de pointe, Da-Nlinfit est un modèle d'apprentissage profond conçu pour résoudre des problèmes complexes de régression non linéaire.

La technique des moindres carrés (nlinfit dans MATLAB) nécessite les valeurs des coefficients du modèle. Plus les valeurs initiales de ces coefficients sont soigneusement choisies, plus la convergence vers la solution est rapide et directe. Dans cette étude, les coefficients (Deff, Ea, etc.) des modèles sélectionnés dans la littérature sont ajustés à l'aide d'algorithmes d'optimisation par essaim de libellules afin d'obtenir des estimations initiales des paramètres. Pour éviter la convergence vers des minima locaux, l'optimisation par essaim de libellules est effectuée 20 fois. Les ensembles de paramètres du modèle avec les meilleurs ajustements sont enregistrés et utilisés comme approximation initiale pour

l'ajustement des moindres carrés (fonction nlinfit de MATLAB) en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt comme méthode de calcul. Dans les deux cas, l'erreur RMSE est utilisée comme fonction objective à minimiser.

La figure 56 résume les étapes de la méthode proposée.

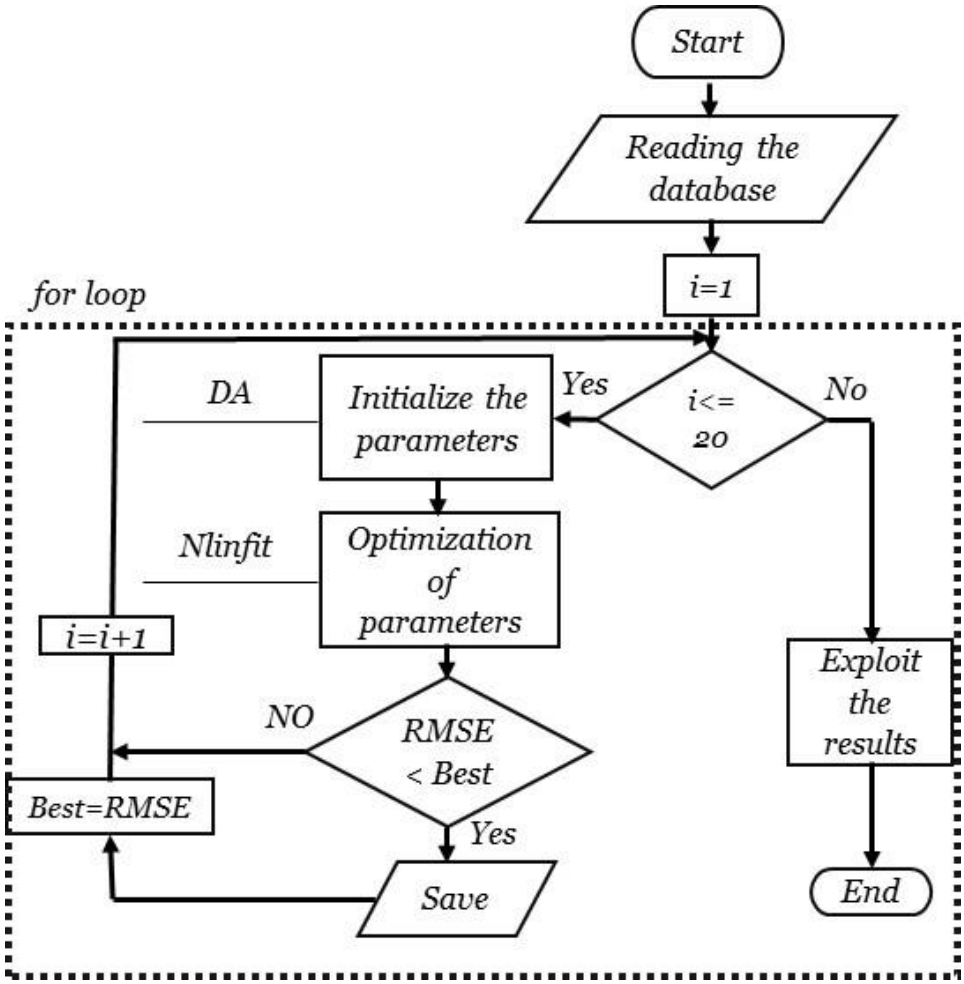


Figure 56 : Organigramme de l'algorithme d'optimisation utilisé dans ce travail. [119]

Tableau 40 : Les paramètres des essais de modélisation des 33 isothermes d'adsorption de BM par FP 2ememodification.

Modèles	RMSE	Chi	R2	R2aj	RMSD	Resi	MAE	MBE	MSE	t_stat	MAPE
Fritz-Shluender 5 para	3,719	82,965	0,996	0,000	1,518	82,965	3,047	-0,127	13,827	0,006	5,447
Guggenheim-Andersen-de Boer(GAB)	**4,205**	53,055	0,995	0,974	1,717	106,111	2,898	0,170	17,685	0,008	4,706
Aranovich	4,647	43,191	0,994	0,984	1,897	129,572	4,087	0,363	21,595	0,031	10,756
Sips	7,063	99,784	0,986	0,964	2,884	299,352	6,019	0,185	49,892	0,003	19,028
Modified Guggenheim-Andersen-de Boer(GAB)	7,470	334,831	0,984	0,000	3,050	334,831	6,631	0,843	55,805	0,064	14,726
Koble-Corrigan	7,657	117,247	0,983	0,958	3,126	351,740	6,695	1,154	58,623	0,116	13,676
Marczewski-Jaroniec	9,898	293,906	0,972	0,859	4,041	587,812	8,973	0,122	97,969	0,001	28,565
Brunauer- Emmet-Teller(BET)	11,104	246,603	0,964	0,911	4,533	739,809	8,362	-1,589	123,302	0,105	40,500
Redlich-Peterson	11,177	249,859	0,964	0,910	4,563	749,576	9,374	5,039	124,929	1,276	30,077
Brouers-Sotolongo	13,928	388,004	0,944	0,860	5,686	1164,013	12,951	3,438	194,002	0,324	28,879
Jovanovich	15,352	353,532	0,932	0,887	6,267	1414,127	14,493	5,588	235,688	0,763	36,379
Khan	15,478	479,136	0,931	0,827	6,319	1437,408	14,619	5,444	239,568	0,706	36,358
Fritz-Shluender 3 para	16,199	524,783	0,924	0,811	6,613	1574,350	11,852	0,645	262,392	0,008	26,305
Radke-Prausnitz	16,199	524,783	0,924	0,811	6,613	1574,350	11,852	0,645	262,392	0,008	26,305
Toth	16,256	528,509	0,924	0,809	6,636	1585,526	12,056	-0,685	264,254	0,009	20,075
Smith ce(mg/ml)	16,557	548,248	0,921	0,802	6,759	1644,745	11,810	0,000	274,124	0,000	17,216
Vieth-Sladek	16,566	548,890	0,921	0,802	6,763	1646,669	11,590	-0,033	274,445	0,000	14,867
Oswin ce mg/ml	16,812	423,951	0,918	0,864	6,863	1695,804	15,216	4,189	282,634	0,331	35,846
Oswin modefid ce mg/ml	16,812	565,268	0,918	0,796	6,863	1695,804	15,216	4,189	282,634	0,331	35,846
Henderson modefid	16,851	567,894	0,918	0,795	6,879	1703,682	15,249	4,206	283,947	0,332	35,928
Henderson	16,851	425,921	0,918	0,863	6,879	1703,682	15,249	4,206	283,947	0,332	35,928
Halsey	16,890	427,898	0,918	0,863	6,895	1711,593	15,283	4,223	285,266	0,333	36,010
Freundlich	16,890	427,898	0,918	0,863	6,895	1711,593	15,283	4,223	285,266	0,333	36,011
Hills	16,890	570,531	0,918	0,794	6,895	1711,593	15,283	4,223	285,266	0,333	36,011

Baudu	16,985	865,501	0,917	0,584	6,934	1731,001	15,535	4,574	288,500	0,391	37,753
Fritz-Shluender 4 para	16,985	865,501	0,917	0,584	6,934	1731,002	15,535	4,574	288,500	0,391	37,753
Henry	17,172	353,850	0,915	0,894	7,010	1769,251	14,126	2,514	294,875	0,110	31,355
Langmuir	17,172	442,324	0,915	0,858	7,011	1769,297	14,126	2,514	294,883	0,110	31,355
Dubinin-Radushkevich(DR)	23,420	822,763	0,842	0,736	9,561	3291,054	21,325	8,720	548,509	0,805	49,074
Temkin	33,688	1702,303	0,673	0,454	13,753	6809,212	31,476	0,000	1134,869	0,000	70,289
MacMillan-Teller (MET)	52,590	5531,319	0,202	0,000	21,470	16593,958	47,155	-3,748	2765,660	0,026	142,205
Dubinin-Astakhov (DA)	58,878	10399,877	0,000	0,000	24,037	20799,754	50,548	0,000	3466,626	0,000	157,153

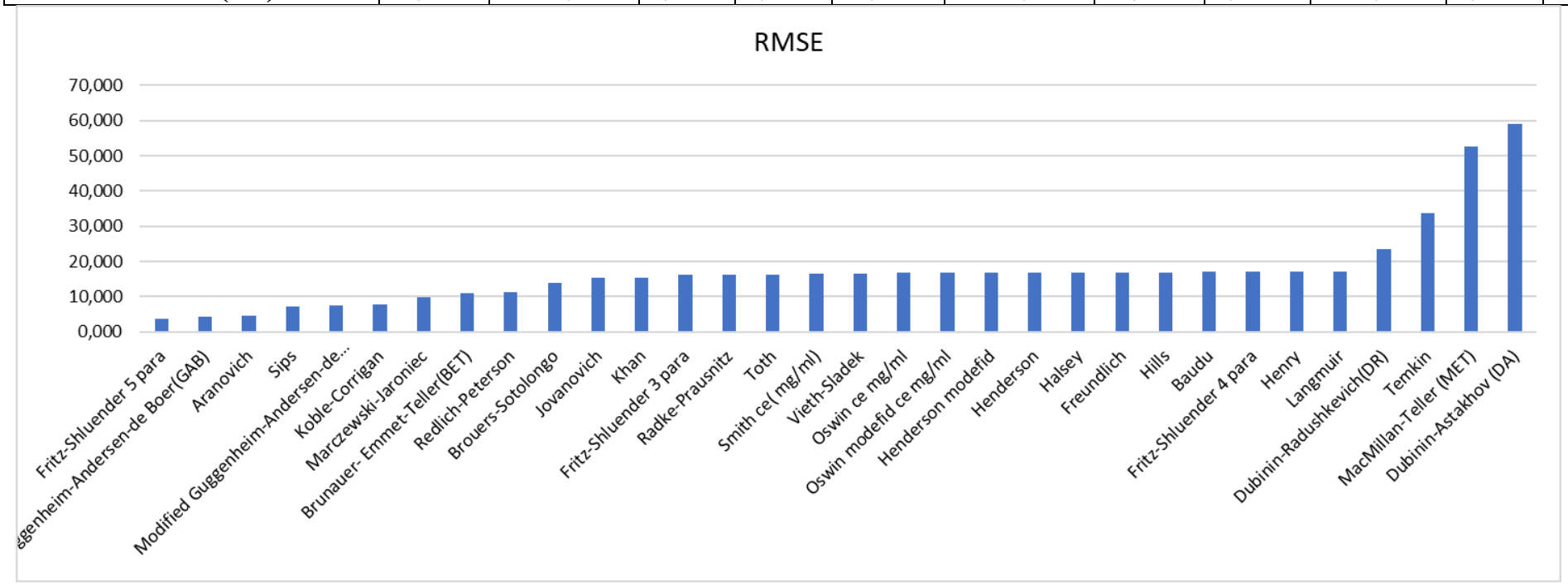


Figure 57 : Histogramme RMSE de modelés isothermes d'adsorption de MB sur les FP2^{eme}modification.

3. B. 2. Applications isothermes d'adsorption.

3. B. 2. 1. Isothermes d'adsorption BM par FP 2eme modification :

Le modèle Guggenheim-Andersen-de Boer (GAB) est considéré comme le meilleur modèle isotherme d'adsorption dans 1er partie de notre travail (adsorption de BM par FP 2eme modification) en termes de RMSE (Root Mean Square Error) par rapport aux autres modèles (**4,205)**. Le RMSE est une mesure couramment utilisée pour évaluer la précision des modèles prédictifs par rapport à des valeurs observées ou expérimentales. Un RMSE plus faible indique une meilleure précision du modèle.

Comparé à d'autres modèles isothermes, le modèle GAB a montré meilleure performance en termes de RMSE dans notre travail spécifique. Cela signifie qu'il est plus précis pour prédire les équilibres de phase dans notre système d'étude par rapport aux autres modèles que nous avons évalués.

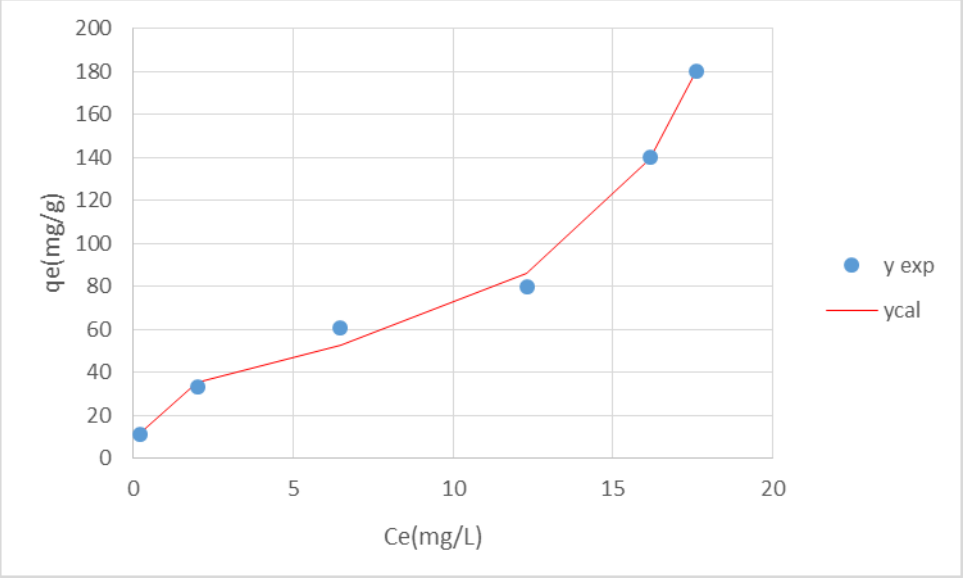


Figure 58 : Isothermes d'adsorption de BM par FP 2eme modification modèle GAB.

Tableau 41 : Les paramètres des essais de modélisation des 33 isothermes d'adsorption de CCA par FP 2ememodification.

Modèles	RMSE	Chi	EF	R2aj	RMSD	Resi	MAE	MBE	MSE	t_stat	MAPE
Marczewski-Jaroniec	5,370	1,44E+02	0,998	0,000	2,402	1,44E+02	4,777	0,002	2,88E+01	5,71E-07	2,061
Koble-Corrigan	**5,477**	7,50E+01	0,997	0,990	2,450	1,50E+02	4,320	0,003	3,00E+01	1,01E-06	1,487
Modified Guggenheim-Andersen-de Boer(GAB)	5,484	6,55E+04	0,997	1,010	2,453	1,50E+02	4,400	0,039	3,01E+01	2,01E-04	1,579
Sips	5,615	7,88E+01	0,997	0,989	2,511	1,58E+02	4,713	-0,193	3,15E+01	4,75E-03	1,783
Hills	5,663	8,02E+01	0,997	0,989	2,533	1,60E+02	4,792	-0,226	3,21E+01	6,36E-03	1,846
Aranovich	6,088	9,27E+01	0,997	0,988	2,723	1,85E+02	5,100	0,445	3,71E+01	2,15E-02	2,356
Oswin ce mg/ml	6,786	7,67E+01	0,996	0,992	3,035	2,30E+02	5,450	0,340	4,60E+01	1,01E-02	2,647
Oswin modefid ce mg/ml	6,786	1,15E+02	0,996	0,985	3,035	2,30E+02	5,450	0,340	4,60E+01	1,01E-02	2,647
Smith ce(mg/ml)	7,746	1,50E+02	0,995	0,980	3,464	3,00E+02	6,226	0,000	6,00E+01	7,47E-21	2,879
Henderson modefid	11,246	3,16E+02	0,989	0,958	5,029	6,32E+02	9,423	0,979	1,26E+02	3,05E-02	5,130
Brouers-Sotolongo	12,644	4,00E+02	0,987	0,947	5,655	7,99E+02	9,912	1,436	1,60E+02	5,23E-02	5,468
Khan	15,746	6,20E+02	0,979	0,917	7,042	1,24E+03	12,004	2,552	2,48E+02	1,08E-01	7,077
Guggenheim-Andersen-de Boer(GAB)	16,690	1,39E+03	0,977	0,000	7,464	1,39E+03	14,533	-1,192	2,79E+02	2,05E-02	7,615
Freundlich	18,023	5,41E+02	0,973	0,946	8,060	1,62E+03	15,069	1,800	3,25E+02	4,03E-02	8,294
Halsey	18,023	5,41E+02	0,973	0,946	8,060	1,62E+03	15,069	1,800	3,25E+02	4,03E-02	8,294
Fritz-Shluender 4 para	18,023	1,62E+03	0,973	0,000	8,060	1,62E+03	15,069	1,800	3,25E+02	4,03E-02	8,294
Redlich-Peterson	18,023	8,12E+02	0,973	0,891	8,060	1,62E+03	15,069	1,800	3,25E+02	4,03E-02	8,294
Baudu	18,023	1,62E+03	0,973	0,000	8,060	1,62E+03	15,070	1,803	3,25E+02	4,04E-02	8,294
Fritz-Shluender 5 para	18,044	6,55E+04	0,973	1,109	8,070	1,63E+03	15,364	1,431	3,26E+02	2,53E-02	8,281
Vieth-Sladek	20,152	1,02E+03	0,966	0,864	9,012	2,03E+03	18,350	-0,171	4,06E+02	2,87E-04	8,593
Fritz-Shluender 3 para	20,838	1,09E+03	0,964	0,855	9,319	2,17E+03	18,405	-2,162	4,34E+02	4,35E-02	7,983
Henry	20,838	5,43E+02	0,964	0,952	9,319	2,17E+03	18,405	-2,162	4,34E+02	4,35E-02	7,983
Radke-Prausnitz	20,838	1,09E+03	0,964	0,855	9,319	2,17E+03	18,405	-2,162	4,34E+02	4,35E-02	7,983
Toth	20,838	1,09E+03	0,964	0,855	9,319	2,17E+03	18,404	-2,165	4,34E+02	4,37E-02	7,983

Dubinin-Radushkevich(DR)	102,673	1,76E+04	0,119	0,000	45,917	5,27E+04	90,492	-2,395	1,05E+04	2,18E-03	49,097
Dubinin-Astakhov (DA)	109,395	5,98E+04	0,000	0,000	48,923	5,98E+04	95,346	0,000	1,20E+04	7,95E-17	51,918
Jovanovich	109,395	1,99E+04	0,000	0,000	48,923	5,98E+04	95,346	0,000	1,20E+04	8,05E-28	51,918
Langmuir	110,232	2,03E+04	0,000	0,000	49,297	6,08E+04	97,441	-13,562	1,22E+04	6,15E-02	55,486
Temkin	130,414	2,83E+04	0,000	0,000	58,323	8,49E+04	107,938	-77,248	1,70E+04	2,13E+00	71,691
Henderson	137,269	3,14E+04	0,000	0,000	61,389	9,42E+04	123,379	18,308	1,88E+04	7,24E-02	63,897
MacMillan-Teller (MET)	168,298	7,08E+04	0,000	0,000	75,265	1,42E+05	142,512	142,512	2,83E+04	1,01E+01	49,062
Brunauer- Emmet-Teller(BET)	246,692	1,52E+05	0,000	0,000	110,324	3,04E+05	225,399	225,399	6,09E+04	2,02E+01	91,391

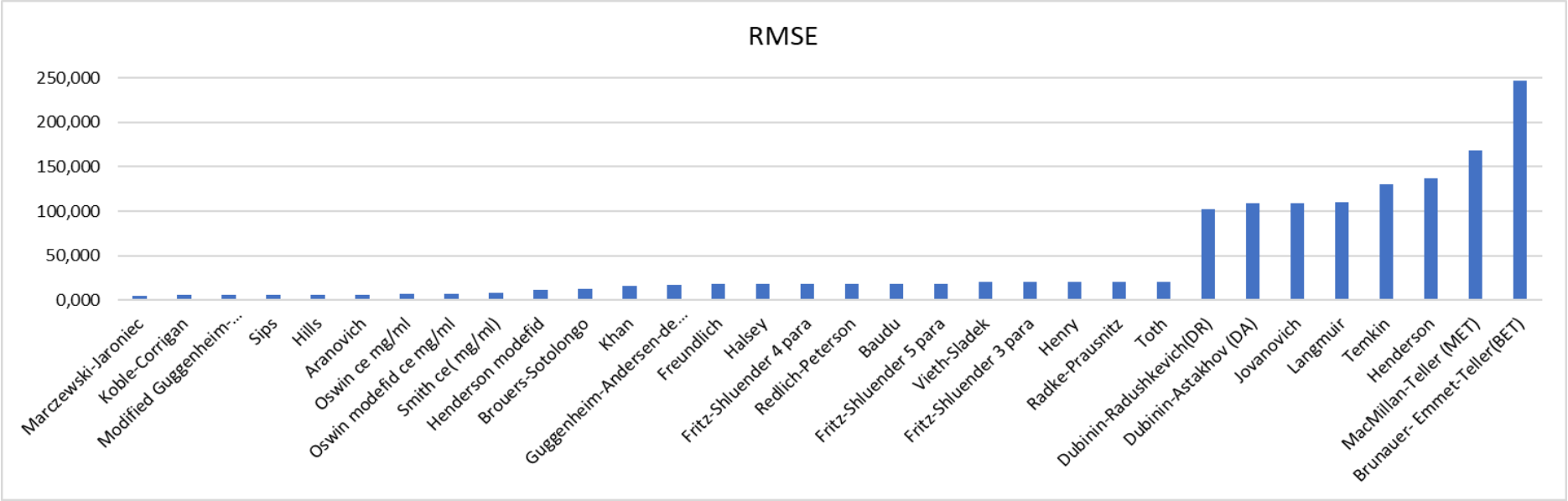


Figure 59: Histogramme RMSE de modelés isothermes d'adsorption de CCA sur les FP2^{eme}modification.

3. B. 2. 2. Isothermes d'adsorption CCA par FP 2eme modification :

Comparé à d'autres modèles isothermes d'adsorption que nous avons évaluées, le modèle Koble-Corrigan a montré une meilleure performance en termes de RMSE (**5,477)** dans la 2eme partie de notre travail spécifique (adsorption de CCA par FP 2eme modification). Cela indique qu'il est plus précis pour prédire les équilibres de phase dans notre système d'étude par rapport aux autres modèles que nous avons considérés.

Le modèle Koble-Corrigan est un modelé d'isotherme d'adsorption utilisée pour modéliser les équilibres de phase dans les systèmes chimiques. Il est basé sur une équation d'état qui prend en compte les interactions entre les différentes espèces présentes dans le système. Le modèle Koble-Corrigan est souvent utilisé dans l'étude des équilibres de phase des systèmes mono composants.

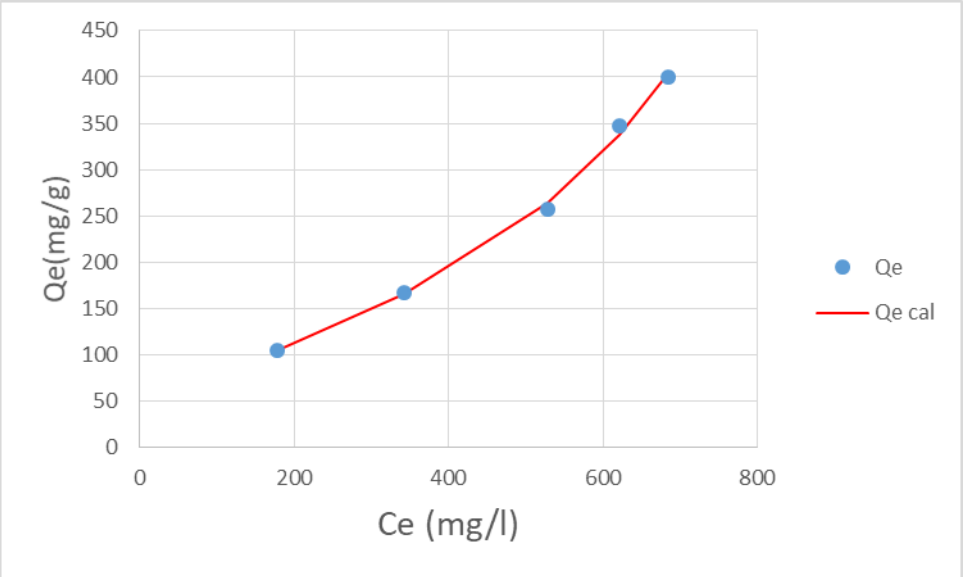


Figure 60 : isothermes d'adsorption de CCA par FP 2eme modification modèle Koble-Corriga.

Tableau 42 : Les paramètres des essais de modélisation des 33 isothermes d'adsorption de DC par FP 2ememodification.

Modèles	RMSE	Chi	R2	R2aj	RMSD	Resi	MAE	MBE	MSE	t_stat	MAPE
Fritz-Shluender 5 para	14,585	6,55E+04	0,992	0,000	6,522	1,06E+03	12,623	2,646	2,13E+02	1,362E-01	13,032
Koble-Corrigan	**16,147**	6,52E+02	0,991	0,962	7,221	1,30E+03	14,639	2,518	2,61E+02	9,969E-02	14,160
Redlich-Peterson	17,085	7,30E+02	0,989	0,958	7,640	1,46E+03	15,894	1,938	2,92E+02	5,216E-02	14,290
Freundlich	18,302	5,58E+02	0,988	0,976	8,185	1,67E+03	16,144	-0,278	3,35E+02	9,219E-04	10,949
Halsey	18,302	5,58E+02	0,988	0,976	8,185	1,67E+03	16,144	-0,278	3,35E+02	9,218E-04	10,949
Fritz-Shluender 4 para	18,302	1,67E+03	0,988	0,000	8,185	1,67E+03	16,144	-0,278	3,35E+02	9,220E-04	10,949
Baudu	18,302	1,67E+03	0,988	0,000	8,185	1,67E+03	16,144	-0,277	3,35E+02	9,163E-04	10,949
Hills	18,302	8,37E+02	0,988	0,951	8,185	1,67E+03	16,144	-0,278	3,35E+02	9,227E-04	10,949
Khan	18,302	8,37E+02	0,988	0,951	8,185	1,67E+03	16,144	-0,278	3,35E+02	9,231E-04	10,948
Henderson	20,710	7,15E+02	0,984	0,969	9,262	2,14E+03	16,407	-1,474	4,29E+02	2,037E-02	8,659
Henderson modefid	20,710	1,07E+03	0,984	0,938	9,262	2,14E+03	16,407	-1,474	4,29E+02	2,037E-02	8,659
Oswin ce mg/ml	23,471	9,18E+02	0,980	0,960	10,496	2,75E+03	18,732	-2,421	5,51E+02	4,303E-02	11,372
Oswin modefid ce mg/ml	23,471	1,38E+03	0,980	0,920	10,496	2,75E+03	18,732	-2,421	5,51E+02	4,303E-02	11,372
Smith ce(mg/ml)	24,221	1,47E+03	0,979	0,915	10,832	2,93E+03	22,530	0,000	5,87E+02	3,182E-21	22,088
Marczewski-Jaroniec	26,156	3,42E+03	0,975	0,000	11,697	3,42E+03	23,016	-8,917	6,84E+02	5,260E-01	19,286
Langmuir	26,956	1,21E+03	0,974	0,947	12,055	3,63E+03	22,454	-5,373	7,27E+02	1,655E-01	17,787
Aranovich	26,956	1,82E+03	0,974	0,894	12,055	3,63E+03	22,454	-5,373	7,27E+02	1,655E-01	17,787
Vieth-Sladek	34,463	2,97E+03	0,957	0,827	15,412	5,94E+03	30,444	6,537	1,19E+03	1,493E-01	36,095
Radke-Prausnitz	38,601	3,73E+03	0,946	0,783	17,263	7,45E+03	35,281	-14,082	1,49E+03	6,141E-01	28,346
Fritz-Shluender 3 para	41,695	4,35E+03	0,937	0,747	18,647	8,69E+03	38,103	-15,591	1,74E+03	6,502E-01	31,322
Sips	42,836	4,59E+03	0,933	0,733	19,157	9,17E+03	37,284	-8,613	1,83E+03	1,685E-01	36,487
Modified Guggenheim-Andersen-de Boer(GAB)	44,640	6,55E+04	0,928	1,290	19,963	9,96E+03	39,124	-9,218	1,99E+03	1,782E-01	38,550
Guggenheim-Andersen-de Boer(GAB)	59,072	1,74E+04	0,873	0,000	26,418	1,74E+04	52,170	-9,298	3,49E+03	1,016E-01	53,534
Henry	62,920	4,95E+03	0,856	0,808	28,139	1,98E+04	57,696	-20,737	3,96E+03	4,874E-01	50,995

Toth	62,920	9,90E+03	0,856	0,424	28,139	1,98E+04	57,696	-20,737	3,96E+03	4,874E-01	50,995
Jovanovich	62,925	6,60E+03	0,856	0,712	28,141	1,98E+04	57,700	-20,736	3,96E+03	4,873E-01	50,999
Temkin	63,957	6,82E+03	0,851	0,702	28,603	2,05E+04	57,764	0,000	4,09E+03	8,842E-22	51,365
Brunauer- Emmet-Teller(BET)	118,745	3,53E+04	0,487	0,000	53,104	7,05E+04	99,403	13,317	1,41E+04	5,095E-02	97,646
MacMillan-Teller (MET)	137,025	4,69E+04	0,317	0,000	61,280	9,39E+04	120,695	-15,128	1,88E+04	4,936E-02	118,641
Dubinin-Radushkevich(DR)	155,119	4,01E+04	0,125	0,000	69,371	1,20E+05	134,325	-5,811	2,41E+04	5,622E-03	127,503
Brouers-Sotolongo	165,795	6,87E+04	0,000	0,000	74,146	1,37E+05	141,379	0,000	2,75E+04	3,196E-18	135,528
Dubinin-Astakhov (DA)	165,795	1,37E+05	0,000	0,000	74,146	1,37E+05	141,379	0,000	2,75E+04	2,857E-16	135,528

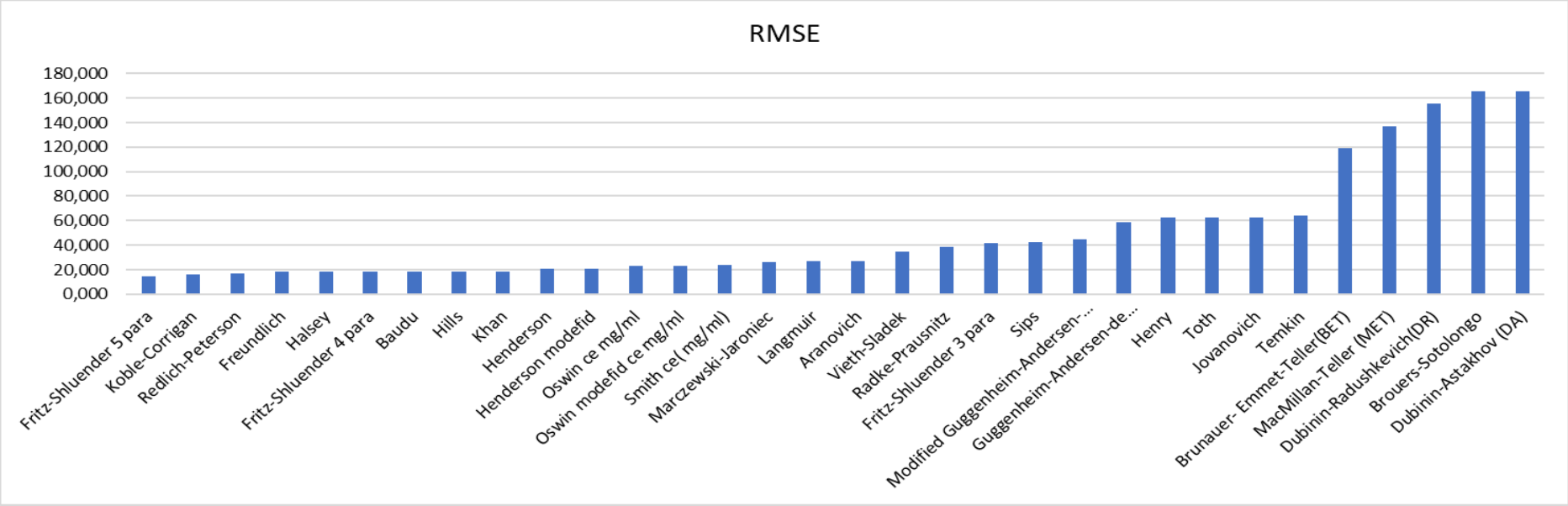


Figure 61 ***: Histogramme RMSE de modelés isothermes d'adsorption de DS sur les FP2^{eme}modification.***

3. B. 2. 3. Isothermes d'adsorption DS par FP 2eme modification :

Comparé à d'autres modèles isothermes d'adsorption que nous avons évaluées, le modèle Koble-Corrigan a montré une meilleure performance en termes de RMSE (**16,147)** dans la 3eme partie de notre travail spécifique (adsorption de DS par FP 2eme modification). Cela indique qu'il est plus précis pour prédire les équilibres de phase dans notre système d'étude par rapport aux autres modèles que nous avons considérés.

Comparé à d'autres modèles isothermes, le modèle Koble-Corrigan a montré une meilleure performance en termes de RMSE dans notre travail spécifique. Cela signifie qu'il est plus précis pour prédire les équilibres de phase dans notre système d'étude par rapport aux autres modèles que nous avons évalués.

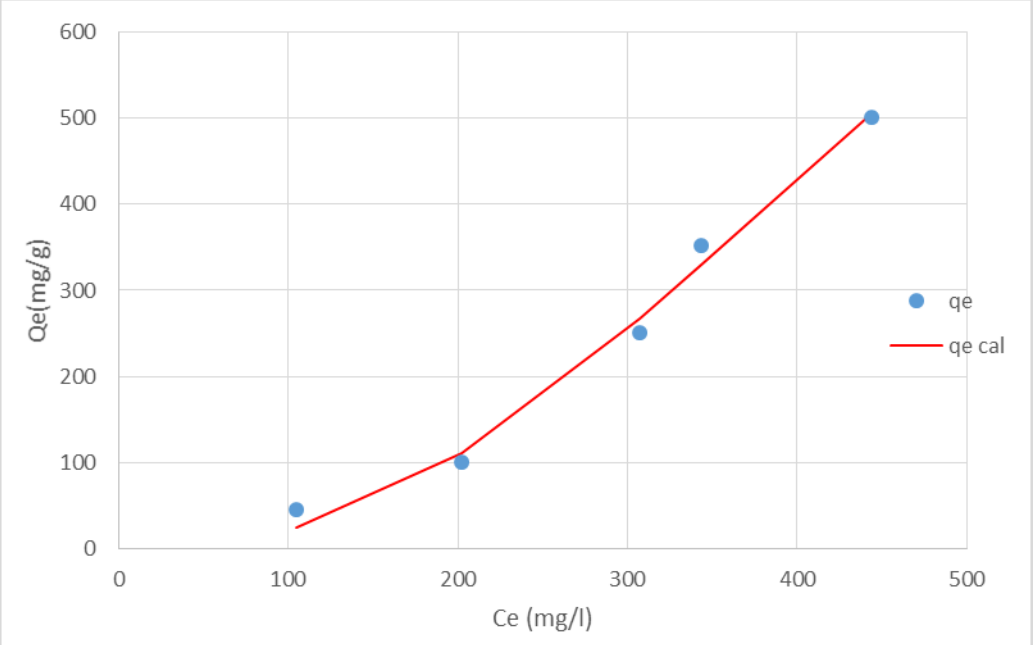


Figure 62 : isothermes d'adsorption de DS par FP 2eme modification modèle Koble-Corriga.

3. B. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption du mélange binaire.

De nombreux modèles sont proposés pour représenter l'adsorption multi-constituante à l'équilibre, notamment les modèles de Langmuir généralisé, de Langmuir généralisé modifiéet le modèle théorique de la solution adsorbée idéale (I.A.S.T). Chacun de ces modèles a été établi à partir d'hypothèses effectuées sur les mécanismes d'adsorption. Ainsi, compte tenu de la forme des isothermes obtenues en mono constituant et en mélange binaire.

3. B. 2. 1. Modèle de Langmuir généralisé :

Le modèle de Langmuir généralisé repose sur les mêmes hypothèses que le modèle de Langmuir à un seul constituant : une molécule par site, surface homogène, pas d'interactions latérales. Au cours d'une adsorption multi-constituants, ce modèle simple permet de représenter les isothermes de chaque espèce à partir des coefficients de Langmuir calculés pour des produits purs. Le modèle de Langmuir généralisé est représenté sous la forme suivante **:**

$$q_{e,i} = \frac{q_{max,i} b_i C_{e,i}}{1 + \sum_j b_j C_{e,j}}$$

Avec :

$q_{max,\,i}$: quantité d'adsorption maximale pour l'espèce i en produit pur (mg/g).

b_i : constante de Langmuir de l'espèce i en produit pur (l/mg).

q_{ei} : quantité de l'espèce i adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g).

C_{ei} : quantité de l'espèce i en solution à l'équilibre en compétition (mg/l).

Pour des mélanges binaires, différents auteurs ont repris l'équation de Langmuir généralisée sous la forme suivante : [120]

$$q_{e,A} = q_{max,A} \frac{b_A . C_{e,A}}{1 + + b_A . C_{e,A} . B_b . C_{e,B}}$$

$$q_{e,B} = q_{max,B} \frac{b_B . C_{e,B}}{1 + b_A . C_{e,A} . B_b . C_{e,B}}$$

Avec :

$q_{max,A}$: Quantité d'adsorption maximale pour l'espèce A en produit pur (mg/g).

b_A: Constante de Langmuir de l'espèce A en produit pur (l/mg).

q_{eA}: Quantité de l'espèce A adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g).

C_{eA}: Quantité de l'espèce i en solution à l'équilibre en compétition (mg/l).

$q_{max,B}$: Quantité d'adsorption maximale pour l'espèce i en produit pur (mg/g).

b_B: Constante de Langmuir de l'espèce B en produit pur (l/mg).

q_{eB}: Quantité de l'espèce B adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g).

C_{eB}: Quantité de l'espèce B en solution à l'équilibre en compétition (mg/l).

Tableau 43 : La quantité de mélange CCA- DS adsorbée par les bios-adsorbant.

Solution	Ce CCA	Ce DS	Qe CCA	Qe DS
C1	0,03026	0,0842	0,2197	85,373
C2	0,05539	0,1291	41,87	110,087
C3	0,05996	0,1658	98,97	132,333
C4	0,06966	0,1954	140,85	159,073
C5	0,09650	0,2197	167,49	177,487

Tableau 44 : RMSE de melange CCA-DS.

	RMSE
Cyanocobalamine	36,672
Diclofinac sodique	17,7014

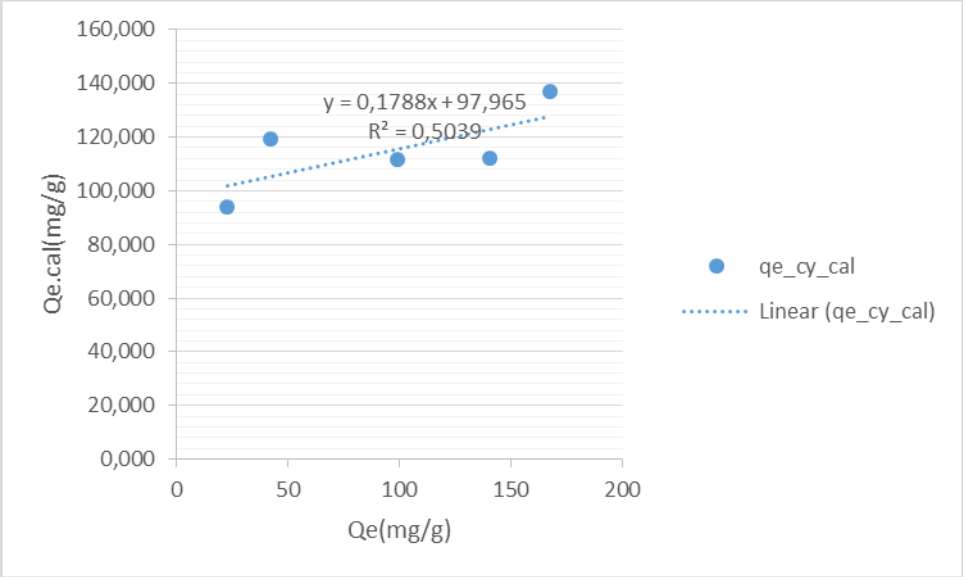


Figure 63 : La quantité d'adsorption calculée en fonction de la quantité d'adsorbance mesurée de cyanocobalamine.

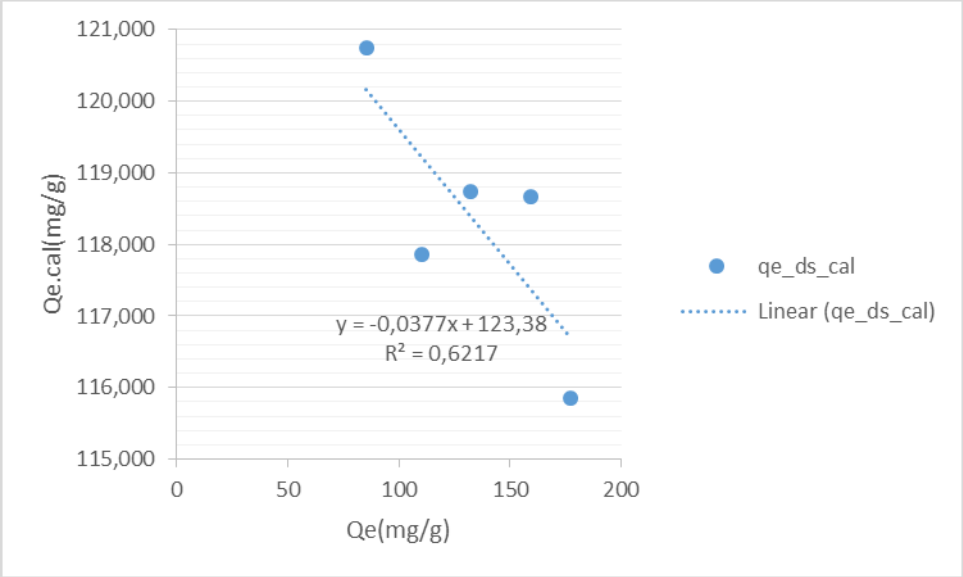


Figure 64 : La quantité d'adsorption calculée en fonction de la quantité d'adsorbance mesurée de diclofinac sodique.

Conclusion générale.

Ce travail qui consiste à préparer d'un bio-adsorbant à base de déchets agroalimentaire visait deux objectifs :

1) La valorisation et l'élimination propre de certains déchets agroalimentaire.

2) La dépollution des eaux usées industrielles chargées de colorants.

Dans le domaine du traitement des effluents industriels, la technique d'adsorption reste une méthode efficace pour la rétention des métaux lourds et des colorants. Le bio-adsorbant, matériau poreuse très développée. Effectivement, le bio-adsorbant présente une grande capacité et une bonne sélectivité d'adsorption

La partie expérimentale a été menée dans le complexe de SAIDAL site de Médéa. Cette étude est réalisée en quatre parties :

La première partie : Préparation des bio-adsorbants, et démunie ses conductivités, et activé par micro – onde.

La deuxième partie : L'étude des mécanismes de l'adsorption de bleu méthylène, diclofinac sodique, cyanocobalamine et le mélange cyanocobalamine-diclofinac sodique sur les bio-adsorbants préparé à partir de tiges de dattes, Coquilles des noix, coquilles des noix de coco, les fibres d'agave americana, grignons d'olive, noyaux d'abricot, marc de café et luffa cylindrique a fait l'objet de ce travail. Les résultats de la comparaison montrent que la meilleure capacité d'adsorption du bleu méthylène, diclofinac sodique, cyanocobalamine et le mélange cyanocobalamine-diclofinac et il n'a pas été étudié auparavant est obtenue par les fibres de agave americana (2^{eme} modification), Les résultats de la comparaison montrent que la meilleure capacité d'adsorption du bleu méthylène de 33,2267mg/g et d'adsorption du cyanocobalamine de 161,76 mg/g, l'adsorption de diclofinac sodique de 102,7801mg/g et de mélange cyanocobalamine diclofinac sodique 150,5267mg/g (diclofinac sodique) et 53,2933mg/g (cyanocobalamine).

La troisième partie : nous avons étudié les effets de quelque paramètre opératoire tel que le pH et la concentration initiale sur la capacité adsorbée à l'équilibre (qe) et sur le temps final, l'ensemble des résultats obtenus à une vitesse d'agitation de 700 tr/min et à une température ambiante de 25 °C,

Quatrième partie : son objectif est de construire un modèle mathématique, Les résultats obtenus relatifs à la cinétique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour expliquer le mode fixation de la substance chimique sur l'adsorbant.

Références Bibliographiques.

[1] S. Hammami, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).

[2] Journal Officiel de la République Algérienne. Décret exécutif n 93-160 (2009) portant sur les rejets. (Tout déversement, écoulement, jets, dépôts directs ou indirects d'effluents liquides industriels dans l'environnement).

[3] V. K Gupta, A. Mettal, L. Krishan, J. Mittal, Adsorption treatment and recovery of the hazardousdyebrilliantblue FCF, over bottonash and deoilerd soya. Journal of Colloidal and Interface Science V 293 (2006) 16-26.

[4] B. Benguella, Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen (2009).

[5] G. Grini, non conventional Low Cost Adsorbent for dyeremoval, V 97 (2006) 1061-1085.

[6] F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, I. Martin J. Villacorta, M. Otero, Dye adsorption by sewagesludgebasedactivatedcarbon in batch and fixedbed system. BioresourceTechnology V 87 (2003) 221-230.

[7] https://ecotoxicologie.fr/classes-polluantsconsulté : le 14 octobre 2022.

[8] N. Ratola, C. Botelho, A. Alves, Infuence of metals on lindane adsorption onto pine bark. Water, Air, and Soil Pollution, 3, 2003, 181-188.

[9] H. W Wesley Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles : caractérisation, techniques d'épuration, aspects économiques. 1982.

[10] R. THOMAZEAU, Station d'épuration eaux potables - eaux usées, Précis théorique et technologique. 1981.

[11] Dégréement/Mémento technique de l'eau. 1978.

[12] J. C. F. BERNE, Industrial water treatment. 1995.

[13] S. Verlay, Technologie des eaux résiduaires. 1990.

[14] http://www.vedura.fr/environnement/pollutionconsulté : le 27 octobre 2022.

[15] M. B. Nabila, "Contribution au traitement des effluents pharmaceutiques par adsorption 115 sur Loofah Cylindrica," 2013.

[16]A.Khalfaoui, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2012).

[17] H. W Wesley Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles : caractérisation, techniques d'épuration, aspects économiques. 1982.

[18] F. Bouazza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2012).

[19] N. Bouchelkia, Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2015).

[20] Différents procédés pour limiter la pollution olfactive », Pollution atmosphérique. 1998.

[21] plasma non thermique: comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquideplasma dans les procédés Glidarc et DBD." Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.

[22]M. S. NOUACER, "Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau," 2015.

[23] O. Nassira, "Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites," 2012.

[24] N. Bouchelkia, Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2015).

[25] N. Bounaidja, Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non conventionnel et à faible coût, Mémoire de Master, Université de Annaba (2018).

[26] M. B. Nabila, "Contribution au traitement des effluents pharmaceutiques par adsorption 115 sur Loofah Cylindrica," Mémoire de Magister: Génie Chimique: Alger, Ecole Nationale Polytechnique: 2013.

[27] Aranovich, G., 1992. The theory of polymolecular adsorption. Langmuir 8, 736–739. Do, D.D., 1998. Adsorption analysis: equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs. World Scientific. Vol 2 Academic Press Inc.

[28] Baudu, M., Le Cloirec, P., Martin, G., 1989. Modélisations des isothermes d'adsorption Sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse. Chem.Eng. J. 41, 81–89.

[29] Wjihi, S., Peres, E.C., Dotto, G.L., Lamine, A.B., 2019. Physicochemical assessment of crystal violet adsorption on nanosilica through the infinity multilayer model and sites energy distribution. J. Mol. Liq. 280, 58–63.

[30] Brouers, F., Sotolongo, O., Marquez, F., Pirard, J.P., 2005. Microporous and heterogeneous surface adsorption isotherms arising from levy distributions. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 349, 271–282.

[31] Dubinin, M., Astakhov, V., 1971. Development of the concepts of volume filling of micro-pores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 20, 8–12.

[32] Dubinin (1960), the Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces.

[33] Flory (1942); Huggins (1942), on the absence of the completely ordered phase in the Flory model of semi-flexible linear polymers.https://iopscience.iop.org/journal/0305-4470.

[34] Fowler, R.H., 1939. Statistical thermodynamics. The University press, pp. 439–450.

[35] Frenkel, J., 1946. Kinetic Theory of Liquids. Clarendon Press, Oxford.

[36] Freundlich (1906), Carbonised jackfruit peel as an adsorbent for the removal of Cd (II) from aqueous solution.

[37] Fritz and Schluender (1974); Ramadoss and Subramaniam(2019), Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010−2020).

[38] Frumkin (1925a) ;Grchev et al.(1991), Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010−2020)

[39] Anderson (1946) ; De Boer (1953) ; Guggenheim (1966) Zou et al. (2016), Particle size effect on water vapor sorption measurement of organic shale: One example from Dongyuemiao Member of Lower Jurassic Ziliujing Formation in Jiannan Area of China

[40] Halsey, G., 1948. Physical adsorption on non-uniform surfaces. J. Chem. Phys. 16,931–937.

[41] Harkins and Jura (1944), Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid.

[42] Henderson (1970) Mehta and Singh (2006), Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010−2020).

[43] Erbil, H.Y., 2006. Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces. Blackwell Pub, Oxford eMAMalden MA.

[44] Hill, T.L., 1946. Statistical mechanics of multimolecular adsorption II. Localized and mobile adsorption and absorption. J. Chem. Phys. 14, 441–453.

[45] Hill, A.V., 1910. The possible effects of the aggregation of the molecules of haemoglobin on its dissociation curves. . Physiol. 40, 4–7.

[46] Jossens, L., Prausnitz, J., Fritz, W., Schlünder, E., Myers, A., 1978. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. Chem. Eng. Sci. 33, 1097–1106.

[47] Jovanović, D., 1969. Physical adsorption of gases. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 235, 1214–1225.

[48] Khan, A., Ataullah, R., Al-Haddad, A., 1997. Equilibrium adsorption studies of some aro-matic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different tem-peratures. J. Colloid Interface Sci. 194, 154–165.

[49] Kiselev, A., 1958. Vapor adsorption in the formation of adsorbate molecule complexes on the surface. Kolloid Zhur 20, 338–348.

[50] Koble, R.A., Corrigan, T.E., 1952. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. Ind. Eng.Chem. 44, 383–387.

[51] Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.J. Am. Chem. Soc. 40, 1361–1403.

[52] McMillan, W., Teller, E., 1951. The assumptions of the BET theory. J. Phys. Chem. 55, 17–20.

[53] Derylo-Marczewska, A., Jaroniec, M., 1987. Adsorption of organic solutes from dilute solu-tions on solids. Surf. Colloid Sci. 14, 301.

[54] Oswin, C.R., 1946. The kinetics of package life. III. The isotherm. J. Soc. Chem.Ind. 65, 419–421.

[55] Chen, C.-C., 1990. Modification of Oswin EMC/ERH equation. Journal of Agricultural Re-search of China 367–376.

[56] Radke, C., Prausnitz, J., 1972. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution of activated carbon. Ind. Eng. Chem. Fundamentals 11, 445–451.

[57] Redlich, O., Peterson, D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. J. Phys. Chem. 63, 1024.

[58] Sips, R., 1948. On the structure of a catalyst surface. J. Chem. Phys. 16, 490–495.

[59] Smith, S.E., 1947. The sorption of water vapor by high polymers. J. Am. Chem. Soc. 69, 646–651.

[60] Tóth, J., 1995. Uniform interpretation of gas/solid adsorption. Advances in Colloid and In-terface Science. 55. Elsevier, pp. 1–239.

[61] Vieth, W.R., Sladek, K., 1965. A model for diffusion in a glassy polymer. J. Colloid Sci. 20, 1014–1033.

[62] Van Vliet, B., Weber Jr., W.J., Hozumi, H., 1980. Modeling and prediction of specific com-pound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents. Water Res. 14, 1719–1728.

[63] Namasivayam C, Kadirvelu K. Uptake of mercury (II) from wastewater by activatedcarbonfrom an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. Carbon N Y 1999;37:79–84.

[64] Cheung C., Porter J., Mckay G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. Water Res 2001;35:605–12. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00306-7.

[65] Lagergren SK. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Sven Vetenskapsakad Handingarl 1898;24:1–39.

[66] Ho YS, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem Eng J 1998;70:115–24. https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1.

[67] Plazinski W, Rudzinski W. Kinetics of Adsorption at Solid/Solution Interfaces Controlled by Intraparticle Diffusion: A Theoretical Analysis. J Phys Chem C 2009;113:12495–501. https://doi.org/10.1021/jp902914z.

[68] Weber WJ, J Carrell M. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. J Sanit Eng Div 1963;89:31–60.

[69] Lopes ECN, dos Anjos FSC, Vieira EFS, Cestari AR. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. J Colloid Interface Sci 2003;263:542–7. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00326-6.

[70] Aharoni C, Ungarish M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2.—Theoretical models. J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases 1977;73:456. https://doi.org/10.1039/f19777300456.

[71] Marczewski AW. Application of mixed order rate equations to adsorption of methylene blue on mesoporous carbons. Appl Surf Sci 2010;256:5145–52. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.078.

[72] Haerifar M, Azizian S. An exponential kinetic model for adsorption at solid/solution interface. Chem Eng J 2013;215–216:65–71. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.017.

[73] Senthil Kumar P, Senthamarai C, Durgadevi A. Adsorption kinetics, mechanism, isotherm, and thermodynamic analysis of copper ions onto the surface modified agricultural waste. Environ Prog Sustain Energy 2014;33:28–37. https://doi.org/10.1002/ep.11741.

[74] Haerifar M, Azizian S. Fractal-Like Adsorption Kinetics at the Solid/Solution Interface. J Phys Chem C 2012;116:13111–9. https://doi.org/10.1021/jp301261h.

[75] Haerifar M, Azizian S. Fractal-Like Kinetics for Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces. J Phys Chem C 2014;118:1129–34. https://doi.org/10.1021/jp4110882.

[76] Aharoni C, Sparks DL. Kinetics of Soil Chemical Reactions-A Theoretical Treatment, 2015, p. 1–18. https://doi.org/10.2136/sssaspecpub27.c1.

[77] Covelo EF, Andrade ML, Vega FA. Heavy metal adsorption by humic umbrisols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. J Colloid Interface Sci 2004;280:1–8. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.024.

[78] Tan KL, Hameed BH. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. J Taiwan Inst Chem Eng 2017;74:25–48. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024.

[79] Tan KL, Hameed BH. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. J Taiwan Inst Chem Eng 2017;74:25–48. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024.

[80] Low MJD. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. Chem Rev 1960;60:267–312. https://doi.org/10.1021/cr60205a003.

[81] Syafiuddin A, Salmiati S, Hadibarata T, Salim MR, Kueh ABH, Suhartono S. Removal of Silver Nanoparticles from Water Environment: Experimental, Mathematical Formulation, and Cost Analysis. Water, Air, Soil Pollut 2019;230:102. https://doi.org/10.1007/s11270-019-4143-8.

[82] Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford university press; 1979.

[83] Brouers F, Sotolongo-Costa O. Generalized fractal kinetics in complex systems (application to biophysics and biotechnology). Phys A Stat Mech Its Appl 2006;368:165–75. https://doi.org/10.1016/j.physa.2005.12.062.

[84] Vermeulen T. Theory for Irreversible and ConstantPattern Solid Diffusion. Ind Eng Chem 1953;45:1664–70. https://doi.org/10.1021/ie50524a025.

[85] Haerifar M, Azizian S. Mixed Surface Reaction and Diffusion-Controlled Kinetic Model for Adsorption at the Solid/Solution Interface. J Phys Chem C 2013;117:8310–7.

[86] S. A.-J. et M. Latif, “Evaluation of Equilibrium isotherms models for the adsorption of Cu and Ni from eauxwater on Benronite clay,” Mater. Technol., 2013.

[87] B. Hafida, “Etude comparative de l’adsorption des ions plomb sur différents adsorbants,” 2008.

[88] T. Farida, “Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales,” 2007.

[89] N. Sedira, “Etude de l’adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes,” 2013.

[90] N. Bouziane, “Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sue la bentonite et le charbon actif en poudre,” univérsité de constantine, 2007.

[91] M.Hearifar, S.Azizian, Mixed Surface Reaction and Diffusion-Controlled Kinetic Model for Adsorption at the Solid/Solution Interface, 2013, 117, 16, 8310–8317.

[92] Diard, P. (1996) : Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration : mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant ; Thèse INSA de Lyon.

[93] H. E. Young, Preliminary estimates of bark percentages and chemical elements in complete trees of eight species in Main, Forest Products Journal, 1971, 21 (5), 56-59.

[94] D. Aderhold, C. J. Williams, G. G. J. Edyvean, The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. Bioresource Technology, 1996, 58 (1), 1-6.

[95] N. Kongsricharoern, C. Polprasert, Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process, Water Science and Technology, 1996, 34 (9), 109-116.

[96] https://www.studocu.com/fr/document/universite-de-ontpellier/chimie consulté : le 16 avril 2023.

générale/résumes/s14-forces-inter-solvants/4013663 consulté le 2 février 2023.

[97] T. Deblonde, “évaluation des risques sanitaires de la consommation d’eaux potentiellementchargées en résidus de médicaments anticancéreux,” 2013.

[98] N, AYRILMIS, A, KAYMAKCI, F, OZDEMIR, Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filledwithwalnutshellflour, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, 908-914, 2013.

[99] RANDRIANARIVELO FaraIsraelle, Contribution à l’élaboration de filtre pour eaupotable à usage familial, Mémoire en vue de l’obtention du diplôme d’étude approfondie en chimie appliqué à l’Industrie et à l’Environnement, (2012) p.12, 14.

[100] A. nefzaoui. Valorisation des grignons d'olives en alimentation animale. Laboratoire Nutrition Animale (INRA), Tunisie, 1996.

[101] R.LOUSSERT et G.BROUSSE″ L'olivier″Ed.Moisonneuve et larose paris 1978.

[102] J.RODIER, ″ L'analyse de l'eau 8. ″ème Edition Dumond, Paris, France, 1996.

[102] N. Belhireche, I. Beledjale, Contribution à la préparation des matériaux adsorbant à des sous-produits du palmier dattier. (2016).

[103] Giffard P L ,1967. Le palmier Ronier Borassus Aethiopum Mart, Revus Bois et Foréls des Tropiques, N°116. (44).

[104] ChehmaA, 2001.Valorisation des Sous- Produits du Palmier Dattier en Vue de leur Utilisation en Alimentation du Bétail, Production et Valorisation –Biomasse, 59-64(14II).

[105] Sedra M H, 2003.Le Palmier Dattier base de la mise en Valeur des oasis au Maroc, INRA-Editions, BP. 6512 Rabat-Instituts Maroc.

[106] A. O. Abitogun, A. S.;Ashogbon, "NutritionalAssessment and Chemical Composition of Raw and Defatted Luffa cylindricaSeedFlour," 2010.

[107] F. A. S. Dairo, P. A. Aye, and T. A. Oluwasola, "Somefunctionalproperties of loofah gourd (Luffa cylindrica L., MJ Roem) seed," J. foodAgric. Environ., vol. 5, no. 1, p. 97, 2007.luffa

[108] A. Hamouche, (2013), Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption desmétaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de doctorat,Université M'Hamed Bou gara – Boumerdes.

[109]Flowersof.India.Availableonline: http://www.flowersofindia.net/catalog/slides/century%20Plant.htm (accessed on 26 June 2014). Consulté: le 1 mai 2023.

[110] Lewin, M. Handbook of Fibre Chemistry, 3rd ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: London, UK, 2007.

[111] Mitchel, J. The Medicinal and Poisonous Plants of Southern and East Africa; E & S Livingstone Ltd.: London, UK, 1962.

[112] Msahli, S.; Drean, J.Y.; Sakli, F. Evaluation of the fineness of Agave Americana L. Fibres. *Text. Res. J.* 2005, *75*, 540–543.

[113] Msahli, S.; Sakli, F.; Drean, J.Y. Study of textile potential of fibres extractedfromtunisian Agave Americana L. *AUTEX Res. J.* 2006, *6*, 9–13.

[114] G. Beni, J. Wang, Swarm intelligence in cellular robotic systems, Robot. Biol. Syst. Towar. A New Bionics? Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 1993, pp. 703–712

[115] E. Bonabeau, M. Dorigo, G. Theraulaz, and Swarm Intelligence: From Natural to Artificial .Isystems, Oxford University Press, New York, 1999.

[116] A. Ibrir, Y. Kerchich, N. Hadidi, H. Merabet, M. Hentabli, Prediction of the concentrations of PM1, PM2.5, PM4, and PM10 by using the hybrid dragonfly-SVM algorithm, Air Qual. Atmos. Health (2020)

[117] A. Tharwat, Y.S. Moemen, A.E. Hassanien, Classification of toxicity effects of biotransformed hepatic drugs using whale optimized support vector machines, J. Biomed. Inform. 68 (2017) 132–149

[118] M. Moussaoui, M. Laidi, S. Hanini, M. Hentabli, Artificial Neural Network and Support Vector Regression Applied in Quantitative Structure-property Relationship Modelling of Solubility of Solid Solutes in Supercritical CO2, Kem. U Ind, 69, 2020 611–630.

[119] M. Hentabli, A.Belhadj, H. Benimam, F. Dahmoune, S. Keskes, Vacuum drying of the Terbinafine HCl powder: A kinetics study and mathematical modeling. Powder Technology 383 (2021) 220–232.

[120] Chouchane, T., Chouchane, S., Boukari, A., Mesalhi, A., 2015. Adsorption d'un mélangebinaire « plomb -nickel » par le kaolin Adsorption of binary mixture « Lead Nickel » bykaolin. J. Mater. Environ. Sci.