

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR - ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة
Année / 2021

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

Filière : Chimie

Option : Chimie Analytique et Environnement

**Valorisation des bioadsorbants à faible coût pour
l'élimination des polluants présents dans les
effluents aqueux**

Présentée Par:

M^{me} LAHMAR Amina

Devant le jury :

M ^r . BOUHEDJA Y. Abdelkader	Professeur	Président	Université Badji-Mokhtar Annaba
M ^{me} . HATTAB Zhour	Professeur	Rapporteur	Université Badji-Mokhtar Annaba
M ^r . HAZOURLI Sabir	Professeur	Examineur	Université Badji-Mokhtar Annaba
M ^r . BENDJEFFAL Hacene	MCA	Examineur	ENSET de Skikda
M ^r . GUERFI Kamel	Professeur	Invité	Université Badji-Mokhtar Annaba
M ^{me} . BENRREDJEM Yamina	Professeur	Invitée	Université Cherif Messadia Souk Ahras

DEDICACE

À ma mère.

À l'âme de mon père.

À tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Les travaux qui font l'objet de cette étude ont été réalisés au sein du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI) de l'Université d'Annaba.

J'adresse mes remerciements, et je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de recherche professeur **HATTAB Zhour**, pour son appui scientifique, ses encouragements et ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion et qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de cette thèse.

J'aimerais aussi exprimer ma gratitude envers l'ensemble des membres du jury :

Monsieur **BOUHEDJA Yacine Abdelkader**, Professeur à l'Université de Badji Mokhtar, Annaba, Monsieur **HAZOURLI Sabir**, Professeur à l'Université de Badji Mokhtar, Annaba, et Monsieur, **BENDJEFFAL Hacene**, docteur à l'Ecole Normale Supérieure d'enseignement Technique, Skikda, pour m'avoir honoré par leurs présences et pour l'intérêt qu'ils ont apporté à ce travail en acceptant d'examiner, évaluer et de juger la présente thèse.

Je remercie également Madame **BENREDJEM Yamina** Professeur à l'Université Cherif Messadia, Souk Ahras, pour m'avoir honoré par sa présence et pour l'intérêt qu'elle a apporté à ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs **GUERFI Kamel** et madame **BENREDJEM Zahia**, responsables au laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels, pour m'avoir accueilli et permis d'accomplir ce travail dans les meilleures conditions au sein du laboratoire.

Je dois mes remerciements aussi à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail en particulier à l'équipe de recherche du laboratoire (LTEVDI).

SOMMAIRE

DEDICACE

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviations et symboles

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

Partie 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : POLLUANTS

I. Introduction 5

I. 1. LES COLORANTS 6

I. 1. 1. Définition du colorant 6

I. 1. 1. a. Les groupements chromophores 6

I. 1. 1. b. Les groupements auxochromes 6

I. 1. 2. Classification des colorants 7

I. 1. 2. a. Classification chimique 7

I. 1. 2. b. Classification tinctoriale 11

I. 1. 3. Choix des colorants utilisés 14

I. 1. 3. a. La Fuchsine basique 14

I. 1. 3. b. Le Jaune Brillant 15

I. 1. 4. Toxicité des colorants 16

I. 1. 5. Normes et réglementations des rejets textiles 17

I. 2. LES METAUX LOURDS 18

I. 2. 1. Définition des métaux lourds 18

I. 2. 2. Le chrome 19

I. 2. 3. Propriétés physico-chimiques du chrome 19

I. 2. 3. a. Le chrome trivalent Cr (III) 20

I. 2. 3. b. Le chrome hexavalent Cr (VI) 20

I. 2. 4. Source du chrome dans l'environnement	21
I. 2. 4. a. Source naturelle	22
I. 2. 4. b. Source industrielle	22
I. 2. 5. Utilisation du chrome	22
I. 2. 6. Toxicité du Chrome	22
I. 2. 7. Normes et réglementations des métaux lourds	23
I. 3. METHODES DE TRAITEMENT DES POLLUANTS	24
I. 3. 1. Méthodes de traitement biologique	24
I. 3. 2. Méthodes de traitement physico-chimique	24
I. 3. 2. a. Les procédés membranaires	24
I. 3. 2. b. Les procédés d'échange d'ions	25
I. 3. 2. c. Les procédés d'Oxydation	25
I. 3. 2. d. Les procédés de traitement par coagulation – floculation	25
I. 3. 2. e. Les procédés de traitement par Electrocoagulation	26
I. 3. 2. a. Le procédé d'adsorption	26
I. 4. Conclusion	27
CHAPITRE II : ADSORPTION et BIOADSORBANTS	
II. Introduction	29
II. 1. ADSORPTION	29
II. 1. 1. Définition de l'adsorption	29
II. 1. 2. Type d'adsorption	30
II. 1. 2. a. Adsorption physique	30
II. 1. 2. b. Adsorption chimique	30
II. 1. 3. Mécanisme d'adsorption	31
II. 1. 4. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption	32
II. 1. 5. Modes d'adsorption	32
II. 1. 5. a. Adsorption en mode statique (batch)	32
II. 1. 5. b. Adsorption en mode continu (dynamique)	33
II. 1. 6. Analyse de données expérimentales du système continu	34
II. 1. 7. Modélisation de l'adsorption en système continu	35
II. 1. 7. a. Modèle de Thomas	35
II. 1. 7. b. Modèle de Yoon-Nelson	35

II. 1. 7. c. Modèle de Bohart-Adams	36
II. 1. 7. d. Modèle de Wolborska	37
II. 1. 7. e. Modèle de BDST	37
II. 1. 8. Classification des isothermes d'adsorption	38
II. 2. MATERIAUX ADSORBANTS	39
II. 2. 1. Définition d'un Bio-adsorbant	40
II. 2. 2. Définition d'un matériau lignocellulosique	40
II. 3. Conclusion	43

Partie 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : MATÉRIELS et MÉTHODES

III. MATERIELS ET METHODES	46
III. 1. METHODES DE PREPARATION	46
III. 1. 1. Préparation des adsorbants	46
III. 1. 1. a. Membrane des coquilles d'œufs	46
III. 1. 1. b. Coquilles de grain de tournesol	47
III. 1. 1. c. Coquilles de gain d'arachide	48
III. 1. 2. Protocole expérimental utilisé	49
III. 1. 3. Préparation et méthode d'analyse du chrome hexavalent	50
III. 1. 4. Préparation et méthode d'analyse des colorants	51
III. 2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	53
III. 2. 1. pH du biomatériau	53
III. 2. 2. Densité apparente	53
III. 2. 3. Analyse granulométrique	53
III. 2. 4. Indice de gonflement	54
III. 2. 5. Détermination du taux d'humidité	55
III. 2. 6. Le pH point de charge zéro (pHzpc)	55
III. 2. 7. Analyse par spectrométrie moléculaire infrarouge (IR)	55
III. 2. 8. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	56
III. 2. 9. La diffraction des rayons X (DRX)	56
III. 2. 10. Potentiel Zêta	58
III. 2. 11. Analyse thermogravimétrique (ATG)	58

III. 2. 12. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	59
III. 2. 13. Analyse par la méthode de Brunauer, Emmettet et Teller (BET)	59
III. 3. EXPERIENCES D'ADSORPTION DU Cr(VI) SUR MCO ET CGT	60
III. 3. 1. Principes et modes opératoires	60
III. 3. 1. a. Influence des différents paramètres sur l'adsorption du Cr(VI)	60
III. 3. 1. b. Régénération des adsorbants MCO et CGT	60
III. 4. EXPERIENCES D'ADSORPTION DE FB ET JB SUR CGA	61
III. 4. 1. Principes et modes opératoires	61
III. 4. 1. a. Influence des différents paramètres sur l'adsorption de la FB et le JB	61
III. 4. 1. b. Régénération de l'adsorbant CGA	61
CHAPITRE IV : RÉSULTATS et DISCUSSION	
IV. Introduction	63
IV. 1. CARACTERISATION DES SUPPORTS	63
IV. 1. 1. pH, densité apparente, indice de gonflement et taux d'humidité	63
IV. 1. 2. Le pH point de charge zéro (pH _{pcz})	64
IV. 1. 3. Analyse par spectrométrie moléculaire infrarouge (IR)	65
IV. 1. 4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	68
IV. 1. 5. La diffraction des rayons X (DRX)	72
IV. 1. 6. Potentiel Zêta	73
IV. 1. 7. Analyse thermogravimétrique	75
IV. 1. 8. Analyse calorimétrique différentielle à balayage	77
IV. 1. 9. Analyse par la méthode de Brunauer, Emmettet et Teller (BET)	78
IV. 2. EXPERIENCES D'ADSORPTION DU Cr(VI) SUR MCO ET CGT	79
IV. 2. 1. Influence des différents paramètres	79
IV. 2. 1. a. Effet de débit d'alimentation	79
IV. 2. 1. b. Effet de la hauteur du lit	81
IV. 2. 1. c. Effet de la concentration	83
IV. 2. 1. d. Effet du pH	85
IV. 2. 1. e. Effet de la force ionique	87
IV. 2. 1. f. Effet de la température	89
IV. 2. 2. Régénération de la colonne de MCO et CGT	91

IV. 2. 3. Mécanisme d'adsorption du Cr(VI) par MCO et CGT	95
IV. 2. 4. Modélisation des résultats	96
IV. 2. 4. a. Modèles de Thomas et Yoon-Nelson	96
IV. 2. 4. b. Modèle de Bohart-Adams et Wolborska	96
IV. 2. 4. c. Modèle de BDST	108
IV. 2. 5. Comparaison des résultats d'adsorption du Cr(VI) sur MCO et CGT avec d'autres matériaux adsorbants	110
IV. 3. Conclusion	113
IV. 4. EXPERIENCES D'ADSORPTION DES COLORANTS FB ET JB SUR CGA	114
IV. 4. 1. Influence des différents paramètres	114
IV. 4. 1. a. Effet de débit d'alimentation	114
IV. 4. 1. b. Effet de la hauteur du lit	116
IV. 4. 1. c. Effet de la concentration	118
IV. 4. 1. d. Effet du pH	120
IV. 4. 1. e. Effet de la force ionique	123
IV. 4. 1. f. Effet de la température	125
IV. 4. 2. Régénération de la colonne de CGA	127
IV. 4. 3. Modélisation des résultats	130
IV. 4. 3. a. Modèles de Thomas et Yoon-Nelson	130
IV. 4. 3. b. Modèle de Bohart-Adams et Wolborska	130
IV. 4. 3. c. Modèle de BDST	141
IV. 4. 4. Comparaison des résultats d'adsorption de FB et JB sur CGA avec la littérature	143
IV. 5. Conclusion	145
CONCLUSION GÉNÉRALE	146
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	149
RESUME	
ABSTRACT	
<i>ملخص</i>	
PUBLICATIONS	

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure 1 :	Structure générale des colorants azoïques.	7
Figure 2 :	Structure du colorant Vert de malachite.	8
Figure 3 :	Structure du colorant anthraquinone.	8
Figure 4 :	Structure du colorant Carmin d'indigo.	9
Figure 5 :	Structure du colorant xanthène.	9
Figure 6 :	Structure du colorant jaune 11.	10
Figure 7 :	Structure de la phtalocyanine.	10
Figure 8 :	Structure du colorant nitrosé.	11
Figure 9 :	Structure du colorant Bleu Capri.	11
Figure 10 :	Structure du colorant rouge acide 27.	12
Figure 11 :	Comportement du colorant à mordant en présence du textile.	13
Figure 12 :	Structure du colorant Gris Irglane.	13
Figure 13 :	Structure du colorant bleu direct 1	14
Figure 14 :	Diagramme de la répartition du Cr(VI) relatif à la concentration en fonction du pH.	21
Figure 15 :	Représentation schématique des structures des espèces de Cr(VI)	21
Figure 16 :	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	31
Figure 17 :	Différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux.	32
Figure 18 :	Description de courbe de percée pour un lit fixe.	34
Figure 19 :	Classification des isothermes selon BRUNAUER, Emmett et Teller.	38
Figure 20 :	Structure d'un matériau lignocellulosique	40
Figure 21 :	Schématique d'une molécule de cellulose.	41
Figure 22 :	Les principaux sucres constituant les hémicelluloses	42
Figure 23 :	Exemple de structure tridimensionnelle de lignine.	42

Figure 24 :	Structure de l'œuf.	47
Figure 25 :	Protocole de préparation de la MCO	47
Figure 26 :	Protocole de préparation de la CGT.	48
Figure 27 :	Protocole de préparation de la CGA.	49
Figure 28 :	Système d'adsorption en flux continu.	49
Figure 29 :	Spectre d'adsorption (a) et courbe d'étalonnage (b) du Cr(VI).	51
Figure 30 :	Structures des colorants: a) FB, b) JB	51
Figure 31 :	Spectre d'absorption (a) et courbe d'étalonnage (b) de la FB.	52
Figure 32 :	Spectre d'absorption (a) et courbe d'étalonnage (b) du JB.	52
Figure 33 :	Tamis vibreur électrique.	54
Figure 34 :	Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta / 2\theta$.	57
Figure 35 :	Point de charge zéro de a) MCO, b) CGA et c) CGT.	64
Figure 36 :	Spectre infrarouge de a) MCO, b) CGA et c) CGT.	67
Figure 37 :	MEB de la MCO avant adsorption a- b) X1500 et c-d) X2500.	69
Figure 38 :	MEB de CGA avant adsorption a)X1000, b)X2000, c)X4000, d)X8000.	70
Figure 39 :	MEB de CGT avant adsorption a)X2000, b)X4000, c)X6000, d) X8000.	71
Figure 40 :	Analyse DRX de a) MCO, b) CGA et c) CGT.	72
Figure 41:	Courbes ATG a) MCO, b) CGA et c) CGT.	76
Figure 42 :	Courbes DSC a) MCO, b) CGA et c) CGT.	77
Figure 43 :	Isothermes d'adsorption-désorption a) MCO, b) CGA et c) CGT.	78
Figure 44 :	Influence du débit sur l'adsorption du Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.	80
Figure 45 :	Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption du Cr(VI) par a)MCO et b)CGT.	82
Figure 46 :	Influence de la concentration initiale du polluant Cr(VI) pour l'adsorption sur a)MCO et b)CGT.	84
Figure 47 :	Influence du pH sur l'adsorption du Cr(VI) par a)MCO et b)CGT.	86
Figure 48 :	Influence de la force ionique sur l'adsorption du Cr(VI) par a)MCO et b)CGT.	88

Figure 49 :	Influence de la température sur l'adsorption du Cr(VI) par a)MCO et b)CGT.	90
Figure 50 :	Désorption du Cr(VI) de la colonne de MCO en utilisant l'eau distillée.	93
Figure 51 :	Courbes de rupture de la MCO régénérée.	93
Figure 52 :	Désorption du Cr(VI) de la colonne de CGT en utilisant l'eau distillée.	94
Figure 53 :	Courbes de rupture de CGT régénérée.	94
Figure 54 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différents débits pour l'adsorption de Cr(VI) par a) MCO et b) CGT	98
Figure 55 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes hauteurs de lit pour l'adsorption du Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.	99
Figure 56 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes concentrations de Cr(VI) pour l'adsorption du Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.	100
Figure 57 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différents pH pour l'adsorption du Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.	101
Figure 58 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes concentrations de NaCl pour l'adsorption du Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.	102
Figure 59 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes températures pour l'adsorption de Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.	103
Figure 60 :	Régression linéaire du modèle BDST à différents points de rupture étudiés pour l'adsorption du chrome hexavalent sur MCO.	108
Figure 61 :	Régression linéaire du modèle BDST à différents points de rupture étudiés pour l'adsorption du chrome hexavalent sur CGT.	109
Figure 62 :	Influence du débit sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.	115
Figure 63 :	Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA	117
Figure 64 :	Influence de la concentration sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA	119
Figure 65 :	Influence du pH sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA	122
Figure 66 :	Influence de la force ionique sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur les coquilles de grain d'arachide.	124
Figure 67 :	Influence de la température sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.	126

Figure 68 :	Désorption de FB sur colonne de CGA en utilisant de l'eau distillée.	128
Figure 69 :	Courbes de rupture pour l'adsorption de la FB sur la CGA régénérée.	128
Figure 70 :	Désorption du JB sur colonne de CGA en utilisant de l'eau distillée.	129
Figure 71 :	Courbes de percée pour l'adsorption de JB sur la CGA régénérée.	129
Figure 72 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différents débits pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.	131
Figure 73 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes hauteurs de lit pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.	132
Figure 74 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes concentrations du colorant pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA	133
Figure 75 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différents pH pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.	134
Figure 76 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes concentrations de NaCl pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA	135
Figure 77 :	Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes températures pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.	136
Figure 78 :	Régression linéaire du modèle BDST à différents points de percée étudiés pour l'adsorption de la FB sur CGA.	141
Figure 79 :	Régression linéaire du modèle BDST à différents points de percée étudiés pour l'adsorption de JB sur CGA.	142

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau 1 :	Principaux groupements chromophores et auxochromes.	7
Tableau 2 :	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles en Algérie.	17
Tableau 3 :	Valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels et les limites de qualité de l'eau de consommation humaine	23
Tableau 4 :	Equations utilisées dans l'analyse en dynamique	34
Tableau 5 :	pH, densité apparente, indice de gonflement et taux d'humidité.	63
Tableau 6 :	Valeur de potentiel zêta de la membrane.	74
Tableau 7 :	Valeur de potentiel zêta de la coquille de grain d'arachide	74
Tableau 8 :	Valeur de potentiel zêta de la coquille de grain de tournesol.	74
Tableau 9 :	Résultats de la surface spécifique BET	78
Tableau 10 :	Données expérimentales relatives aux effets de débits sur l'adsorption du chrome hexavalent par MCO et CGT	79
Tableau 11 :	Données expérimentales relatives aux effets de la hauteur sur l'adsorption du chrome hexavalent par la MCO et CGT.	81
Tableau 12 :	Données expérimentales relatives aux effets de la concentration sur l'adsorption du chrome hexavalent par la MCO et CGT.	83
Tableau 13 :	Données expérimentales relatives aux effets du pH sur l'adsorption du chrome hexavalent par MCO et CGT.	85
Tableau 14 :	Données expérimentales relatives aux effets du NaCl sur l'adsorption du chrome hexavalent par MCO et CGT	87
Tableau 15 :	Données expérimentales relatives aux effets de température sur l'adsorption du chrome hexavalent par la MCO et CGT	89
Tableau 16 :	Données expérimentales relatives aux effets du cycle d'adsorption du chrome hexavalent par MCO.	92
Tableau 17 :	Données expérimentales relatives aux effets du cycle d'adsorption	92

du chrome hexavalent par CGT.

Tableau 18 :	Paramètres des modèles de Thomas et Yoon-Nelson pour l'adsorption de Cr(VI) par MCO dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.	104
Tableau 19 :	Paramètres des modèles de Thomas et Yoon et Nelson pour l'adsorption de Cr(VI) par la CGT dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire	105
Tableau 20 :	Paramètres des modèles de Bohart-Adams et Wolborska pour l'adsorption de Cr(VI) par MCO dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire	106
Tableau 21 :	Paramètres des modèles de Bohart - Adams et Wolborska pour l'adsorption de Cr(VI) par CGT dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.	107
Tableau 22 :	Constantes calculées du modèle BDST pour l'adsorption du Cr(VI) sur MCO.	108
Tableau 23 :	Constantes calculées du modèle BDST pour l'adsorption du chrome hexavalent sur CGT	109
Tableau 24 :	Comparaison des résultats d'adsorption du chrome hexavalent sur MCO et CGT avec la bibliographie.	111
Tableau 25 :	Données expérimentales relatives aux effets de débits pour l'adsorption de la FB et JB sur les coquilles de grain d'arachide.	114
Tableau 26 :	Données expérimentales relatives aux effets de la hauteur pour l'adsorption de la FB et JB sur les coquilles de grain d'arachide.	116
Tableau 27 :	Données expérimentales relatives aux effets de la concentration pour l'adsorption de la FB et la JB sur les coquilles de grain d'arachide.	118
Tableau 28 :	Données expérimentales relatives aux effets du pH pour l'adsorption de la FB et JB sur les coquilles de grain d'arachide.	121
Tableau 29 :	Données expérimentales relatives aux effets du NaCl pour l'adsorption de la FB et JB sur les coquilles de grain d'arachide.	123
Tableau 30 :	Données expérimentales relatives aux effets de température pour	125

l'adsorption de la FB et JB sur CGA.

Tableau 31 :	Données expérimentales relatives aux effets du cycle d'adsorption de la FB sur les coquilles de grain d'arachide	127
Tableau 32 :	Données expérimentales relatives aux effets du cycle d'adsorption du JB sur les coquilles de grain d'arachide	127
Tableau 33 :	Paramètres des modèles de Thomas et Yoon Nelson pour l'adsorption de FB par CGA dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.	137
Tableau 34 :	Paramètres des modèles de Thomas et Yoon Nelson pour l'adsorption de JB par CGA dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.	138
Tableau 35 :	Paramètres des modèles de Bohart - Adams et Wolborska pour l'adsorption de FB par CGA dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.	139
Tableau 36 :	Paramètres des modèles de Bohart - Adams et Wolborska pour l'adsorption de JB par CGA dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.	140
Tableau 37 :	Constantes calculées du modèle BDST pour l'adsorption de la FB sur CGA	141
Tableau 38 :	Constantes calculées du modèle BDST pour l'adsorption de JB sur CGA	142
Tableau 39 :	Comparaison des résultats d'adsorption de FB et JB sur CGA avec la bibliographie	144

Abréviations et symboles

Abréviations et symboles	Désignation	Unité
ADN	Acide DésoxyriboNucléique	
BDST	Bed Depth Service Time	
C_0	Concentration initiale d'adsorbat	mgL^{-1}
C_{ads}	Concentration adsorbée	mgL^{-1}
CAR/PP	Centre d'Activité Régionale pour la Production plus Propre	
COT	Carbone Organique Total	mg de C/L
C_t	Concentration résiduelle d'adsorbat à l'instant t	mgL^{-1}
D	Débit de filtration	ml min^{-1}
DBO_5	Demande Biologique d'Oxygène pendant 5 jours	mg
DCO	Demande Chimique d'Oxygène	mg
EPA	Agence de Protection de l'Environnement	
FB	Fuschine Basique	
JB	Jaune Brillant	
JORA	Journal Officiel République Algérienne	
K_{BA}	Constante cinétique de Bohart-Adams	$\text{Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$
K_{th}	Constante cinétique de Thomas	$\text{ml mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
K_{YN}	Constante cinétique de Yoon-Nelson	min^{-1}
m	Masse de l'adsorbant	mg
MES	Matières En Suspension	
N'_0	Capacité d'adsorption d'après BDST	mg L^{-1}
N_0	Capacité de sorption maximale	mg L^{-1}
N_{exp}	Capacité de sorption maximale expérimentale	mg L^{-1}
OMS	Organisation Mondiale de la Santé	
pH	potentiel Hydrogène	
PCZ	Point de Charge Zéro	
q_{exp}	Quantité expérimental d'adsorbat adsorbé par g d'adsorbant	mg.g^{-1}
q_{th}	Quantité théorique du soluté adsorbé par gramme	mg.g^{-1}

	d'adsorbant	
Q_{total}	Quantité totale de l'adsorbant adsorbé	mg
R	Constante des gaz parfaits	Joule/mole K
R%	Pourcentage total de soluté	%
t	Temps de contact	min
T	Température absolue	K, °C
t_b	Temps de fuite	min
t_e	Temps exhaustif	min
U	La vitesse superficielle du fluide	mm min ⁻¹
UICPA	Union International de la Chimie Pur et Appliquée	
V	Volume de l'adsorbant	mL
V_{eff}	Volume de l'effluent	mL
W_{total}	Quantité totale d'adsorbant transmit dans la colonne	mg
Z	Hauteur du lit	mm
ZTM	Zone de Transfert de Masse	
β_a	Le coefficient cinétique de transfert de masse externe	min ⁻¹
τ	Temps nécessaire pour le passage de 50% de sorbat	min

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'eau est considérée comme l'un des plus grands problèmes environnementaux auxquels nous sommes confrontés aujourd'hui, en raison de la croissance démographique spectaculaire et des grandes activités industrielles, qui entraînent des rejets élevés d'eaux usées domestiques et industrielles. Les colorants et les métaux lourds sont l'un des principaux types de polluants que l'on peut trouver dans les eaux usées industrielles en raison de l'utilisation importante de ces éléments dans différentes industries.

L'utilisation croissante des colorants dans différents domaines et son évacuation dans les eaux usées a engendré un grave problème environnemental. Environ 700 mille tonnes de colorants synthétiques sont produits annuellement dans le monde. Et plus de 10 milles colorants et pigments ont été appliqués dans l'industrie [1,2]. Ces colorants constituent une nuisance énorme pour la santé humaine et l'environnement.

Parmi les métaux lourds, le chrome qui est largement utilisé dans différentes activités industrielles, notamment les alliages, la métallurgie, le textile, la galvanoplastie, la teinture des textiles et le tannage du cuir, ce qui entraîne une forte contamination des eaux par le chrome. Le Cr(VI) est potentiellement toxique, cancérigène et mutagène [3–6]. Il est donc obligatoire que toutes les eaux usées industrielles soient soumises à un traitement avant d'être rejetées, afin de réduire les concentrations de Cr(VI) dans les effluents en dessous des normes de rejet autorisées $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ et $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ pour les eaux de surface et l'eau potable, respectivement selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et L'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (EPA) [7–9].

Plusieurs techniques ont été appliquées pour éliminer les colorants et les métaux lourds, dont le Cr(VI), de l'eau, généralement par précipitation chimique/électrochimique [10], filtration sur membrane [11], adsorption [12], échange d'ions [13], coagulation/floculation [14] et photocatalyse [15]. Toutefois, ces méthodes présentent certains inconvénients, tels qu'un faible rendement, l'utilisation de grandes quantités de produits chimiques et d'énergie. Parmi ces techniques, l'adsorption qui est très pratique et facile à utiliser pour l'élimination des colorants et métaux lourds de l'eau. Le charbon actif, adsorbant le plus utilisé, est assez cher et nécessite un coût de régénération élevé, l'utilisation de matériaux naturels et industriels comme adsorbants alternatifs a récemment fait l'objet d'une grande attention. Différents bio-adsorbants, y compris des déchets agricoles et industriels, et des matériaux ligno-cellulosiques ont été utilisés en raison de leur grande capacité d'adsorption et de leur faible coût [16–21]

Pour mieux comprendre la capacité d'adsorption des biomatériaux utilisés, il a été nécessaire d'utiliser différentes caractérisations comme la diffraction des rayons X, la surface spécifique, etc. Pour les essais d'adsorption, et afin d'optimiser le traitement, plusieurs influences ont été considérées, tels que l'effet du débit, hauteur du lit, concentration initiale du polluant, $pH_{initial}$ de la solution, température et force ionique. Des études de régénération ont été menées pour justifier la possibilité de réutiliser le biomatériau. Enfin, Les résultats expérimentaux obtenus ont été modélisés avec des modèles conventionnels d'isothermes d'adsorption.

Dans ce contexte, l'objectif principal est la valorisation des déchets naturels abondant dans la nature MCO, CGA et CGT en les appliquant comme bio-adsorbants alternatifs dans le traitement des effluents liquides (Chrome hexavalent, Fuchsine Basique et Jaune Brillant) par adsorption en système dynamique.

La progression de cette thèse basée sur la valorisation des biomatériaux MCO, CGT et CGA pour le traitement des eaux se divise en deux grandes parties :

Partie 1 : composée de deux chapitres comprenant la recherche bibliographique.

Chapitre I : représente une étude bibliographique sur les différents colorants utilisés en industrie textile, y compris les colorants étudiés. En second lieu, une description des notions générales sur les métaux lourds en particulier le chrome hexavalent. Enfin, une instauration d'un bref aperçu sur les procédés de traitement conventionnels des effluents liquides.

Chapitre II : donne des généralités sur le phénomène d'adsorption (choisi comme processus de traitement) et expose le mécanisme de l'équilibre adsorption-désorption, quelques modèles les plus utilisés d'adsorption en mode dynamique (Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams, Wolborska et BDST (Bed Depth Service Time)), les différents isothermes décrivant ce processus, etc. de même une synthèse bibliographique sur les bio-adsorbants à fait l'objet.

Partie 2 : comprend l'étude expérimentale et les résultats et discussion, ces derniers sont répartis en deux chapitres.

Chapitre III : englobe la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la préparation des bio-adsorbants utilisés et la réalisation pratique de leurs caractérisations.

Chapitre IV : regroupe l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions y compris une étude comparative des résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats sont résumés avec des perspectives.

Partie 1

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

POLLUANTS

I. Introduction

La pollution de l'environnement est l'un des problèmes majeur dans le monde, les industries constituent la première source de pollution [22]. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion [23]. Les colorants trouvent une multitude d'application dans la vie quotidienne : le papier, le cuir, le plastique, comme additifs à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques, etc.[24–26]. L'industrie du textile consomme 80% de tous les colorants synthétiques appliqués pour teindre 40 millions de tonnes annuellement [2]. Après consommation, 15% des colorants synthétiques sont perdus pendant la fabrication et les transformations. Les effluents aqueux provenant des industries de production et d'application de colorants présentent un problème écologique très grave même à faibles concentrations en colorant [27]. Sans compter la couleur inesthétique de l'effluent, les colorants dans les eaux usées présentent un problème spécifique dû à leur toxicité, leur bioaccumulation et leur faible biodégradabilité [28]. Aussi, ils sont difficiles à décolorer en raison de leur structure complexe et leur origine synthétique.

D'après le rapport publié en 2002 par le Centre d'Activité Régionale pour la Production Propre (CAR/PP), l'Algérie est dotée de 39 entreprises dans le secteur de textile, et y consomme 40,12 tonnes de colorants et pigments/ an, 16356 tonnes/ an de matières auxiliaires et une quantité d'eau dépassant 4,8 millions tonnes/an [29]. 30% des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70% réalisent le rejet sans épuration préalable [29]. Cependant la pratique de recyclage des eaux industrielles n'est pas encore développée.

De même, l'utilisation intensive de métaux lourds par les industries pose souvent des problèmes sous forme d'eaux usées qui interfère avec l'utilisation bénéfique prévue et qui engendre une toxicité plus ou moins importante sur l'humanité et l'écosystème [30].

La pollution du milieu hydrique par les métaux toxiques, présente à l'heure actuelle un problème sérieux dans plusieurs pays du monde vue que ces derniers sont bio-accumulable, toxiques à de très faibles concentrations et ne sont pas biodégradables [31].

A cet effet, des législations de plus en plus sévères sont apparues, impliquant le développement de procédés d'épuration plus sophistiqués.

I. 1. LES COLORANTS

I. 1. 1. Définition du colorant

Les colorants, composés chimiques colorés naturels ou synthétiques en général organiques, ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions [8].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le visible. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion, transmission ou diffusion sur un corps, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore cède facilement un électron, plus la couleur est intense [34]. Les colorants solubles dans le milieu qu'il colorent sont appelés teinture ; et pigment, lorsque ces derniers sont insolubles et se dispersent seulement dans la matière [35]. La structure chimique d'une molécule de colorant est constituée de trois parties ; un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant [33].

I. 1. 1. a. Les groupements chromophores

Les chromophores (littéralement : porteurs de couleur), sont des groupes aromatiques conjugués, comportant des doublets non liants (liaisons π) ou des complexes de métaux de transition, dont les électrons absorbent dans le visible [35]. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone (Tableau 1).

I. 1. 1. b. Les groupements auxochromes

Les groupements auxochromes (littéralement : augmentent la couleur) sont divers groupements chimiques polaires qui peuvent augmenter la conjugaison des chromophores et permettent et/ou améliorent la fixation du colorant sur le substrat ciblé [25]. Les principaux groupements chromophores et auxochromes sont représentés dans le tableau 1 [25].

Tableau 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupement chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitrozo (-NO= ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfures (>C= S)	Groupements donneurs d'électrons

I. 1. 2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects : la classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant (nature de son groupe chromophore). La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur (en se reposant sur la nature de son groupement auxochrome) [36].

I. 1. 2. a. Classification chimique

- **Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont des composés aromatiques, contenant un groupement azoïque (-N=N-) ou plus, ces colorants constituent la plus large classe des colorants synthétiques utilisés [25]. Ils représentent 70% du marché des colorants [37]. 15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [38]. Ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [35].

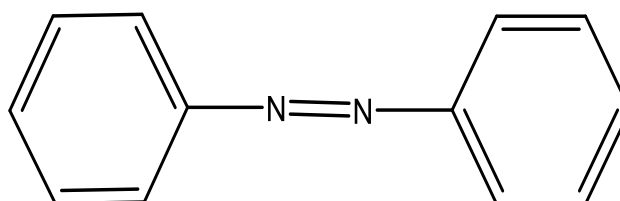


Figure 1 : Structure générale des colorants azoïques.

- **Les colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés sont des hydrocarbures possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Ils présentent une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances [39]. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille [39,40]. En raison de ces usages largement diversifiés, on trouve souvent les colorants triphénylméthanés dans les eaux usées, ces colorants sont jugés cancérigènes et génotoxiques [40].

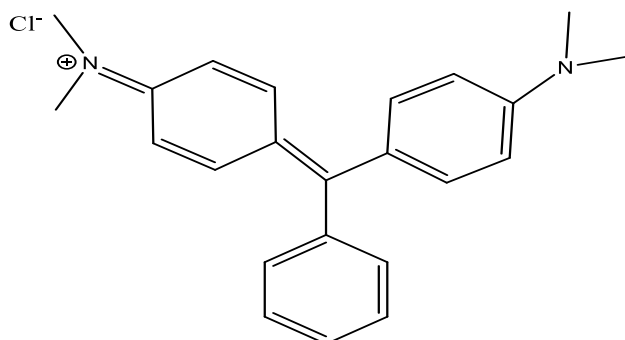


Figure 2 : Structure du colorant Vert de malachite.

- **Les colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques, possède une formule générale dérivée de l'anthracène ce qui montre que le chromophore est un noyau quinonique, sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [26]. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène. Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbres est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine [41].

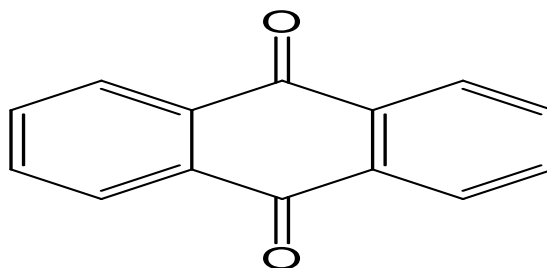


Figure 3 : Structure du colorant anthraquinone.

- **Les colorants indigoïdes**

Ces colorants tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent (dérivé dibromo-6,6-indigo). Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [25]. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques, en confiserie, ainsi que dans les diagnostics [42].

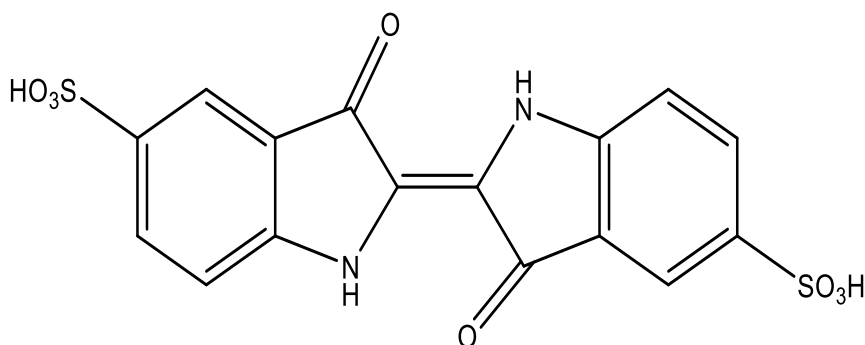


Figure 4 : Structure du colorant Carmin d'indigo.

- **Les colorants xanthènes**

Les Xanthènes sont les dérivés substitués du Xanthène, ce dernier est un composé organique tricyclique constitué d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques. Les colorants de type xanthène ont tendance à être fluorescents et brillants. Beaucoup de colorants Xanthènes peuvent être préparés par condensation des dérivés de l'anhydride phtalique sur les dérivés de la résorcine ou du 3-aminophénol.

Le Xanthène soluble dans des solvants tels que le benzène, l'éther diéthylique ou le chloroforme ; assez mal à se solubiliser dans l'éthanol et insoluble dans l'eau [43].

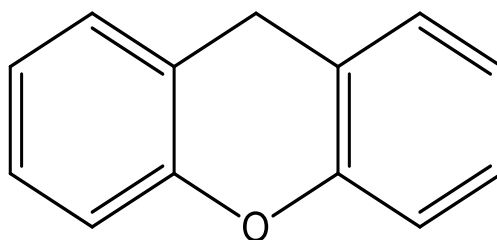


Figure 5 : Structure du colorant xanthène.

- **Les colorants polyméthiques**

Les colorants méthines et polyènes ont des chaînes carbonées de liaisons conjuguées.

Les caroténoïdes sont les principaux colorants polyènes dans lesquels des groupements aliphatiques ou alicycliques terminent les chaînes. Dans les colorants polyméthiques des chaînes à nombre impair de carbone sont terminées de part et d'autre, par un donneur et un attracteur d'électrons. Ces colorants peuvent être des cations, des anions ou des entités neutres. Les colorants cyanines sont les plus connus de cette classe.

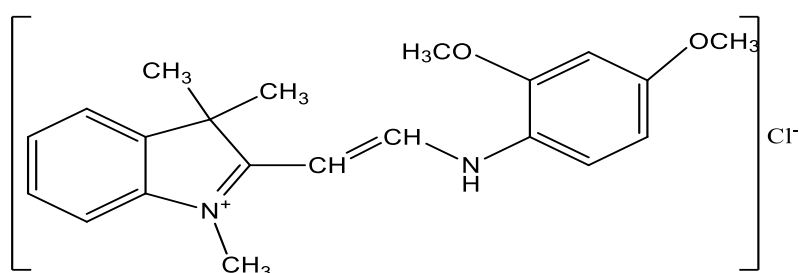


Figure 6 : Structure du colorant jaune 11.

Dans cette catégorie de colorants, on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores méthine par un groupe azométhine N-substitué [44].

- **Les colorants phtalocyanines**

Les phtalocyanines sont caractérisées par une structure complexe basée sur l'atome métallique central. Il forme des complexes avec nombreux métaux du tableau périodique [36]. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [41].

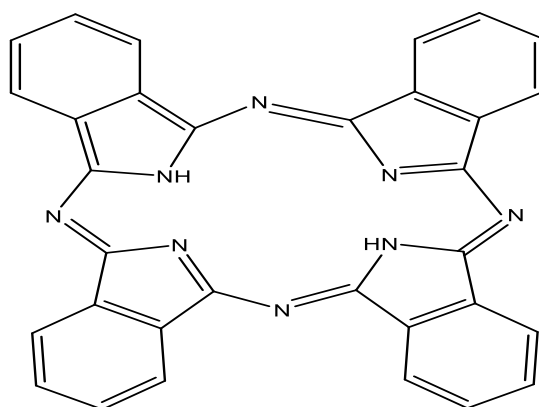


Figure 7 : Structure de la phtalocyanine.

- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés présentent une structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [26]. Ces colorants sont moins répandus et présente un faible intérêt industriel.

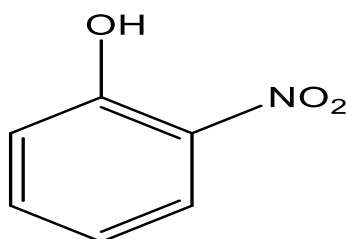


Figure 8 : Structure du colorant nitrosé.

I. 1. 2. b. Classification tinctoriale

Le classement par domaine d'application renseigne sur la solubilité du colorant, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de sa fixation.

- **Les colorants cationiques (basiques)**

Les colorants basiques, solubles dans l'eau, présentent une charge électrique positive. Ce sont des sels de composés des groupes amino libres ou substitués [45,46]. Les colorants basiques se signalent par leur pouvoir tinctorial et leur grande vivacité. La solidité à la lumière des colorants basiques sur fibres de cellulose est en général faible. C'est pourquoi les pays industriels les emploient beaucoup moins actuellement. La plupart de ces colorants ne sont plus appliqués qu'à la fabrication d'articles de fantaisie de très grande vivacité de couleurs [46]. Les colorants basiques ont trouvé une importante application dans la coloration des cuirs de tannage végétal, les produits tannants contenus dans le cuir formant des sels insolubles avec les groupes basiques des colorants, d'où une bonne solidité à l'usage [46].

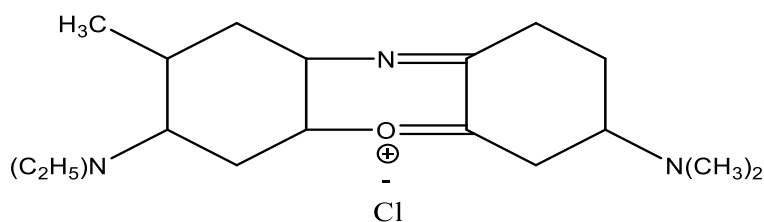


Figure 9 : Structure du colorant Bleu Capri.

- **Les colorants anioniques**

Cette catégorie contient les colorants acides, à mordant, métallifères et directs. Certains de ces colorants contiennent des groupements fonctionnels qui sont des sels de sodium, des acides sulfoniques ou carboxyliques. Ces groupements fonctionnels fournissent la solubilité dans l'eau au colorant [47]. Les colorants anioniques sont appliqués directement sur le tissu avec une large gamme de couleurs. Cependant, ils ont une tendance à avoir une mauvaise fixation, engendrant sur les effluents textiles une contamination du fait qu'ils sont toxiques et cancérogènes.

- **Colorants acides**

Les colorants acides sont des molécules organiques contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels de sel d'acide sulfonique NaSO_3^- ou carboxylique NaCOO^- , grâce à ces derniers, les colorants acide sont très solubles dans l'eau et sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. En outre, ils appartiennent aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. L'affinité colorant/fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [25,44].

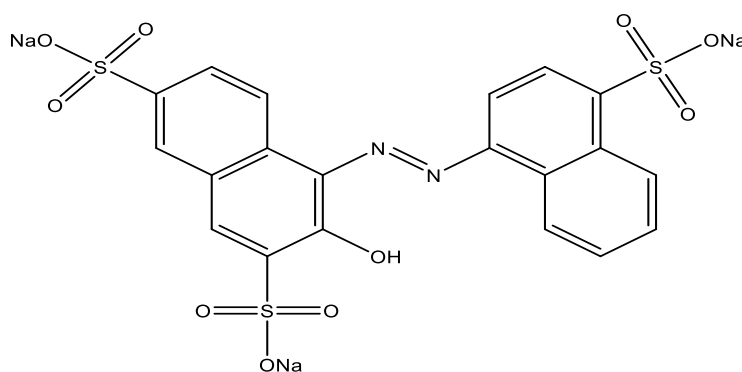


Figure 10 : Structure du colorant rouge acide 27.

- **Colorants à mordants**

Les colorants à mordant sont des colorants acides possédant des sites spéciaux autres que les groupes acides anioniques de sel qui peuvent réagir avec un mordant de sel métallique. Ces colorants sont chélatés avec des ions métalliques pour former un complexe organométallique fort d'une solubilité limitée et de plus grande solidité à la couleur [47].

En effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvaient se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile [47–49]. Le Comportement du colorant à mordant en présence du textile est représenté dans la figure 11 [50].

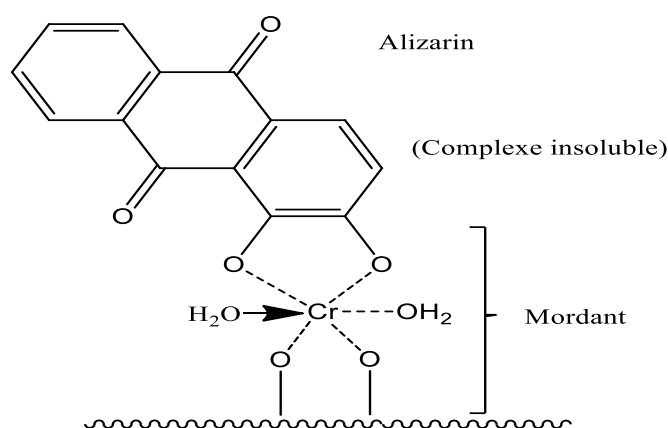


Figure 11 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

- Colorants métallifères

Les colorants métallifères présentent des niveaux de solidité assez importante, du fait de la formation de complexes avec un ion métallique. Afin d'éviter l'opération de mordantage, le métal est incorporé au colorant lui-même en formant un complexe métallifère au préalable au lieu de le précipiter dans la fibre de façon subséquente. Ainsi, les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Ni, Cr, Co). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie et le polyamide.

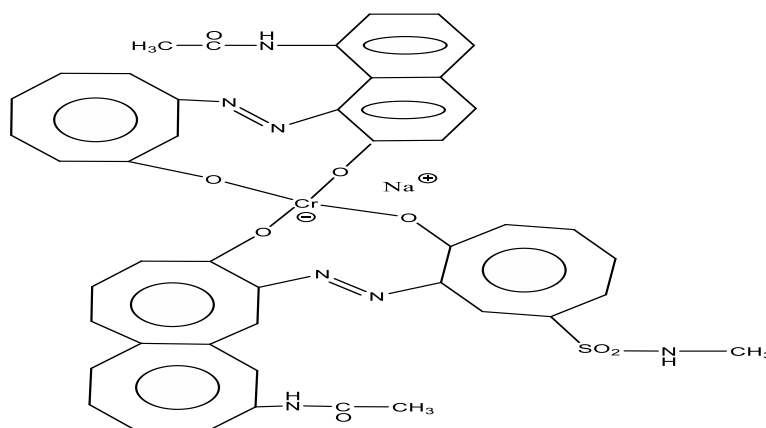


Figure 12 : Structure du colorant Acide noir 60 (C.I acid black 60).

- Colorants directs

Les colorants directs (également appelés substantifs), sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfoniques acides ($R-SO_3Na$) comme solubilisant) qui montent sans mordantage sur les fibres cellulosiques. Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. [46,50].

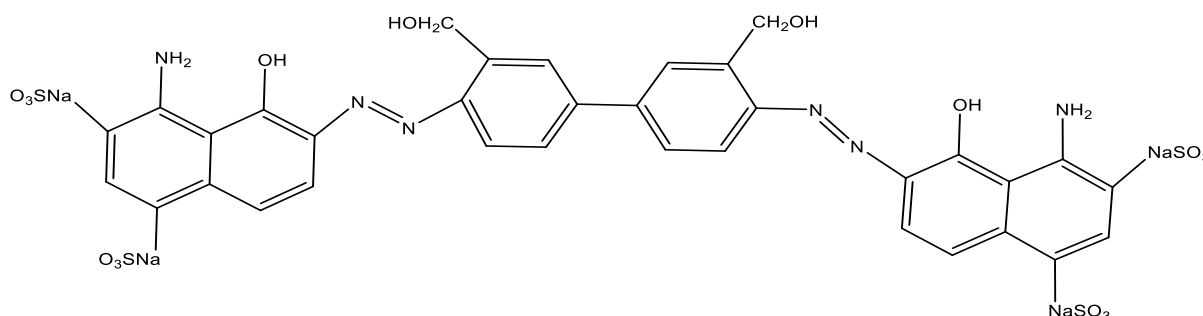


Figure 13 : Structure du colorant bleu direct 1.

I. 1. 3. Choix des colorants utilisés

Dans la présente étude, le choix des colorants utilisés (Fuchsine Basique et Jaune Brillant) répond aux critères suivants : leurs solubilités élevées dans l'eau et l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible. Dans un but comparatif, les colorants ont été choisis différemment au point de vue type et structure : le premier cationique et le second anionique.

I. 1. 3. a. La Fuchsine basique

- **Définition de la Fuchsine basique**

La fuchsine est un colorant d'aspect solide sous forme de cristaux (poudre) de couleur vert mordoré et de couleur rouge violet en solution aqueuse. Son pH libre varie entre 5 et 6. Le nom fuchsine évoque la couleur proche de celle des fleurs de fuchsia.

La fuchsine basique est un colorant triamino-triphénylméthane de formule moléculaire $C_{20}H_{20}ClN_3$. Il s'agit d'un mélange de trois colorants, Pararosaniline, Rosaniline et Magenta I, appelé ainsi Magenta II. C'est l'un des rares colorants de nature inflammable [51]. Il existe dans le commerce, toute une série de colorants qu'on peut ranger sous le nom de fuchsine basique C.I Basic Violet 14; Chlorure de rosaniline; Chlorhydrate de rosaniline; Chlorure de rosanilinium; Magenta; Magenta de base; C.I. Violet basique; Fuchsine de base; Fuchsine basique [52].

- **Domaines d'utilisation de la fuchsine basique**

La fuchsine tient toujours une place dans la teinture et impression des fibres textiles en industrie textile tels que le coton le cuir la soie et le papier [53]. Elle est également utilisée dans la médecine et la biologie, en radiothérapie, dans les tatouages, en coloration au microscope photonique (coloration de tissu biologique acide, basophile), en coloration des tissus collagènes, en coloration de Feulgen (le réactif de Schiff préparé à partir de la fuchsine basique est le colorant le plus utilisé pour l'hydrolyse de l'ADN. Il se fixe sur les groupements aldéhydiques libérés pour donner une coloration rouge aux chromosomes) et en coloration de Gram pour mettre en évidence les propriétés de la paroi bactérienne [54,55]. La Fuchsine basique est peu utilisée en chimie comme indicateur d'oxydo-réduction [56].

I. 1. 3. b. Le Jaune Brillant

- **Définition du Jaune Brillant**

Le jaune brillant est un colorant d'aspect solide sous forme de cristaux de couleur jaune (la couleur passe du jaune à l'orange dans la plage de pH 6,5-8,0) [57]. Le jaune brillant est un colorant azoïque anionique direct de formule moléculaire $\text{Na}_2\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ [58,59]. Contrairement à la plupart des colorants azoïques qui n'ont qu'une seule liaison $-\text{N}=\text{N}-$ dans leur structure, le JB contient deux ponts azoïques pour relier les cycles aromatiques. Ce colorant, comme d'autres colorants anioniques est soluble dans l'eau [60].

Il existe dans le commerce, toute une série de colorants qu'on peut ranger sous le nom du jaune brillant tels que Jaune direct 4; Papier jaune CB ; Jaune de fénamine ; Tetrodirect Jaune B [61]

- **Domaines d'utilisation du jaune brillant**

Le Jaune brillant peut être utilisé pour la teinture des textiles, de la soie, du coton, des fibres, etc. [62,63]. Ce colorant est également utilisé comme indicateur de pH dans la région neutre [57,64], indicateur photométrique pour le magnésium [65], capteur optique pour le pH, le NH_3 et l'urée [64,66] ainsi que dans la synthèse électrochimique de colorants polypyrrol-azoïques composites [67].

I. 1. 4. Toxicité des colorants

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leurs charges chimiques. Sous l'action des microorganismes, différents ions tels que les nitrates et les phosphates peuvent être évacués dans le milieu naturel [68]. A de forte dose, ces minéraux sont toxiques en pisciculture et altère la production d'eau potable. Leurs consommations par les plantes aquatiques accélèrent la prolifération anarchique de celles-ci (l'eutrophisation) et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

A des rejets ponctuels, des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu, de ce fait, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne en oxygène (Sous-oxygénation). Une dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau selon l'estimation de Manahan [69].

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs nauséabonde et des colorations anormales. Les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Les colorants organiques synthétiques sont des composés très résistants à la bio-dégradation [70]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique.

Due à la bioaccumulation des colorants, les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [50]. Les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [71]. Or, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [72].

Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [73,74].

I. 1. 5. Normes et réglementations des rejets textiles

En vue de préserver la qualité de l'environnement, les réglementations du traitement des rejets textiles sont en continuelle évolution en raison de la définition des normes de plus en plus restrictives et strictes. Ainsi, les mesures préventives et correctrices prennent aujourd'hui une place de plus en plus importante dans le milieu industriel. Malheureusement dans les pays africains, notamment en Algérie, les conventions qui nous permettent de définir les responsabilités de chacune des parties mise en cause lors du rejet restent une culture très loin à l'application en réalité. La réglementation industrielle générale, mise en place en Algérie concernant les concentrations maximales en rejet, est donnée par le tableau 2 [75].

Tableau 2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents en Algérie.

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installation
Température	°C	30	30
pH	-	6,5-8,5	6,5 - 8,5
MES	mg L ⁻¹	35	40
Azote Kjeldahl	mg L ⁻¹	30	40
Phosphore total	mg L ⁻¹	10	15
DBO5	mg L ⁻¹	35	40
DCO	mg L ⁻¹	120	130
Matière décantable	mg L ⁻¹	0,4	0,5
Matière non dissoute	mg L ⁻¹	30	40
Oxydabilité	mg L ⁻¹	100	120
Permanganate	mg L ⁻¹	20	25
Aluminium	mg L ⁻¹	3	5
Substances toxiques bioaccumulables	mg L ⁻¹	0,005	0,01
Cyanures	mg L ⁻¹	0,1	0,15
Fluor et composés	mg L ⁻¹	15	20
Indice de phénols	mg L ⁻¹	0,3	0,5
Hydrocarbures totaux	mg L ⁻¹	10	15
Huiles et graisses	mg L ⁻¹	20	30
Cadmium	mg L ⁻¹	0,2	0,25
Cuivre total	mg L ⁻¹	0,5	1

Mercure total	mg L ⁻¹	0,01	0,05
Plomb total	mg L ⁻¹	0,5	0,75
Chrome total	mg L ⁻¹	0,5	0,75
Etain total	mg L ⁻¹	2	2,5
Manganèse	mg L ⁻¹	1	1,5
Nickel total	mg L ⁻¹	0,5	0,75
Zinc total	mg L ⁻¹	3	5
Fer	mg L ⁻¹	3	5
Composés organiques chlorés	mg L ⁻¹	5	7

I. 2. LES METAUX LOURDS

I. 2. 1. Définition des métaux lourds

Selon la classification périodique des éléments, Les métaux comprennent les éléments du bloc s (alcalins et alcalino-terreux), ceux du bloc d (éléments de transition) et ceux du bloc p qui sont situés sous une diagonale allant du bore à l'astate, à l'exception de l'hydrogène. Ils possèdent les propriétés suivantes [77,78]:

- Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure.
- Malléable.
- Aspect brillant.
- Bonne conductivité thermique et électrique.
- Electrons de conduction faiblement liés (formation des liaisons ioniques).

De nombreuses définitions ont été proposées pour définir les métaux lourds dont certaines sont basés sur la densité, sur le nombre atomique ou poids atomique, sur les propriétés chimiques ou bien selon leur toxicité [79]. Ces définitions sont énumérées dans le rapport technique de l'UICPA [79]. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme [79,80]:

- les métaux ayant une masse volumique (densité) supérieure à 5 g cm⁻³.
- Les métaux ayant un numéro atomique élevé (supérieur à celui du sodium (Z=11)).
- Les métaux ayant un numéro atomique entre 21 (scandium) et 92 (uranium).
- Les métaux considérés comme éléments toxiques.
- Les métaux réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N).

I. 2. 2. Le chrome

Le chrome est le vingt énième élément le plus abondant dans la nature [81]. Il ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, il est plutôt sous forme d'oxyde, combiné avec l'oxygène, le fer ou le plomb tels que la chromite (FeCrO_4) [82]. Les processus de lessivage des sols par la pluie ainsi que l'altération et l'érosion des roches sont des sources naturelles importantes de libération du chrome dans l'environnement et de son acheminement vers les eaux de surface et les nappes phréatiques. La vapeur de chrome se dépose progressivement sur les sols et les milieux aquatiques du fait de son condensation sur les particules atmosphériques [83]. Le chrome est utilisé dans diverses industries telles que l'industrie de fabrication de produits chimiques (colorants, caoutchouc, peintures et produits pharmaceutiques) et l'industrie de la finition des métaux [84]. Il existe de nombreux composés de chrome selon le nombre d'oxydation. Seuls les composés trivalents Cr(III) et hexavalent Cr(VI) sont détectés dans l'environnement en quantités significatives. Le chrome hexavalent est la plupart du temps introduit dans l'environnement par les activités industrielles [85]. Le chrome trivalent est relativement inerte, il forme des précipités et il s'adsorbe sur des phases solides, il peut aussi former des complexes solubles avec les ligands organiques qui peuvent exister dans les eaux naturelles [86].

I. 2. 3. Propriétés physico-chimiques du chrome

La dénomination du nom chrome vient du mot grec « chroma » qui signifie couleur. Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, c'est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté [87], de numéro atomique 24, de masse atomique 51,996 g mol⁻¹, de densité 7,14 g cm⁻³, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution avec le fer (rayons ioniques très proches). Il appartient au groupe (VI b) du tableau périodique de Mendeleïev. Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo-réducteur du milieu naturel (les conditions redox et de pH conditionnent la forme sous laquelle se trouve l'ion métallique dans l'environnement) [88]. Contrairement au chrome trivalent qui est modérément soluble et possède la forme la plus stable du chrome, le chrome hexavalent est fortement soluble ce qui le rend plus biodisponible et plus toxique [86].

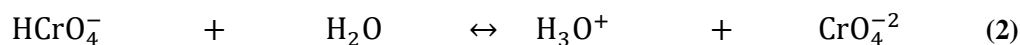
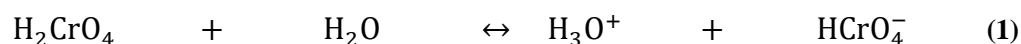
I. 2. 3. a. Le chrome trivalent Cr (III)

Le chrome trivalent a peu d'affinité pour l'oxygène, c'est pour cette raison qu'il a tendance à former un nombre de complexes avec des ligands organiques ou non. Parmi les ligands suivants OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et NO_3^- seul OH^- ce complexe de façon significative avec le chrome trivalent. Le Cr(III) présent sous forme cationique est stable en conditions réductrices. Dans les conditions physico-chimiques des sols, le Cr trivalent est présent sous plusieurs formes: Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [89].

I. 2. 3. b. Le chrome hexavalent Cr (VI)

Le chrome hexavalent est un oxydant très puissant. On le retrouve sous des formes oxydés ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- et CrO_4^{2-}), ces derniers sont très soluble dans l'eau et donnent une couleur rouge-orangé à la solution aqueuse. Étant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présents dans les systèmes naturels [90]. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion chromate plutôt que l'ion dichromate. Il peut se complexer avec les ligands organiques tels que les acides humiques de haut poids moléculaire, aussi il forme des complexes avec des ligands inorganiques tels que les phosphates, les chlorures et les sulfates. [90]. A la différence du chrome trivalent, les complexes du chrome hexavalent sont faiblement absorbés sur les surfaces inorganiques, constituant ainsi la forme la plus mobile du chrome.

Le chrome hexavalent se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H_2CrO_4 qui se dissocie pour donner les formes ioniques (HCrO_4^- et CrO_4^{2-}) selon les équations suivantes :



Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques relatif à la concentration en fonction du pH, est illustré dans la figure 14.

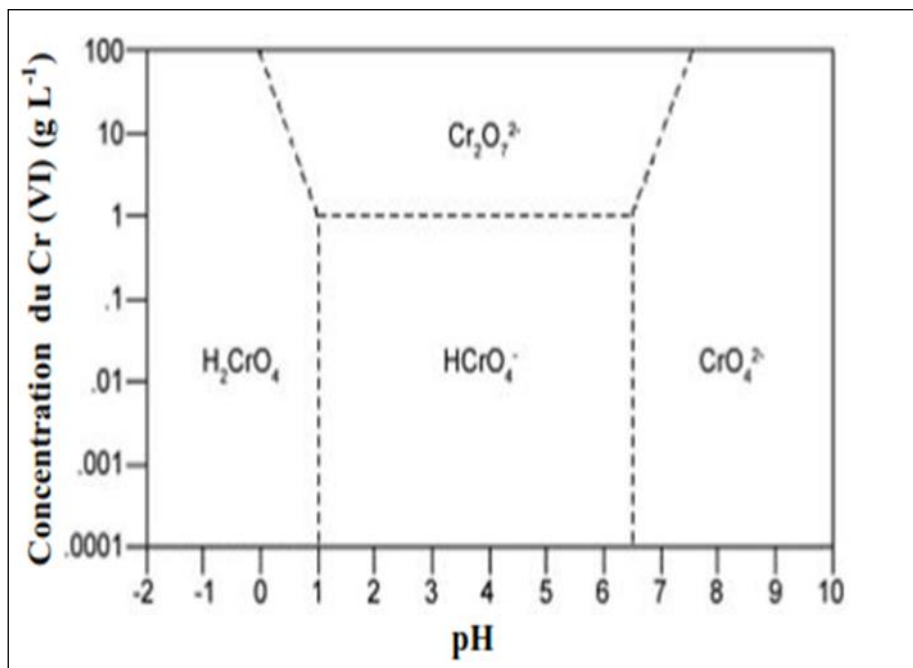


Figure 14 : Diagramme de la répartition du Cr(VI) relatif à la concentration en fonction du pH.

La représentation schématique de la structure des espèces de Cr (VI) sont données dans la figure 15 [91].

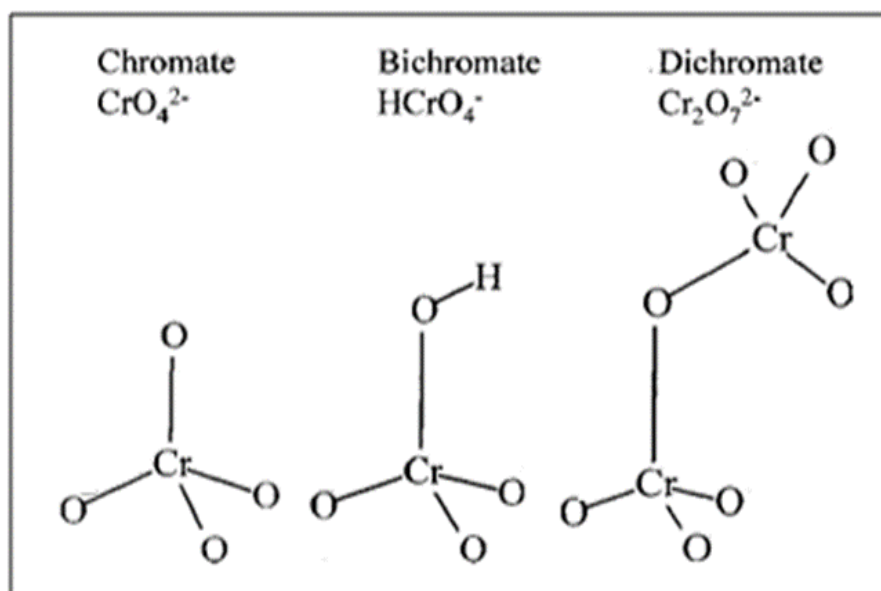


Figure 15 : Représentation schématique des structures des espèces de Cr(VI).

I. 2. 4. Source du chrome dans l'environnement

I. 2. 4. a. Source naturelle

Le Chrome est naturellement présent dans les milieux naturels, Il se retrouve dans les trois compartiments de l'environnement, l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants.

L'altération et l'érosion des roches ainsi que les précipitations de la pluie sont une source considérable de libération du chrome dans l'environnement et de son acheminement vers les eaux de surface et les eaux souterraines [92].

Les principales sources d'émission de chrome dans l'atmosphère sont la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Le transport par le vent des poussières de route et des usines de production de ciment [93].

I. 2. 4. b. Source industrielle

Les quantités de chrome introduites dans l'environnement sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle comme l'industrie chimique, les usines de production de ciment, le tannage etc. [93].

I. 2. 5. Utilisation du chrome

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Le chrome est utilisé pour la fabrication des alliages [94], le traitement anticorrosifs des métaux [94], comme catalyseur dans les synthèses organiques [95,96], il est également utilisé dans, l'industrie des peintures et colorants [97,98], l'industrie du bois [99], les industries agroalimentaires [99], la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [96,100] et l'industrie de cuir comme agent de tannage [101].

I. 2. 6. Toxicité du Chrome

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome hexavalent est beaucoup plus toxique que le chrome trivalent. Ce dernier à de très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [96,102,103]. Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. L'absorption excessive de Cr(III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et le

cancer. Les dérivés du chrome peuvent conduire à des ulcérations, des dermatoses eczématiformes et de l'acné. L'ingestion d'un sel de Cr(VI) ou Cr(III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux (gastroentérite hémorragique) [102,104,105].

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique ; le Cr(VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Il a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques [106,107]. Le Cr(VI) peut avoir d'autres conséquences tels que, éruptions cutanées, estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaibli, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique [108].

I. 2. 7. Normes et réglementations des métaux lourds

Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels. A cet effet, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a instauré des lignes directrices concernant la qualité requise pour que l'eau soit dite potable. Ces lignes directrices sont les références internationales qui garantissent une eau saine et potable.

En Algérie, les décrets exécutifs N°06-141 du 19 avril 2006 et N°11-125 du 22 mars 2011 publiés au journal officiel de la république algérienne, définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels et les limites de qualité de l'eau de consommation humaine respectivement. Le tableau 3 représente les concentrations maximales admissibles pour quelques métaux lourds dans les rejets des eaux usées industriels et pour l'eau potable [92,109].

Tableau 3 : Valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels et les limites de qualité de l'eau de consommation humaine

Métaux	Valeurs limites dans les rejets d'effluents liquides industriels (mg L ⁻¹)	Valeurs limites dans l'eau de consommation humaine (µg L ⁻¹)
Cadmium	0,2	3
Cuivre total	0,5	2000
Mercure total	0,01	6

Plomb total	0,5	10
Chrome total	0,5	50
Etain total	2	-
Manganèse	1	-
Nickel total	0,5	70
Zinc total	3	-
Fer	3	-
Arsenic	-	10

I. 3. METHODES DE TRAITEMENT DES POLLUANTS

I. 3. 1. Méthodes de traitement biologique

La décomposition des composés par voie biologique est assurée par l'action des microorganismes. Ce procédé s'est avéré efficace pour la dégradation d'une certaine catégorie de rejets textiles [30]. Cependant les colorants acides, azoïques et les colorants réactifs, se sont révélés résistants à ce mode de traitement [45,110]. Toutefois, les chercheurs se sont intéressés à de nombreuses bactéries capables de réduire le chrome hexavalent et ont proposé des techniques utilisant ces bactéries pour le traitement des effluents [99,111].

I. 3. 2. Méthodes de traitement physico-chimique

I. 3. 2. a. Les procédés membranaires

Les procédés membranaires sont présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique et agro-alimentaire et le traitement des eaux de rejets. Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature et de la force de transport de matière.

- **Les procédés baromembranaires**

Le transport de matière s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression [112]. Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration [113].

- **Les procédés électromembranaires**

Le transport de matière s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, tel que l'électrodialyse.

- **Les procédés de dialyse**

Dont la force motrice de transport de matière est le gradient de la concentration ; tels que les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre.

Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original [114]. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes tel que : le colmatage des membranes, qui se traduit par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité ; la durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage ; la nécessité de faire circuler le liquide à filtrer tangentiellement à la membrane à des vitesses relativement élevées ; ce qui implique des pompes de grande taille et une consommation d'énergie élevée.

I. 3. 2. b. Les procédés d'échange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles appelé résine échangeuse d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse [115].

I. 3. 2. c. Les procédés d'Oxydation

L'oxydation chimique est appliquée pour le traitement des substances dangereuses présentes en faibles concentrations et des effluents réfractaires à la biodégradation. Les réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont : le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , l'ozone O_3 , le chlorure Cl_2 et l'hypochlorite de sodium $NaClO$. L'oxydation des eaux usées au peroxyde d'hydrogène est une des méthodes les plus populaires [116]. L'application du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [117]. Le traitement des colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium ($NaClO$) a été proposé mais les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhane cancérogènes avec les sous-produits de dégradation[118].

I. 3. 2. d. Les procédés de traitement par coagulation – floculation

Le traitement avec coagulation–floculation est basé sur la neutralisation et l'agglomération des particules colloïdales. L'ajout du coagulant qui est souvent un sel de fer ou d'aluminium

tels que (FeCl_3 , FeClSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) permet la neutralisation des colloïdes et la formation des agglomérats (les floccs). Ensuite, les floccs formés sont séparés par décantation et filtration. Les coagulants inorganiques donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles à l'exception des colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [112,119]. Toutefois, ce procédé génère des quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

1. 3. 2. e. Les procédés de traitement par Electrocoagulation

L'électrocoagulation est réalisée grâce à une paire ou plus d'électrode en Aluminium ou en Fer. L'action du courant entre les paires d'électrodes en milieu aqueux, permet la libération d'ions métalliques (Al^{3+} ou Fe^{2+}) par oxydation à l'anode et des ions hydroxyle à la cathode. La formation des hydroxydes métalliques $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$ favorisent la formation de floccs. Ces groupements hydroxyles OH^- permettent aussi la formation d'hydroxydes métalliques ($\text{M}(\text{OH})_n$) avec les ions métalliques (Mn^+) qui sont capables de déstabiliser les colloïdes en suspension en formant des floccs facile à éliminer par décantation ou par filtration. Dans le traitement des surfaces, cette technique peut être utilisée sur les eaux de rinçage après dégraissage ou décapage, sur les bains de passivation et sur les bains de dépôts électrolytiques. Toutefois une quantité importante de boues est générée en utilisant cette méthode [120,121].

1. 3. 2. a. Le procédé d'adsorption

L'utilisation des solides pour l'extraction de certaines substances des solutions gazeuses ou liquides date des périodes bibliques. Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil utile pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Il trouve son application dans différentes industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc.), et contribue amplement à résoudre des problèmes de pollution et notamment le problème des eaux usées. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Cette technique est un procédé éprouvé pour retenir divers contaminants chimiques tel que : les métaux lourds, les colorants [122–124].

Une grande partie théorique sur le procédé d'adsorption est décrite ci-dessous étant donné que toute l'étude est consacrée à ce procédé.

I. 4. Conclusion

De ce qui précède, on conclut que les énormes quantités de colorants et de métaux lourds toxiques rejetées dans l'environnement constituent un problème mondial. Ce problème a des effets nocifs sur l'homme et les écosystèmes.

Vu que l'eau est devenue de nos jours un besoin universel, des décrets ont été élaborés pour assurer la qualité de l'eau ainsi, plusieurs chercheurs se sont focalisés sur la dépollution des eaux résiduaires, ceci par divers techniques. Néanmoins, la plupart de ces techniques souffrent de plusieurs inconvénients (non économique, difficile à mettre en œuvre etc.) C'est pourquoi, de nombreux chercheurs se sont orientés vers l'adsorption.

CHAPITRE II

ADSORPTION

et

BIOADSORBANTS

II. Introduction

En 1881 le terme adsorption fut utilisé pour la première fois pour rendre compte de la fixation des molécules d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant) [125]. Depuis ; la technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies les plus importantes. L'adsorption peut également être utilisée pour d'autres fins et applications que la séparation, telles que les machines thermiques et le piégeage ou le stockage de gaz, qui sont basées sur la capacité des adsorbants à retenir des gaz et non sur l'adsorption sélective. Beaucoup de matériaux adsorbants comme le charbon actif ont été utilisés depuis longtemps pour la dépollution des eaux usées. Récentes recherches ont focalisé l'attention sur les bioadsorbants en raison de leurs abondances, leurs convivialités environnementales et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables tels que les déchets agricoles, qui sont des sous-produits ou de déchets issus des opérations industrielles à grande échelle. Les études les plus récentes portent sur l'utilisation de déchets naturels de coques de café [126,127], d'arbres fruitiers [128,129], de sciure de bois [130] etc. L'utilisation de ces sous-produits provenant des déchets d'industrie alimentaire et agricoles sont valorisé pour prévenir d'éventuelles conséquences néfastes sur l'environnement et la santé.

II. 1. ADSORPTION

II. 1. 1. Définition de l'adsorption

L'adsorption phénomène physique de séparation [131], est un processus au cours duquel des molécules d'un fluide gaz ou liquide (adsorbat) viennent se fixer sur la surface d'un solide (adsorbant) [132]. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption où le fluide pénètre dans la masse du solide [133].

En outre, l'adsorption est une technique de décontamination non destructive basée sur une adsorption sélective des substances polluantes par l'adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés [134] pour former une liaison physique ou une interaction chimique [135].

Les interactions adsorbant-adsorbat peuvent être de nature électrostatique, et donc les interactions sont faibles et réversibles : on parle alors de physisorption par opposition à la

chimisorption, phénomène généralement irréversible où des liaisons covalentes entre adsorbé et adsorbant entrent en jeu [136].

II. 1. 2. Type d'adsorption

Selon les forces qui régissent les interactions adsorbant-adsorbé, deux types d'adsorption différents sont admis : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption) [137].

II. 1. 2. a. Adsorption physique

La physisorption résulte de l'attraction adsorbant-adsorbé, assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [138] afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles [134]. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière (adsorption en multicouches) [137,139]. L'adsorption physique est un phénomène réversible favorisé par un abaissement de température [140].

II. 1. 2. b. Adsorption chimique

La chimisorption résulte de l'attraction adsorbant-adsorbé, assurées par des liaisons ioniques ou covalentes. Ces forces attractives provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons et en conséquence, la destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique tels que OH^- , Cl^- , SO_4^- , CO_3^{2-} ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution [139]. L'adsorption chimique est un phénomène irréversible favorisé par une augmentation de température et engendre une couche monomoléculaire (Seule la première couche est liée chimiquement à la surface adsorbante, les autres couches sont retenues par adsorption physique) [141]. La chimisorption est ainsi caractérisée par des énergies d'interactions élevées [137].

Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide sont représentés dans la figure 16 [139].

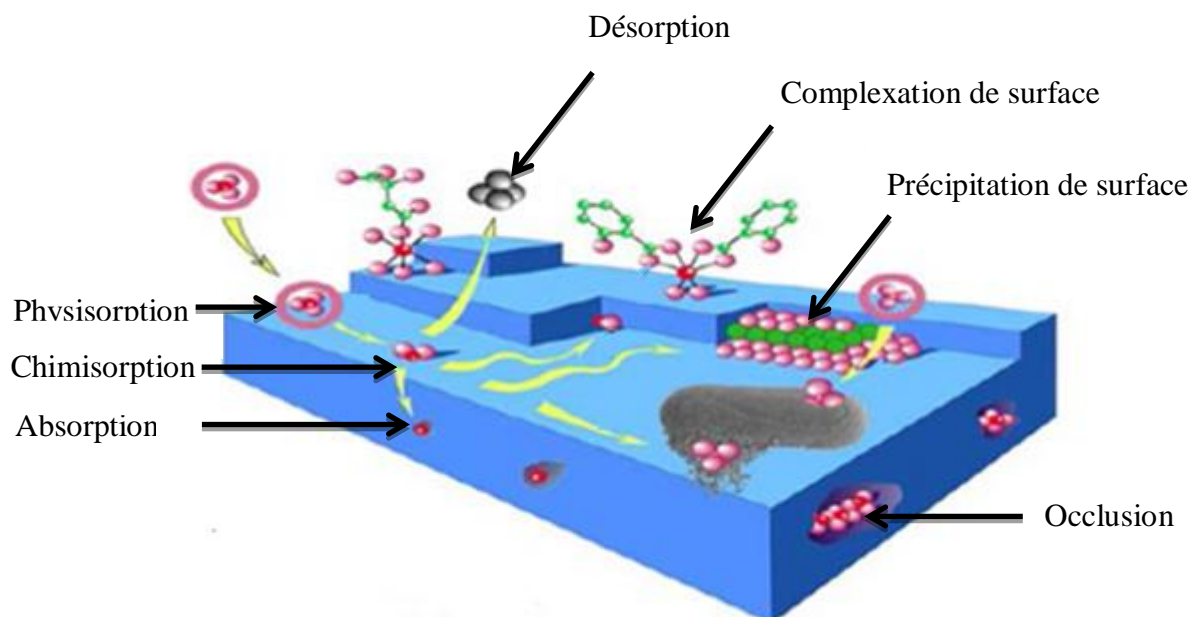


Figure 16 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

II. 1. 3. Mécanisme d'adsorption

La fixation d'un polluant sur un adsorbant comprend une étape d'adsorption et trois étapes de transfert de matières (diffusion).

- 1- Diffusion de l'adsorbât, de la phase liquide externe, vers la phase située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extragranulaire de la matière : transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains.
- 3- Transfert intragranulaire de la matière : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [142].

Les différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux sont représentés dans la figure17 [143].

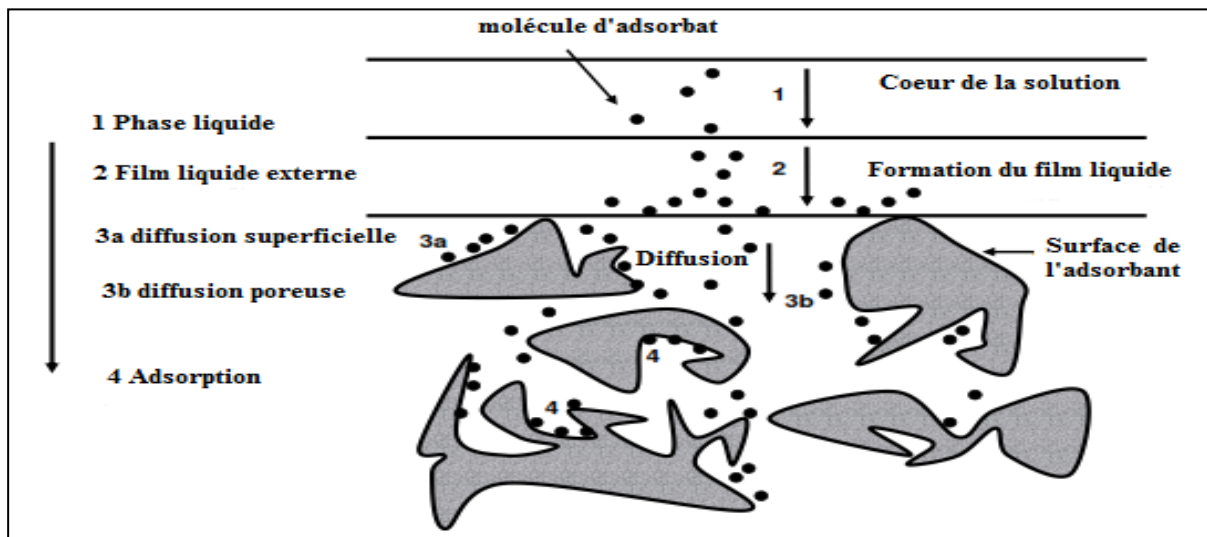


Figure 17 : Différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux.

II. 1. 4. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

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

- **Surface spécifique** : la surface spécifique est proportionnelle avec l'adsorption [144].
- **Nature de l'adsorbat** : Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée d'après la règle de LUNEDELIUS [145].
- **Nature de l'adsorbant** : Tout solide est supposé comme adsorbant potentiel [145].
- **Potentiel d'hydrogène (pH)** : La variation de pH influence la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation et la spéciation de l'adsorbat [146].
- **Polarité** : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant [147,148].
- **Température** : La température a une influence sur la cinétique d'adsorption[149].

II. 1. 5. Modes d'adsorption

II. 1. 5. a. Adsorption en mode statique (batch)

La méthode statique consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (concentration, temps d'agitation, pH, température, etc.).

L'ensemble solution-adsorbant est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. La comparaison du surnageant et de la solution initiale par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé. Les conditions d'essai doivent être maintenues constantes.

II. 1. 5. b. Adsorption en mode continu (dynamique)

L'adsorption dynamique en colonne (à lit fixe) est une méthode largement utilisée en milieu industriel du fait des volumes d'eau à traiter. La solution à traiter traverse le matériau adsorbant placé à l'intérieur d'un réacteur (lit filtrant) [150]. Une bonne compréhension des comportements dynamiques des adsorbants est capitale pour la conception et l'optimisation des procédés d'adsorption. Ces comportements dépendent de manière très complexe des interactions entre le fluide et les adsorbants. Par conséquent, il est très difficile de prévoir les comportements de l'adsorbant sans un minimum d'expériences à petite échelle et dans les mêmes conditions opératoires (température, composition du mélange, granulométrie, débit, etc.). L'établissement de la courbe de percée fournit alors des informations nécessaires à l'extrapolation au stade industriel [151].

Cette technique consiste à faire circuler une solution de concentration connue à travers un réacteur et de suivre cette concentration en sortie de ce dernier. L'équilibre est atteint lorsque la concentration en sortie est proche ou égale à la concentration en entrée.

La méthode est très simple, efficace et fiable pour la pratique et permet d'établir des corrélations pour les systèmes d'adsorption [152].

Durant le processus d'adsorption ce n'est qu'une portion du lit dont la profondeur est variable qui participe au phénomène de transfert, là où pratiquement se déroule 98% de l'échange du soluté entre les deux phases mobile et fixe. Cette portion du lit nommée Zone de Transfert de Masse (ZTM) se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation [153].

En traçant $\frac{C_t}{C_0} = f(t)$, on obtient une courbe de sites actifs de la colonne entre t_b et t_e , cette courbe est appelée courbe d'épuisement ou de saturation son descriptif est illustré dans la figure 18 [154].

Un plus grand temps de fuite s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical ce qui donne une meilleure efficacité du procédé. Il arrive que l'on ne puisse pas obtenir expérimentalement une courbe de percée, en particulier lorsqu'il s'agit d'étude environnementale. Il est alors utile de pouvoir prédire cette courbe tout en connaissant les

caractéristiques de l'interaction fluide-solide et les caractéristiques de l'écoulement. On fait dans ce cas appel à la modélisation.

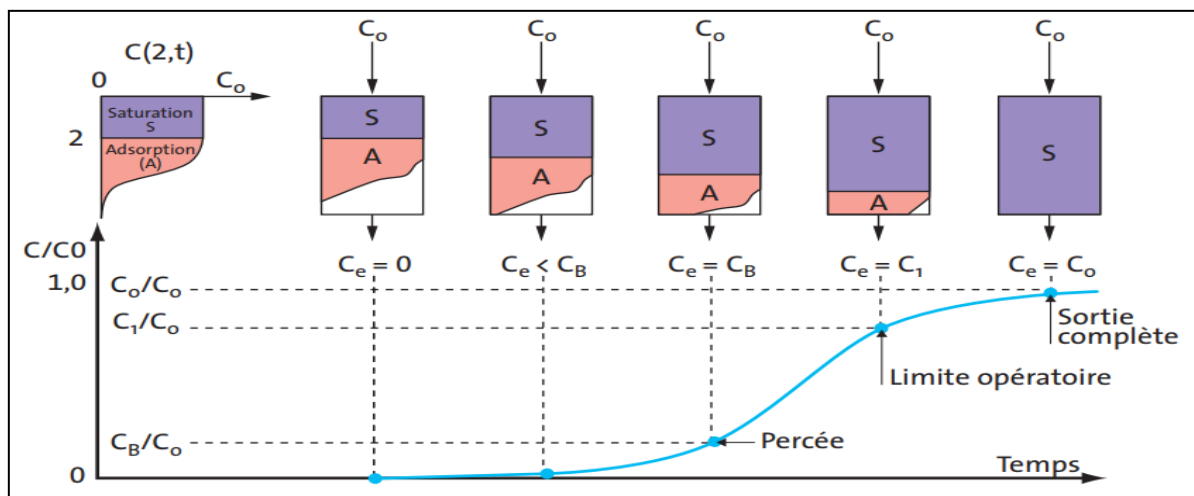


Figure 18 : Description de courbe de percée pour un lit fixe.

II. 1. 6. Analyse de données expérimentales du système continu

L'ensemble des équations utilisées dans ce travail sont résumées dans le tableau 4 :

Tableau 4 : Equations utilisées dans l'analyse en dynamique.

Volume d'effluent traité	$V_{eff} = D(t_e)$	(3)	[155]
Quantité totale d'adsorbant adsorbé	$q_{total} = \frac{D}{1000} A = \frac{D}{1000} \int_t^{t=total} C_{ads} dt$ Avec $C_{ads} = C_0 - C_t$	(4)	[156]
Quantité d'absorption expérimentale	$q_{exp} = \frac{q_{total}}{m}$	(5)	[157]
Capacité d'adsorption maximale	$N_{exp} = q_{exp} \frac{m}{V}$	(6)	[158]
Quantités d'adsorbant passées dans la colonne	$W_{total} = \frac{C_0 D t_{total}}{1000}$	(7)	[155]
Taux d'élimination	$R\% = \frac{q_{total}}{W_{total}} \times 100$	(8)	[159]

II. 1. 7. Modélisation de l'adsorption en système continu

Il existe plusieurs modèles mathématiques pour la prédiction et la validation des données expérimentales, Cinq modèles les plus cités et plus appliqués, tels que le modèle de Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams, Wolborska et BDST sont alors développés dans ce qui suit.

II. 1. 7. a. Modèle de Thomas

Appliqué au progrès de la biosorption là où les limitations de diffusion externe et interne sont absentes [160]. L'hypothèse de base de ce modèle est l'existence d'un état d'équilibre adsorption/désorption entre l'adsorbat liquide et l'adsorbant [161]. Il est utilisé pour calculer la constante de vitesse d'adsorption à partir des études en mode continu. Le modèle a la forme suivante:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th} m q_{th}}{U} - C_0 K_{th} t\right)} \quad (9)$$

Le coefficient cinétique K_{th} et la capacité d'absorption q_{th} peuvent être déterminés à partir d'un graphique de $\frac{C_t}{C_0} = f(t)$ pour un débit donné en utilisant une analyse de régression non linéaire.

Avec ;

k_{th} : Constante cinétique de Thomas ($\text{ml mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

q_{th} : Capacité théorique maximale du soluté adsorbé (mg g^{-1}).

m : Quantité de l'adsorbant dans la colonne (g).

U : Débit de filtration en (mL min^{-1}).

C_0 : Concentration initiale d'adsorbat (mg L^{-1}).

C_t : Concentration d'adsorbant à l'instant t (mg L^{-1}).

t : Temps (min).

II. 1. 7. b. Modèle de Yoon-Nelson

Yoon et Nelson ont développé un modèle simple d'adsorption et de pénétration des vapeurs ou des gaz d'adsorbat sur du charbon actif [162]. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que le taux de diminution de la probabilité de la molécule d'adsorbat est proportionnel à la probabilité de

pénétration de l'adsorbat sur l'adsorbant. Ce modèle est moins compliqué que les autres modèles et ne requiert aucune donnée détaillée concernant le type et les caractéristiques d'adsorbant ainsi que les propriétés physiques d'adsorbat. Le modèle de Yoon-Nelson n'est qu'une forme modifiée du modèle de Thomas. Il est exprimé comme suit [162]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{k_{yn}(\tau - t)}} \quad (10)$$

C_t est appliqué pour déterminer les valeurs du temps (τ) correspondant à l'adsorption de 50% du polluant.

Avec ;

k_{yn} : Constante de vitesse (min^{-1}).

τ : Temps nécessaire pour le passage de 50% de sorbat (min).

t : Temps de percée (min).

C_0 : Concentration initiale d'adsorbat (mg L^{-1}).

C_t : Concentration d'adsorbant à l'instant t (mg L^{-1}).

II. 1. 7. c. Modèle de Bohart-Adams

Bohart et Adams ont établi une équation fondamentale qui décrit la relation du rapport entre la concentration résiduelle de soluté et sa concentration initiale (C_t/C_0) et le temps d'adsorption d'un chlore gazeux sur le charbon actif de bois dans une colonne à lit fixe [163]. Ce modèle suppose que le taux d'adsorption est proportionnel à la capacité d'adsorption résiduelle du solide et à la concentration de la substance adsorbée. Ainsi la diminution de la capacité d'adsorption résiduelle du charbon en fonction du temps est proportionnelle à la vitesse d'adsorption. Le modèle Adams – Bohart est utilisé pour la description de la partie initiale de la courbe de percée. Le taux de transfert de masse obéit à l'équation suivante [163,164] :

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp(K_{BA}C_0t - K_{BA}N_0\frac{Z}{U}) \quad (11)$$

Avec ;

t_b : Temps de percée (*min*).

N_0 : Capacité d'adsorption dynamique (mg L^{-1}).

K_{BA} : le coefficient du taux de sorption ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$).

U : La vitesse superficielle du fluide ($mm\ min^{-1}$).

Z : La hauteur du lit fixe (mm).

II. 1. 7. d. Modèle de Wolborska

Wolborska a proposé un modèle basé sur les équations générales du transfert de masse pour le mécanisme de diffusion dans la plage de la courbe de percée à faible concentration [165]. Il a été appliqué à des données expérimentales pour la description de la partie initiale de la courbe de percée qui peut être définie comme suit [165]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(\frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U}\right) \quad (12)$$

Avec ;

β_a : Le coefficient cinétique de transfert de masse externe (min^{-1}).

N_0 : La concentration de saturation du réacteur à lit fixe ($mg\ L^{-1}$).

U : La vitesse superficielle du fluide ($mm\ min^{-1}$).

Z : La hauteur du lit fixe (mm).

II. 1. 7. e. Modèle de BDST

Ce modèle proposé par Bohart et Adams en 1920 [166] repose sur l'hypothèse que le taux d'adsorption est contrôlé par la réaction de surface entre l'adsorbat et la capacité inutilisée de l'adsorbant [167]. Il est utilisé pour estimer la profondeur de lit requise pour un temps de service donné. Une relation linéaire entre la profondeur du lit et le temps de service est donnée par l'équation suivante [167]:

$$t_b = \frac{N_0'}{C_0 U} Z - \frac{1}{K_{BA} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \quad (13)$$

Avec ;

t_b : Le temps de service (min).

N_0' : La capacité de sorption ($mg\ L^{-1}$).

N_0 : La concentration de saturation du réacteur à lit fixe ($mg\ L^{-1}$).

U : La vitesse superficielle du fluide (mm min^{-1}).

Z : La hauteur du lit fixe (mm).

II. 1. 8. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des substances dissoutes sont analogues par leurs formes générales aux isothermes d'adsorption relatives aux gaz [168]. Selon le couple adsorbant/adsorbat étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être largement différente.

Les isothermes peuvent être classées en cinq types distincts d'après la classification de BRUNAUER, Emmett et Teller [169,170] comme le montre la figure 19 [170] .

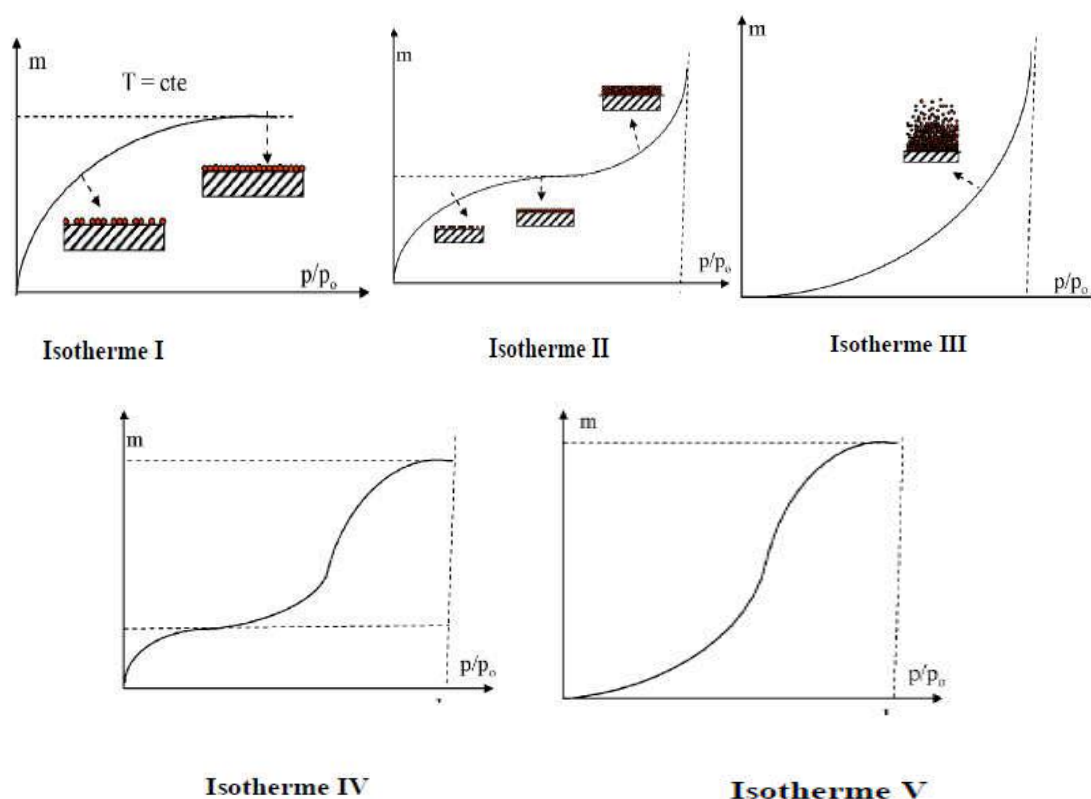


Figure 19 : Classification des isothermes selon BRUNAUER, Emmett et Teller.

Avec ;

P : pression à l'équilibre;

P_o : pression de vapeur saturante;

m : masse de produit adsorbé par unité de matériau adsorbant

- **Les isothermes de type I:** Obtenues avec des adsorbants microporeux. Ce type d'isotherme est typique d'une adsorption chimique en monocouche (isotherme type Langmuir), se traduisant par une interaction relativement forte entre adsorbat/adsorbant et elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- **Les isothermes de type II:** Obtenues avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Cette isotherme illustre une adsorption multicouches ou de type BET (Brunauer, Emmett, Teller), elle correspond à une adsorption en monocouche suivie d'une adsorption en multicouches.
- **Les isothermes de type III:** Caractérisées par la formation des couches poly-moléculaires dès le début de l'adsorption. On constate des interactions relativement fortes et un manque d'affinité entre adsorbat/adsorbant.
- **Les isothermes de type IV:** Obtenues avec des adsorbants non poreux et très homogènes. Cette isotherme résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbat (les couches adsorbées se forment l'une après l'autre) à la surface du solide.
- **Les isothermes de type V:** Caractérisées par une forte interaction intermoléculaire et une faible interaction entre adsorbat-adsorbant. De plus, l'existence d'une hystérésis entre l'adsorption et la désorption peut être expliquée par l'existence de mésopores où l'adsorbat est sous forme condensée.

II. 2. MATERIAUX ADSORBANTS

Depuis l'antiquité jusqu'à présent, les matériaux tels que le charbon, silicagel, sable etc. sont utilisés dans de nombreuses activités humaines. Cependant ces matériaux sont souvent discutés en raison de leurs coûts élevés à l'exploitation, leurs régénérations difficiles après saturation en polluant et nuisible à l'environnement quand ils ne subissent pas de traitement de dépollution. C'est pourquoi beaucoup d'industriels et de chercheurs de laboratoires, ce sont orientés vers l'emploi de biomatériaux issus de déchets agricoles, industriels et autres, afin de réduire les coûts de traitement et répondre aux exigences de développement durables. Dans ce qui suit, nous proposons quelques bio-adsorbants de différentes origines employés actuellement notamment en traitement des eaux, tels que : sciure de bois [130], coques de café [126], fibres de palme [171,172], Écailles de cacao [173,174], Noix de coco [175], Cheveux humains [176] etc.

II. 2. 1. Définition d'un Bio-adsorbant

Le bio-adsorbant est une biomasse dont le terme englobe les déchets agricoles et forestiers, les déchets des végétaux et des animaux provenant du secteur de la transformation alimentaire, les déchets de bois ainsi que les boues des systèmes d'épuration, les déchets ménagers et les cultures dédiées à la production d'énergie (cultures forestières, agricoles, etc.). Les bio-adsorbants sont peu coûteux ou sans valeur commerciale et efficace pour éliminer les matières organiques et inorganiques des solutions aqueuses. De ce fait, ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels. Ils ont des propriétés physicochimiques non toxiques, biodégradable, biocompatible, écologiques, abondant, économiques, hydrophile, poreux avec une grande résistance mécanique, de surface spécifique élevée etc. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives [177,178].

II. 2. 2. Définition d'un matériau lignocellulosique

Un matériau lignocellulosique (MLC), est toute matière organique qui est disponible dans une base renouvelable qui comprend les cultures énergétiques, les résidus agricoles, les plantes aquatiques, le bois et les résidus de bois ainsi que d'autres matériaux de déchets [179,180]. Les matériaux lignocellulosiques sont composés de trois composants principaux : la cellulose 40-50%, l'hémicellulose 25-35% et la lignine 15-20% [180,181], ainsi qu'une faible quantité de pectine, protéines, cendre et de matières extractibles (matières solubles non structurales tels que les sucres non structurales, matière azotée, la chlorophylle et les cires) [182]. La composition chimique du MLC dépend fortement de sa source. La représentation de la structure lignocellulosique est illustrée schématiquement dans la figure 20 [183].

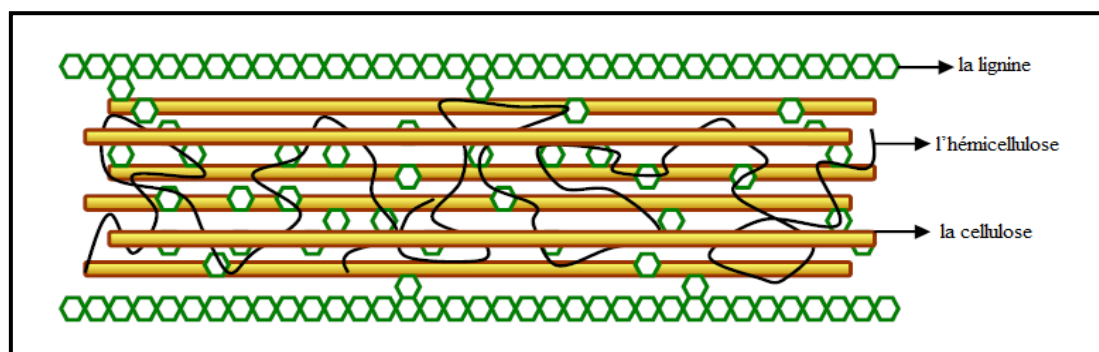


Figure 20 : Structure d'un matériau lignocellulosique.

- **La cellulose**

La cellulose est définie comme est un polymère de glucose. L'association des chaînes de cellulose favorise l'établissement d'un état solide ordonné, pseudo cristallin et permet la formation de microfibrilles. La structure fibrillaire très condensée de la cellulose explique sa résistance mécanique à la traction, ainsi que son caractère non-soluble dans l'eau. Une chaîne de cellulose est constituée de plusieurs centaines d'unités glucose liées entre elles par une liaison glycosidique β - (1,4) comme illustrée dans la figure 21 [184].

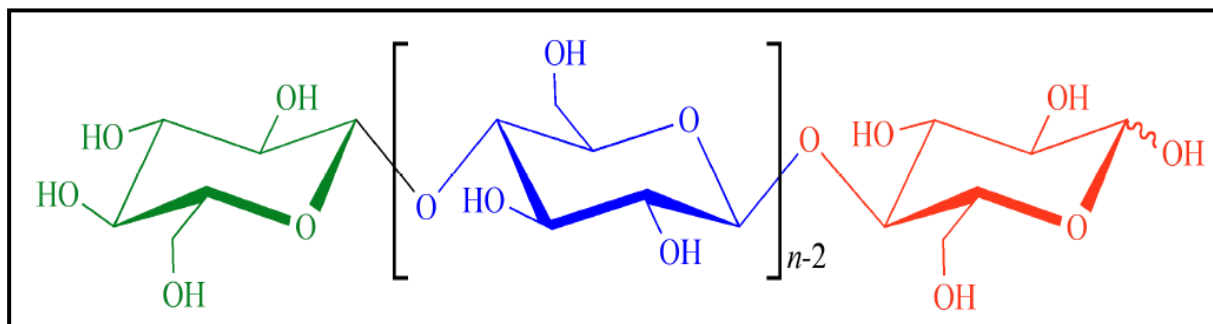


Figure 21 : Schématique d'une molécule de cellulose.

- **L' hémicellulose**

L'hémicellulose est définie comme un polysaccharide hétérogènes à chaînes plus courtes que celles de la cellulose et possède une structure amorphe. Les principaux sucres constituant les hémicelluloses sont des hexoses (glucose, mannose, galactose), des pentoses (arabinose, xylose), des dérivés méthyles (rhamnose, fucose) et des acides uroniques (acide glucuronique). Les principaux sucres constituant les hémicelluloses sont présentés dans la figure 22 [185]

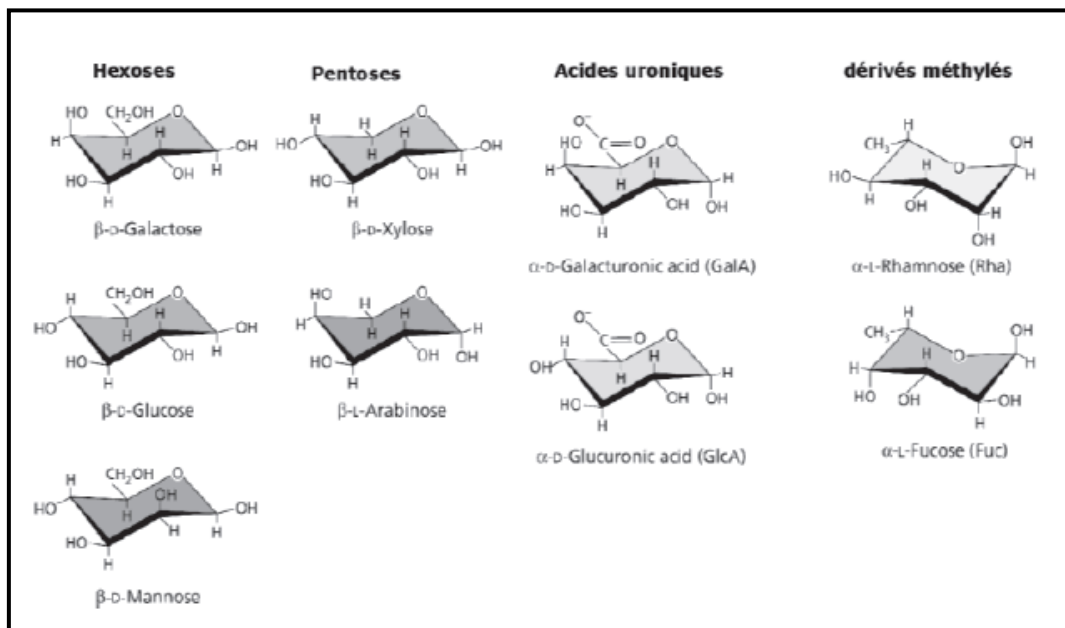


Figure 22 : Les principaux sucres constituant les hémicelluloses.

- **La lignine**

La lignine est un polymère aromatique, naturel, abondant, amorphe, hydrophobe, tridimensionnel de nature phénolique. La structure tridimensionnelle de lignine est représentée la figure 23 [186].

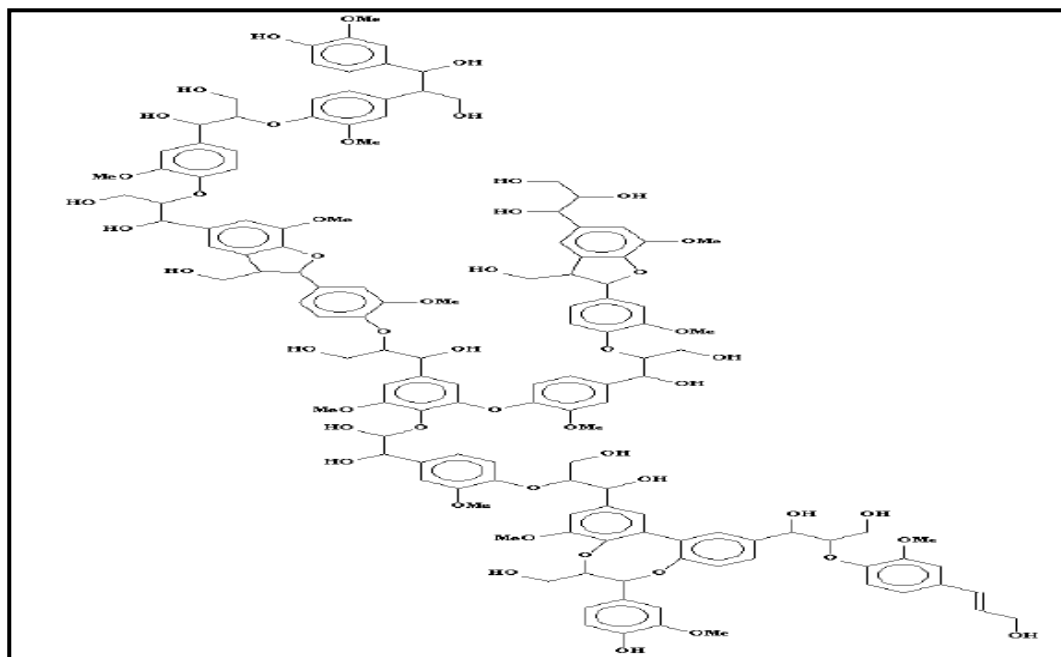


Figure 23 : Exemple de structure tridimensionnelle de lignine.

II. 3. Conclusion

Ce chapitre consiste à dresser les fondamentales théories de l'adsorption qu'ont été résumés de manière didactique pour mieux comprendre ses phénomènes et pouvoir interpréter les résultats obtenus. Ce chapitre présente également les caractéristiques des biomatériaux et des matériaux lignocellulosiques à partir des données de la littérature, aussi une brève présentation des biomatériaux étudiés a été élaborée. Ces matériaux peu coûteux, représentant une solution alternative au charbon actif. De ce fait, la recherche de produits de remplacement à faible coût (biomatériaux), paraît comme une solution très attrayante.

Partie 2

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

MATÉRIELS et MÉTHODES

III. MATÉRIELS ET MÉTHODES

III. 1. MÉTHODES DE PRÉPARATION

III. 1. 1. Préparation des adsorbants

III. 1. 1. a. Membrane des coquilles d'œufs

Dans un œuf il existe deux membranes qui se trouvent directement sous la coquille et ceux-ci sont commodément appelés membranes intérieure et extérieure de la coque. La membrane de la coque externe se trouve collée à la couche mamillaire de la coque, alors que la membrane intérieure entoure le liquide de l'œuf. Une cellule d'air formée en raison de la contraction et du refroidissement du contenu d'œuf sépare les deux membranes internes et externes tout en créant un espace entre eux.

La membrane est un mince film transparent visible sur l'épluchage de l'œuf bouilli et qui possède une structure poreuse et fibrilles responsable de ses bonnes propriétés d'adsorption. Il s'agit d'un biomatériau amorphe avec un réseau compact de fibres stables et insolubles dans l'eau [187].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude de la membrane par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par : Leur abondance dans la nature, leur structure poreuse et fibrille [188], l'importance des surfaces qu'elle développe [189], la présence des groupes fonctionnels sur sa surface tels que les Hydroxyles ($-OH$), Carboxyl ($-COOH$), Sulfhydryl ($-SH$), amino ($-NH_2$), etc.[189] et la présence de charges électriques sur sa surface dès l'ionisation des groupes fonctionnels [190,191].

La membrane brute est généralement constituée de fibres protéiniques (collagènes type I, V, X), de polysaccharide [192,193] et de C, H, O, S et N [193].

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés caractéristiques, la membrane des coquilles d'œufs est utilisée dans plusieurs domaines notamment : en médecine comme pansement [194], en ingénierie dans les dispositifs électriques [195], les piles [196], les condensateurs [196], les cellules solaires [197,198], la dépollution des eaux [199] etc.

La structure de l'œuf est présentée dans la figure 24 [200].

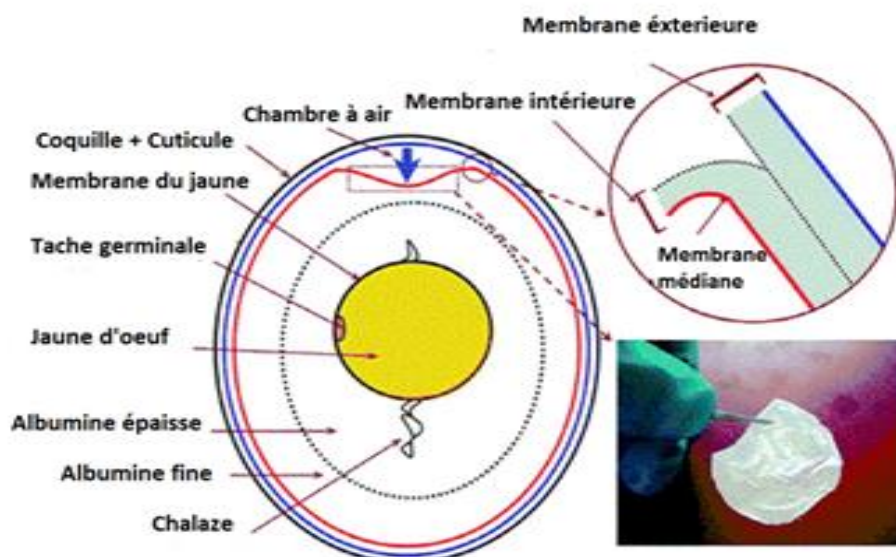


Figure 24: Structure de l'œuf.

Les déchets de coquilles d'œufs ont été collectés auprès des restaurants locaux. Le matériel a été lavé plusieurs fois à l'eau, puis bouilli dans de l'eau distillée pendant 15 minutes pour éliminer les impuretés. Ensuite, la membrane a été séparée manuellement des coquilles d'œuf et séchée pendant 24 heures à température ambiante. La masse récupérée était broyée dans un moulin électrique, puis tamisée à l'aide de tamis. Seules les particules d'un diamètre compris entre 315 et 500 μm ont été utilisées pour les tests d'adsorption expérimentaux.

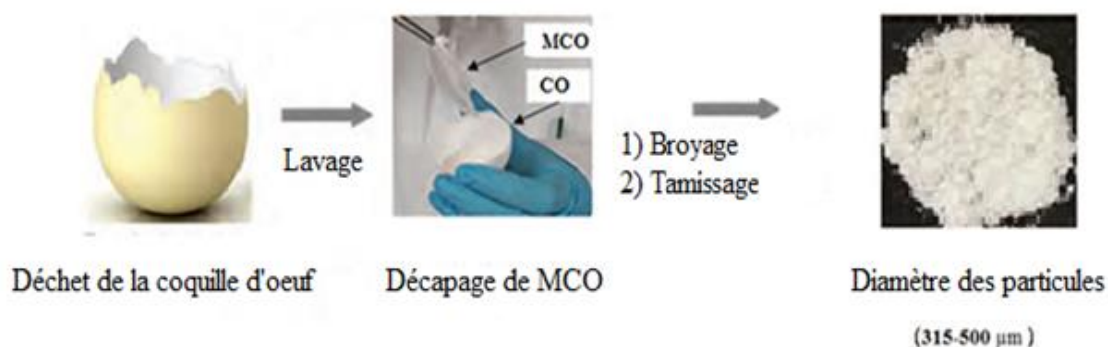


Figure 25 : Protocole de préparation de la MCO.

III. 1. 1. b. Coquilles de grain de tournesol

Les grains de tournesol sont utilisés pour produire de l'huile et de la farine mais les coques sont un déchet inutilisé qui est souvent brûlé ou laissé à l'abandon dans les champs.

La coque est formée de fibres de cellulose, de lignine et d'hémicellulose, et représente entre 20 et 30% de la biomasse totale de la graine [201]. Les protéines et les lipides de la coque sont présents en faible quantité. Plusieurs chercheurs se sont focalisé pour utiliser ce déchet dans différentes applications telles que : la production d'alimentation animal [202], les alliages alimentaire [203], l'hydrocarbure [204], la production d'énergie [205], les insecticides [206], les céramiques [207], utilisé aussi comme inhibiteur de corrosion [208], dans l'adsorption de métaux lourds [209] et de composés organiques des eaux usées [210] etc.

Le tournesol a été collecté auprès du marché local, il a été décortiqué afin de récupérer les coquilles. Pour éliminer les impuretés, le matériel était lavé plusieurs fois à l'eau, puis à l'eau distillée, ensuite séchées à l'air libre puis dans un four à 105°C pendant 24 heures pour éliminer l'humidité résiduelle. Dans un moulin électrique, les coquilles de grain de tournesol étaient broyées puis tamisées. Seules les particules d'un diamètre inférieur à 315µm ont été utilisées pour les tests d'adsorption expérimentaux.



Figure 26 : Protocole de préparation de la CGT.

III. 1. 1. c. Coquilles de gain d'arachide

La composition chimique de la coquille d'arachide, ainsi que la nature poreuse de sa structure lui fait un matériel attrayant pour servir d'agent d'adsorbant. De plus, la coque d'arachide présente de bonnes caractéristiques d'adsorption en raison de sa composition en cellulose et lignine [46], qui sont principalement constituées de polysaccharides, de protéines et de lipides et qui comportent nombreux groupes fonctionnels tels que : le carboxyle, le carbonyle, l'hydroxyle et l'amine [47]. Présente en quantité importante ; Il y a donc une opportunité d'affaires pour récupérer les coques d'arachides afin de les transformer et de leur donner une valeur ajoutée. Ceci a orienté les chercheurs pour utiliser ce déchet dans différentes

applications telles que : en construction [211], en alimentation animal [212], dans les bioplastiques [213], comme carburant [214], comme antioxydant [215], dans l'adsorption de métaux lourds [216,217] et de composés organiques des eaux usées [218] etc.

L'arachide a été collectée auprès du marché local. Les coquilles d'arachides étaient décortiquées puis lavées à l'eau distillée pour éliminer les impuretés, séchées à l'air libre puis dans un four à 105 °C pendant 24 heures pour éliminer l'humidité résiduelle. L'échantillon ainsi obtenu était broyé dans un broyeur électrique, puis tamisé. Seules les particules d'un diamètre compris entre 315 et 500 µm ont été utilisées pour les études ultérieures.

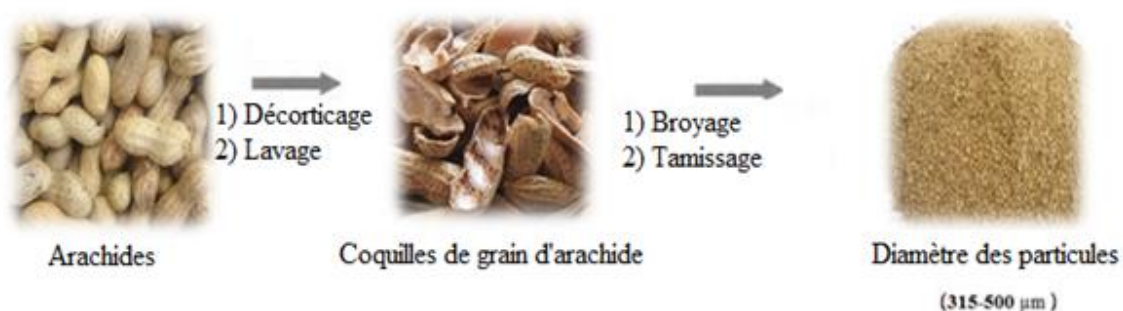


Figure 27 : Protocole de préparation de la CGA.

III. 1. 2. Protocole expérimental utilisé

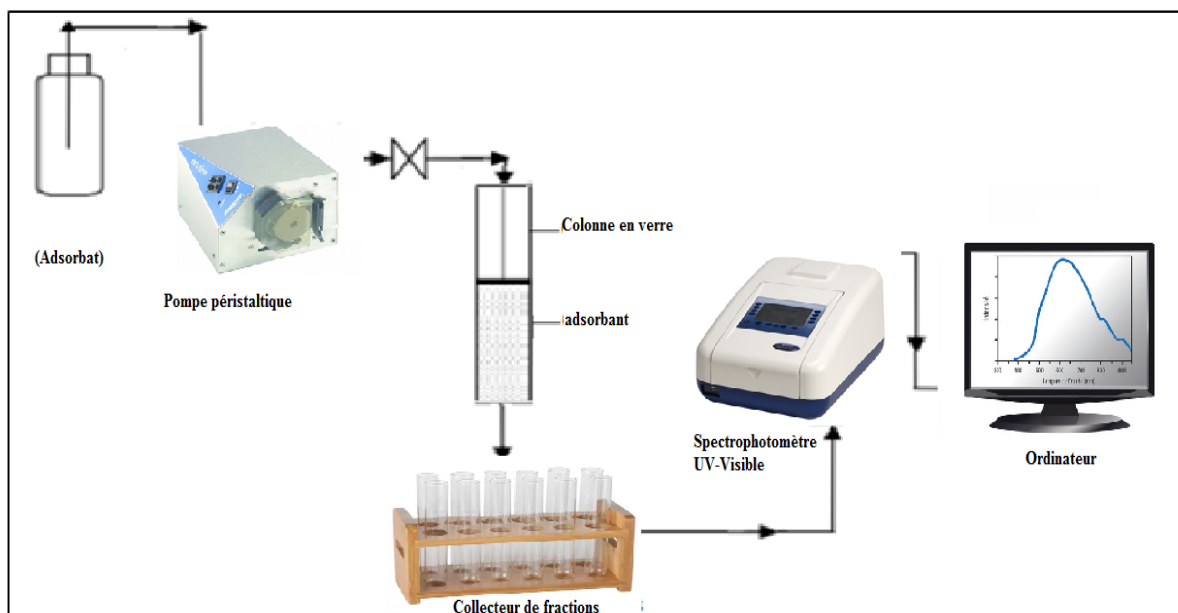


Figure 28 : Système d'adsorption en flux continu.

Une pompe péristaltique de type (Ismatec) a été utilisée, le flux de passage de la solution à épurée passe de haut en bas de la colonne, les fractions de solution à la sortie de la colonne sont collectées dans des tubes pour être enfin analysées dans un spectrophotomètre UV-Visible type JENWAY 7315 raccordées à un ordinateur pour le traitement des résultats (figure 28).

Le temps de fuite t_b est obtenu lorsque la valeur de la concentration de l'effluent est égale à 10% de la concentration initiale [7,158,219–221], alors que t_e (temps exhaustif) correspond à une valeur de la concentration de l'effluent de 98% de la concentration initiale. A ce stade, la colonne est dite saturée.

III. 1. 3. Préparation et méthode d'analyse du chrome hexavalent

Pour obtenir une solution mère étalon de chrome hexavalent à 1000 mg L^{-1} , on dissout 2,829g du dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dans 1000 mL d'eau distillée, à partir de cette solution une série de solutions filles est préparée par dilution.

Le protocole suivi pour le dosage du Cr(VI) dans la phase aqueuse est celui décrit par Jean Rodier [222]. En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazine (DPC) $\text{C}(\text{NH})_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux Cr(II). La concentration de ce complexe est mesurée par spectrophotométrie au visible, le spectrophotomètre UV-Visible utilisé est de type JENWAY 7315. Un balayage de la solution de Cr(VI) dans le domaine visible, a permis de déterminer la longueur d'onde maximale ($\lambda_{max} = 545 \text{ nm}$), la courbe de balayage est présentée dans la figure 29 (a). Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage (figure 29 (b)), à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.

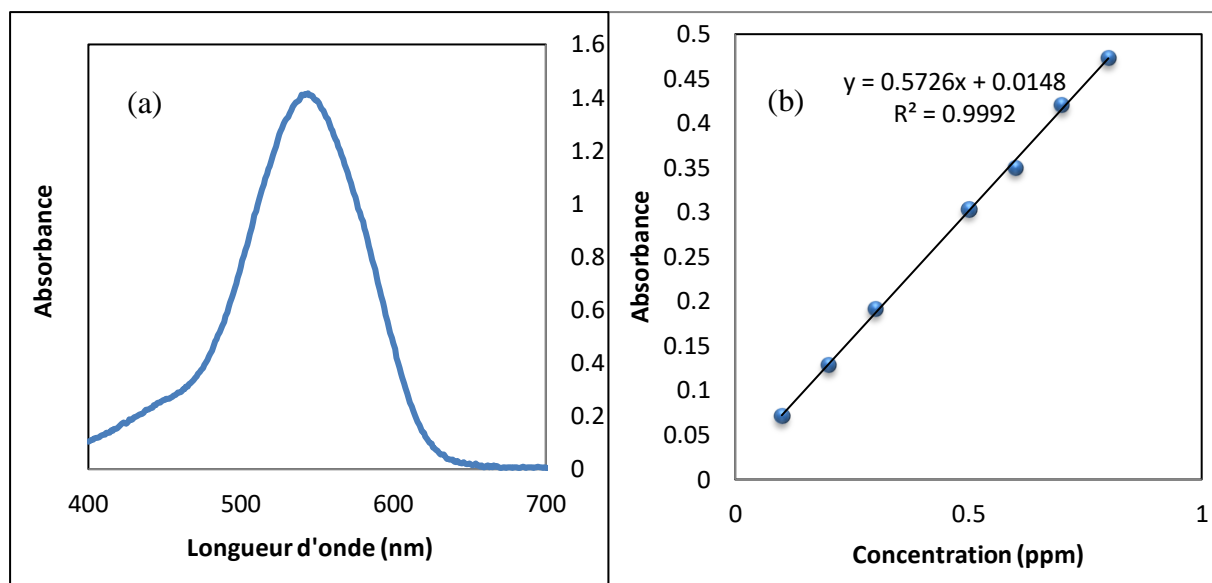


Figure 29 : Spectre d'adsorption (a) et courbe d'étalonnage (b) du Cr(VI).

III. 1. 4. Préparation et méthode d'analyse des colorants

Les deux colorants testés sont de types cationique pour la Fuchsine Basique et anionique en ce qui concerne le Jaune Brillant. Leurs formules sont représentées sur la figure 30.

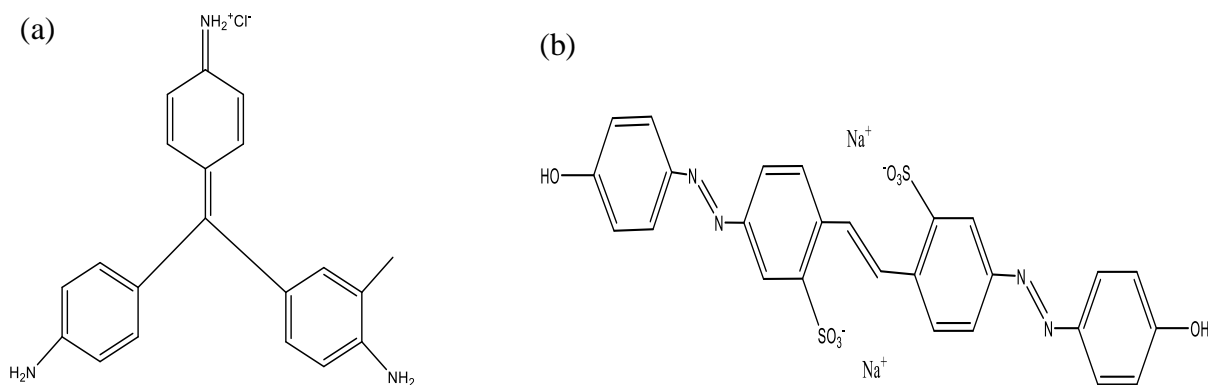


Figure 30 : Structures des colorants: a) FB, b) JB.

Les solutions des colorants utilisés sont préparées en tenant compte de leurs solubilités. Pour les deux composés, nous avons utilisé la même méthode, celle-ci consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée 1000 mg L^{-1} (on dissout 1g de poudre de colorant dans 1L d'eau distillée), à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentration bien déterminées (solution étalon fille).

Une analyse quantitative par un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 7315) mené d'une cellule en quartz de trajet optique de 1 cm a fait l'objet de notre étude, cette dernière a permis

de déterminer les longueurs d’ondes qui correspondent aux maximum d’adsorption, $\lambda_{max} = 546 \text{ nm}$ et 406 nm , respectivement pour le colorant Fuchsine Basique et le Jaune Brillants. Nous établissons ainsi la droite d’étalonnage à la longueur d’onde correspondant au maximum d’absorption du colorant. La courbe d’étalonnage $A = f(C)$ est obtenue par mesure des absorbances des solutions étalons (filles).

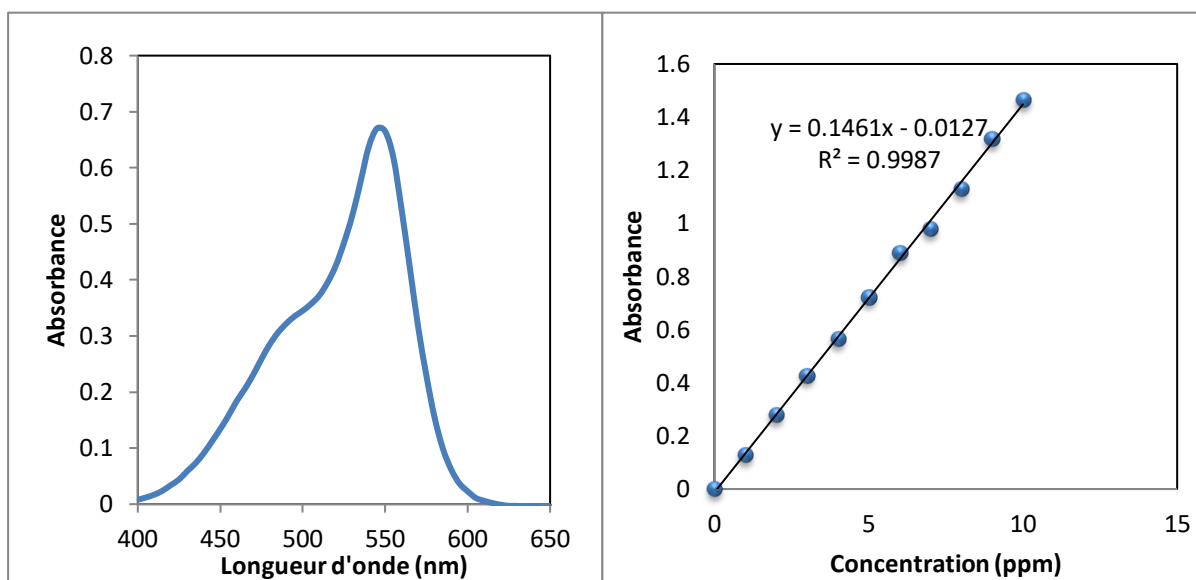


Figure 31 : Spectre d’absorption (a) et courbe d’étalonnage (b) de la FB.

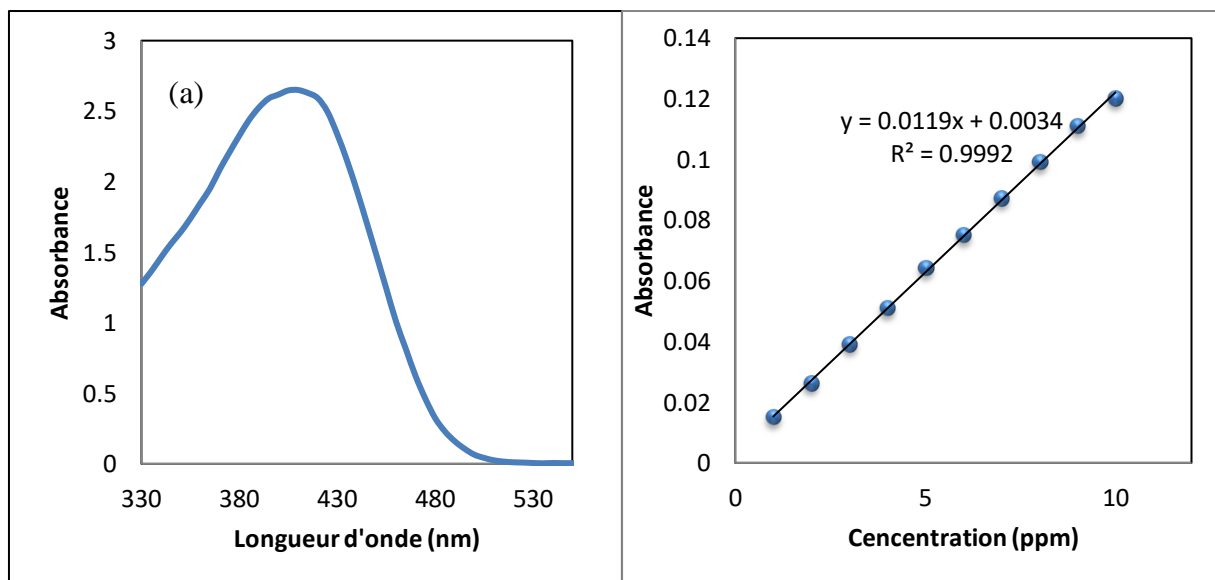


Figure 32 : Spectre d’absorption (a) et courbe d’étalonnage (b) du JB.

III. 2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques pour une explication approfondie des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du matériau. Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des biomatériaux, elles sont brièvement décrites ci-dessous.

III. 2. 1. pH du biomatériau

Le pH est mesuré avec un pH-mètre (Hanna HI 9812-5) dans le filtrat de 1 g de poudre du biomatériau mis en contact avec 10 ml d'eau distillée préalablement agitée pendant 24 h.

III. 2. 2. Densité apparente

La détermination de la densité apparente consiste à peser une éprouvette de 100ml, la remplir ensuite avec le biomatériau jusqu'à un volume de 100 mL tassées puis la repeser.

$$\text{Densité apparente} = \frac{P_1 - P_0}{100} \quad (14)$$

Avec ;

P_0 : le poids de l'éprouvette vide en (g)

P_1 : le poids de l'éprouvette remplie en (g)

III. 2. 3. Analyse granulométrique

Elle permet de déterminer et d'observer les différents diamètres de grains. Pour cela l'analyse consiste à séparer et classer à l'aide de tamis ces grains selon leurs diamètres. Il existe deux méthodes de granulométrie : la granulométrie par tamis et la granulométrie laser. Dans notre étude on a utilisé la granulométrie par tamis.

La granulométrie par tamis consiste à verser le matériau séché dans la colonne de tamis. Cette colonne est constituée par l'emboîtement de plusieurs tamis, en les classant de haut en bas dans l'ordre de mailles décroissantes.



Figure 33 : Tamis vibreur électrique.

III. 2. 4. Indice de gonflement

Le gonflement définit le taux d'accroissement (en %) du volume d'une masse connue du matériau à l'équilibre, dans un excès de milieu dispersant. Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement est pris en compte lors du dimensionnement des colonnes d'adsorption [223].

L'indice de gonflement a pour but de calculer la capacité d'absorption d'eau par les adsorbants (capacité à s'hydrater), après un trempage dans l'eau.

Pour cela 1g d'adsorbant est introduit dans une éprouvette de 10 mL. V_i est le volume du matériau occupé dans l'éprouvette. L'éprouvette est remplie jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée. Ensuite, l'adsorbant est remué deux à trois fois à avec une tige d'agitation en acier inoxydable. Après 24 heures, on détermine le volume V_f occupé par l'adsorbant dans l'éprouvette.

On détermine l'indice de gonflement (IG) selon la relation :

$$IG(\%) = \frac{(V_f - V_i)}{50 - H\%} \times 50 \quad (15)$$

Avec ;

V_f : Volume final d'adsorbant humide lu sur l'éprouvette.

V_i : Volume initial d'adsorbant sec lu sur l'éprouvette.

$(V_f - V_i)$: Volume de gonflement.

III. 2. 5. Détermination du taux d'humidité

Le taux d'humidité est défini comme étant la teneur en eau contenue dans le solide et qui ne figure pas dans sa formule. La différence du poids de l'échantillon brut (m_0) et du poids de l'échantillon sec après séchage (m_1) nous permet de calculer le poids d'eau évaporée. Celui-ci est rapporté en pourcentage (%) du poids de l'échantillon brut, ce qui donne le taux d'humidité

1g de l'adsorbant (m_0) est séché dans une étuve à température 100°C pendant une heure. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention un poids constant.

Le taux d'humidité est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Taux d'humidité } H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (16)$$

Avec ;

m_0 : La masse de la prise d'essai avant séchage en grammes.

m_1 : La masse de la prise d'essai après séchage en grammes.

III. 2. 6. Le pH point de charge zéro (pH_{zpc})

Le point de charges zéro pH_{PCZ} est défini comme le pH pour lequel la charge de surface du solide est nulle, c'est-à-dire où la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives [224]. Le pH_{PCZ} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanismes [225].

Le point de charge zéro des poudres a été déterminé selon la méthode décrite par Ponnusami et al [226], en utilisant un pH mètre (Hanna HI 9812-5), La valeur du PCZ est obtenu de la courbe représentant les valeurs des pH_{final}-pH_{initial} en fonction du pH_{initial} de la suspension de la poudre du biomatériau et ce, pour chacun des pH expérimenté. La valeur du PCZ correspond à la valeur d'intersection avec l'axe des abscisses.

III. 2. 7. Analyse par spectrométrie moléculaire infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode spectrale permettant de déterminer les différents groupes fonctionnels présents dans le matériau. Cette méthode numérique permet d'obtenir un spectre IR-TF qui présente l'absorbance ou le pourcentage

(%) de transmittance moléculaire de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde [227,228].

L'étude a été réalisée en mode réflexion avec un spectromètre IR Affinity -1S équipé d'un système Golden Gate permettant de procéder à une analyse en réflexion totale atténuée (ATR) des bioadsorbants. Celles-ci, pressées par une enclume de saphir, sont en contact avec le cristal de diamant dans lequel se propage le rayonnement infrarouge. A l'interface entre le cristal et l'échantillon, une faible partie du signal, l'onde évanescente, est transmise et pénètre l'échantillon sur une profondeur de 1 mm environ, ce qui donne lieu à une absorption d'où des modifications du rayonnement infrarouge émergent.

Les spectres sont enregistrés en plaçant une petite quantité du biomatériau sous l'enclume sur laquelle une pression maximale de 0.1GPa est exercée. Le signal est mesuré sur la gamme spectrale entre 600 – 4000 cm^{-1} .

III. 2. 8. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sur la morphologie d'un solide sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. L'image de l'échantillon est obtenue à partir d'un pinceau d'électrons très fin presque parallèle qui balaye l'échantillon et permet à partir des électrons secondaires émis de former une image point par point.

L'appareillage utilisé pour la microscopie électronique à balayage est de type (Quanta 200 FEI) combiné avec des rayons X à dispersion d'énergie pour CGA et CGT, et (JEOL JSM 6390 LU) pour MCO.

III. 2. 9. La diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction à rayons X a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux. C'est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle permet une analyse non destructive d'une large gamme de matériaux tels que les métaux, les minéraux, les catalyseurs etc. Elle sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et à analyser le degré de cristallinité. Les phases amorphes ne sont pas observables par cette méthode [229].

Elle consiste à irradier l'échantillon réduit en poudre avec des rayons X dont on regarde l'intensité des rayons diffusés selon l'orientation dans l'espace.

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux si l'échantillon présente un arrangement cristallin régulier, l'intensité présente donc des maxima (appelé pics de diffraction) dans certaines directions. Ce phénomène est nommé diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. A chaque angle de diffraction θ correspond une distance réticulaire exprimée par la loi de Bragg.

$$2 d \cdot \sin\theta = n \lambda \quad (17)$$

Avec ;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident;

d : Distance interréticulaire, (entre deux plans cristallographiques);

θ : Angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans;

n : Ordre de réflexion (nombre entier);

L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ . Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle θ d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé (figure 34).

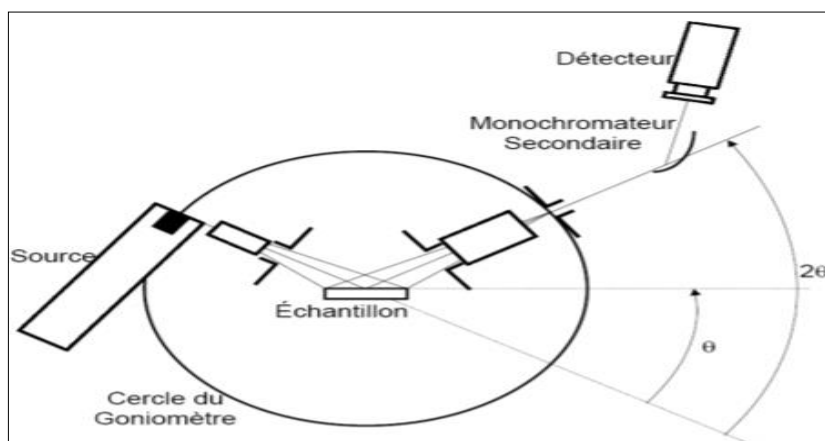


Figure 34 : Schéma de principe du diffractomètre en mode $\theta/2\theta$.

L'appareil DRX utilisé dans notre étude est le diffractomètre type (Rigaku Ultima IV). Lors des analyses, nous avons utilisé une radiation monochromatique de cuivre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406$ Å, 40 kV, 40 mA) appliqué à une vitesse de balayage de $0,01^\circ \text{ min}^{-1}$ et un angle 2θ compris entre 0 et 70.

III. 2. 10. Potentiel Zêta

Cette technique permet de détecter la charge de la surface des particules de l'adsorbant. La charge électrique des particules dans l'eau est souvent exprimée en termes de potentiel zêta (ζ en mV). Le potentiel zêta est une grandeur importante, elle permet de mesurer les interactions électrostatiques adsorbant/adsorbat.

Le mode opératoire comprend généralement les étapes suivantes :

1. Rinçage de la cellule électrophorétique avec de l'eau déionisée,
2. Remplissage de la cellule avec la suspension,
3. Stabilisation quelques minutes,
4. Affichage des valeurs de température, mobilité et constante diélectrique.

La mesure du potentiel zêta, qui reflète le potentiel électrique à l'interface entre les particules adsorbantes et le liquide adjacent, a été réalisée à l'aide d'un instrument Zetasizer 2000 équipé d'un microprocesseur pour les trois biomatériaux étudiés ; afin de mesurer la force des interactions attractives/répulsives entre les particules et d'obtenir des informations sur les propriétés de surface des particules en suspension.

III. 2. 11. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est employée pour étudier les comportements thermodynamiques des matériaux, déterminer leurs caractéristiques et les températures de destruction de ces matériaux, l'humidité absorbée et éventuellement la quantité en composés organiques adsorbée sur ces matériaux [230].

Une substance chimique soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques telles qu'un changement de phase, un changement de volume, une décomposition, une altération structurelle, etc [231].

L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que les émissions de vapeurs ou un gain de masse tel que la fixation des gaz.

Pour les trois biomatériaux étudiés, nous avons utilisé un appareil de type METTLER TOLEDO (STARe TGA/DSC 3+ System), en débutant de température ambiante, avec une

vitesse de chauffage égale à 10 °C min^{-1} et un débit de 30 mL min^{-1} jusqu'à 600 °C sous atmosphère d'azote N_2 .

L'appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon est placé sur la canne de mesure. Cette dernière est placée dans le four dans lequel circule l'azote comme gaz de balayage pour empêcher le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée.

III. 2. 12. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique largement utilisée dans le domaine des matériaux. La DSC est l'étude des échanges thermiques entre un échantillon soumis à un programme de température et le milieu extérieur. Ces échanges sont comparés à ceux qui se produisent entre une référence thermiquement inerte et le milieu extérieur d'où l'appellation "différentielle". Il existe plusieurs variantes de cette technique qui diffèrent par la nature de la grandeur physique primaire mesurée (température ou puissance).

La DSC est utilisée pour déterminer les changements de structures et la variation des propriétés thermiques des composés.

Pour les trois biomatériaux étudiés, nous avons utilisé un appareil de type METTLER TOLEDO (Système STAR^o DSC 3+) à une vitesse de chauffage de 10 °C min^{-1} (30 mL min^{-1}) jusqu'à 500 °C sous atmosphère N_2 .

III. 2. 13. Analyse par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) consiste à déterminer les propriétés texturales d'un matériau solide, telles que la surface spécifique, le volume poreux, la distribution en taille de pores et l'isotherme d'adsorption, en se basant sur le phénomène d'adsorption/désorption de gaz ou de vapeur (typiquement azote, argon ou krypton) à une température donnée pour un certain domaine de pression. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface déshydratée et bien dégazée afin que les pores soient accessibles aux molécules d'azote.

L'isotherme de BET peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. La surface spécifique a été déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K à l'aide de NOVA Quantachrome (NOVA 1000e). Avant la détermination de la surface, chaque échantillon a été dégazé dans une atmosphère d'azote.

III. 3. EXPERIENCES D'ADSORPTION DU Cr(VI) SUR MCO ET CGT

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'efficacité de la membrane de la coquille d'œuf et la coquille de grain de tournesol comment deux bio-adsorbants innovants, le premier de caractère protéinique et le deuxième ligno-cellulosique en réacteur continu à lit fixe afin de comparer leurs capacités à fixer le chrome hexavalent choisi comme polluant cancérigène.

Cette étude consiste à faire passer de haut en bas le polluant sur colonne remplis d'adsorbant à une hauteur fixe. L'objectif principal est de comprendre les phénomènes mis en jeu en vue d'améliorer son applicabilité au traitement des eaux. Cette technique est facilement applicable à l'échelle industrielle.

La régénération de l'adsorbant est une étude très importante d'un point de vue économique ; elle est réalisable selon des expériences désorption et ré-adsorption du polluant. Le contrôle de la validité des modèles d'adsorption sera présenté à la fin du chapitre.

III. 3. 1. Principes et modes opératoires

III. 3. 1. a. Influence des différents paramètres sur l'adsorption du Cr(VI)

L'effet de différents paramètres intervenants sur l'efficacité de l'élimination du chrome hexavalent a été étudié en faisant varier : les débits d'alimentation en Cr(VI) de 1 à 3 ml min⁻¹, la hauteur du lit en choisissant différentes masses de la membrane de coquille d'œuf (0,06, 0,12, 0,18 g) et de coquille de grain de tournesol (0,17, 0,33, 0,50 g), ces masses correspondent respectivement aux hauteurs 10, 20 et 30 mm, la concentration 5, 10 et 15 mg L⁻¹, le pH de 2 à 4, la concentration en sel NaCl 0, 0,005 et 0,01M comme modèle afin d'étudier l'influence concurrentielle de la coexistence des ions de NaCl pendant l'adsorption du Cr(VI) et enfin, la température dans un intervalle allant de 25 à 45°C

Le rapport de la concentration résiduelle du colorant sur la concentration initiale ($\frac{C_t}{C_0}$) en fonction du temps de service de la colonne nous a permis de comparer les performances.

III. 3. 1. b. Régénération des adsorbants MCO et CGT

La désorption des molécules de chrome hexavalent adsorbées dans la colonne du lit de MCO et de CGT a été réalisée par lavage à l'eau distillée. La colonne de lit des deux bio-adsorbants étudiés régénérée a été réutilisée pour adsorber le chrome hexavalent dans les conditions

suivantes: débit 2 ml min^{-1} , hauteur du lit 20 mm et concentration 10 mg L^{-1} . Le cycle désorption/réadsorption est répété avec les mêmes conditions expérimentales.

III. 4. EXPERIENCES D'ADSORPTION DE FB ET JB SUR CGA

Des études d'adsorption en flux continu ont été menées en utilisant le même protocole expérimental décrit précédemment.

III. 4. 1. Principes et modes opératoires

III. 4. 1. a. Influence des différents paramètres sur l'adsorption de la FB et le JB

L'effet de différents paramètres intervenants sur l'efficacité de l'élimination des deux colorants a été étudié en faisant varier : le débit d'alimentation en colorant de 2 à 4 mL min^{-1} , la hauteur du lit sur la courbe de percée en variant les masses de la coquille d'arachide mises en colonne ($0,3$, $0,6$, $0,9\text{g}$), ces masses correspondent respectivement aux hauteurs (15 , 25 et 35 mm), la concentration (5 , 10 et 15 mg L^{-1}), le pH (4 , 6 et 8), la concentration en sel NaCl (0 , $0,01$ et $0,1 \text{ M}$) et enfin, la température dans un intervalle allant de (25 à 45 °C).

Le rapport de la concentration résiduelle du colorant sur la concentration initiale ($\frac{C_t}{C_0}$) en fonction de temps de service nous a permis de comparer les performances de la colonne.

III. 4. 1. b. Régénération de l'adsorbant CGA

La désorption des molécules des colorants FB et de JB adsorbées dans la colonne du lit de CGA a été réalisée par lavage à l'eau distillée. La colonne de lit du bio-adsorbant régénérée a été réutilisée pour ré-adsorber le colorant dans les conditions suivantes: débit (4 ml min^{-1}), hauteur du lit (25 mm) et concentration (10 mg L^{-1}). Le cycle désorption/ré-adsorption est répété avec les mêmes conditions expérimentales.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS et DISCUSSION

IV. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés comme suit : tout d'abord, une mise en évidence des résultats de caractérisation des biomatériaux étudiés, à savoir MEB, IR, DRX, BET etc. C'est résultats vont nous permettre de mieux appréhender l'adsorption des polluants étudiés. Dans ce contexte, quatre séries d'adsorption sont réalisées, l'adsorption du Cr(VI) sur MCO et CGT et l'adsorption de la FB et JB sur CGA. Les effets de débit d'alimentation, la hauteur du lit, la concentration initiale, le pH de la solution, la force ionique et la température ont été étudiés pour l'optimisation du processus d'adsorption des polluants en solution aqueuse. Les résultats de capacités d'adsorption sont discutés et comparés à d'autres matériaux. Des études de régénération du matériau ont été menées pour justifier la possibilité de leur réutilisation. Enfin, la modélisation et la justification des résultats sont réalisées à partir des modèles de Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams, Wolborska et BDST.

IV. 1. CARACTERISATION DES SUPPORTS

IV. 1. 1. pH, densité apparente, indice de gonflement et taux d'humidité

Les différents paramètres engagés dans la caractérisation des biomatériaux étaient nécessaires pour mieux appréhender et discuter les résultats des essais d'adsorption. L'ensemble des résultats de mesures des paramètres les plus pertinents dans la caractérisation sont représentés dans le tableau 5. D'après ces résultats, on constate que les biomatériaux étudiés présentent un indice de gonflement adjacent, plus au moins important, ce dernier détermine la capacité des bio-matériaux utilisés à absorber l'eau. Il a été constaté aussi que les trois biomatériaux utilisés peuvent capter une quantité importante d'eau à l'intérieur de leurs couches. De ce fait, il est important de garder le matériau dans un dessiccateur et le sécher avant chaque utilisation.

Tableau 5 : pH, densité apparente, indice de gonflement et taux d'humidité.

Adsorbants	pH	Densité apparente (g /cm ³)	Volume de gonflement (mL)	Indice de gonflement (%)	Humidité (%)
MCO	6,03	0,06988	1,6	3,07	24
CGA	5,63	0,228	2,0	4,16	26
CGT	6,69	0,179	1,9	3,80	25

IV. 1. 2. Le pH point de charge zéro (pH_{PCZ})

L'analyse du point charge zéro de la surface du solide est la valeur de pH à laquelle la quantité des groupes fonctionnels acides et basiques est égale.

La figure 35 montre que MCO, CGA et CGT présente respectivement un pH_{PCZ} égale à 7,51, 6,77 et 6,44. Ce qui implique que pour les trois biomatériaux étudiés, leurs surfaces est chargée négative à $pH > pH_{PCZ}$ tandis qu'elle soit chargée positive à $pH < pH_{PCZ}$.

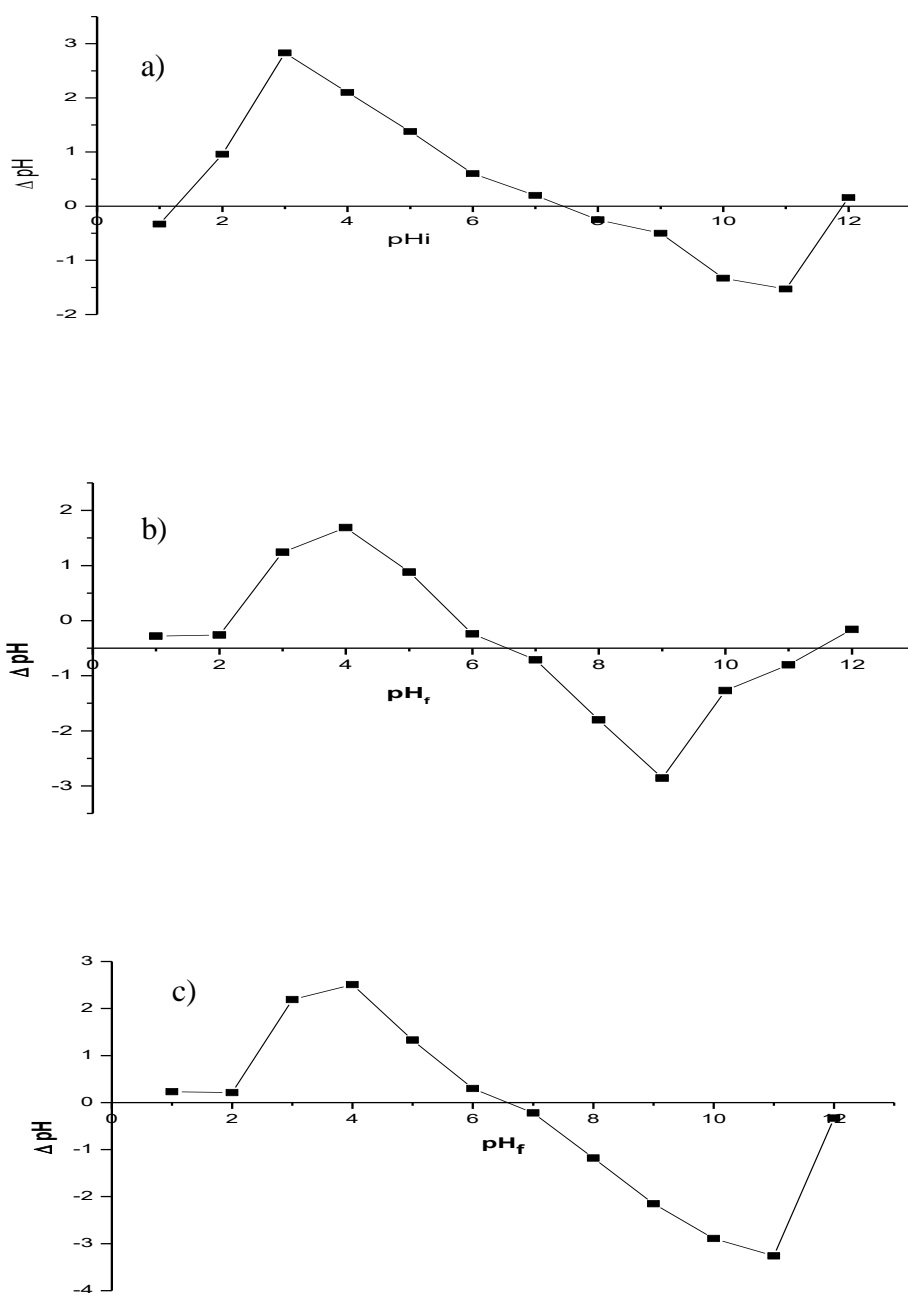


Figure 35 : Point de charge zéro de a) MCO, b) CGA et c) CGT.

IV. 1. 3. Analyse par spectrométrie moléculaire infrarouge (IR)

La figure 36 (a) montre le spectre FT-IR pour la MCO avant et après adsorption. Différents pics ont été détectés, qui sont attribuables à divers groupes et bandes fonctionnels.

La bande à 3366 cm^{-1} est assigné à N – H et – OH [188,232]. La bande à 3070, 2927 et 2858 cm^{-1} correspondent aux bandes asymétriques de vibration d'élongation associés C-H présent dans =C-H, et = CH₂ respectivement [188,232]. Le pic à 1630 cm^{-1} est lié au mode vibration d'élongation de l'amide C = O [13,20,21]. Le pic d'adsorption apparaissant à environ 1525 cm^{-1} et à 1293 cm^{-1} sont attribué à CN mode de vibration d'élongation et NH mode de vibration de déformation respectivement [138,233,234]. La bande à 1450, 1109 et 610 cm^{-1} est dû au mode de vibration de déformation de CH₂, mode de vibration d'élongation de l'amine C – N et à C – S, respectivement [235]. Après adsorption on a remarqué une diminution de l'intensité et un déplacement de la position des pics identifiés précédemment, ceci est dû à l'interaction entre adsorbant-adsorbat.

Les pics observés dans les spectres FT-IR pour la CGA avant et après l'adsorption sont attribués à divers groupes et bandes en fonction de leur nombre d'onde (cm^{-1}) (figure 36 (b)).

Les bandes à 3344 et 2922 cm^{-1} sont attribués à –OH et C – H, respectivement (groupes présents dans la lignine) tandis que la bande à 2160 cm^{-1} est attribué à C – C. La bande C = O de l'hemicellulose et la bande C = C sont observées à 1745 et 1649 cm^{-1} tandis que C = O du cycle aromatique de la lignine apparaît à 1586 cm^{-1} . La bande détectée à 1260 cm^{-1} correspond à C – O de la lignine et du xylène. La bande à 1024 cm^{-1} est associée à C – OH d'hémicellulose et de cellulose [236], alors qu'à 656 cm^{-1} est due à la vibration des composés aromatiques de la lignine. D'autre part, après l'adsorption de la FB, il y a une diminution de l'intensité des liaisons suivantes C – H et C = O correspondant aux bandes 2922 et 1745 cm^{-1} , respectivement. Cette diminution pourrait être due aux interactions chimiques entre les molécules de colorant BF et la surface des CGA [237]. Par ailleurs, un pic à 1360 cm^{-1} correspond à l'étirement de C – N est apparue dans le spectre des CGA après l'adsorption de la FB [238]. En outre, on peut observer un doublet dû à l'amine primaire –NH₂ et l'amine secondaire = NH apparus à 3344 et 3229 cm^{-1} [239–241] qui sont partiellement masqués par la bande [242], suggérant la fixation de FB sur la surface la surface de la CGA. En observant le spectre de CGA après adsorption du JB, on constate qu'il y a une diminution significative de l'intensité des liaisons ceci peut être expliqué par la fixation des molécules du colorant JB sur la surface du matériau.

Dans le spectre FT-IR de CGT avant et après adsorption (figure 36 (c)), différents pics ont été détectés, qui sont attribués à divers groupes et bandes fonctionnels.

Les coques de grain de tournesol sont des matériaux lignocellulosiques dont la composition chimique est constituée d'hémicelluloses, de lignine et de celluloses. La bande à 3352 cm^{-1} est attribuée au mode d'étirement N – H et –OH. Les bandes à 2940 , 2862 cm^{-1} sont attribuées au C – H des composants aromatiques et à la vibration d'étirement du C – H. Le pic à 1747 cm^{-1} est dû aux groupes carboxyle ou ester C = O et 1629 cm^{-1} est celui de la liaison amide N – H. Le pic d'absorption apparaissant à environ 1617 cm^{-1} est attribué aux vibrations du cycle aromatique de la lignine. 1114 cm^{-1} est attribué aux alcools et aux acides carboxyliques –C – O. les bandes à 1388 et 1173 cm^{-1} sont dues respectivement au cisaillement du CH_2 et à l'étirement des amines C – N [235,243–245].

D'autre part, après l'adsorption du Cr(VI), les changements suivants sont intervenus : une diminution de l'intensité et un léger déplacement de la position de certains pics, comme par exemple –OH et N–H à 3344 cm^{-1} , C = O à 1739 cm^{-1} et l'amine C–N à 1158 cm^{-1} . Les changements observés signifient qu'une interaction s'est produite entre la surface des particules de Cr(VI) et celle de CGT.

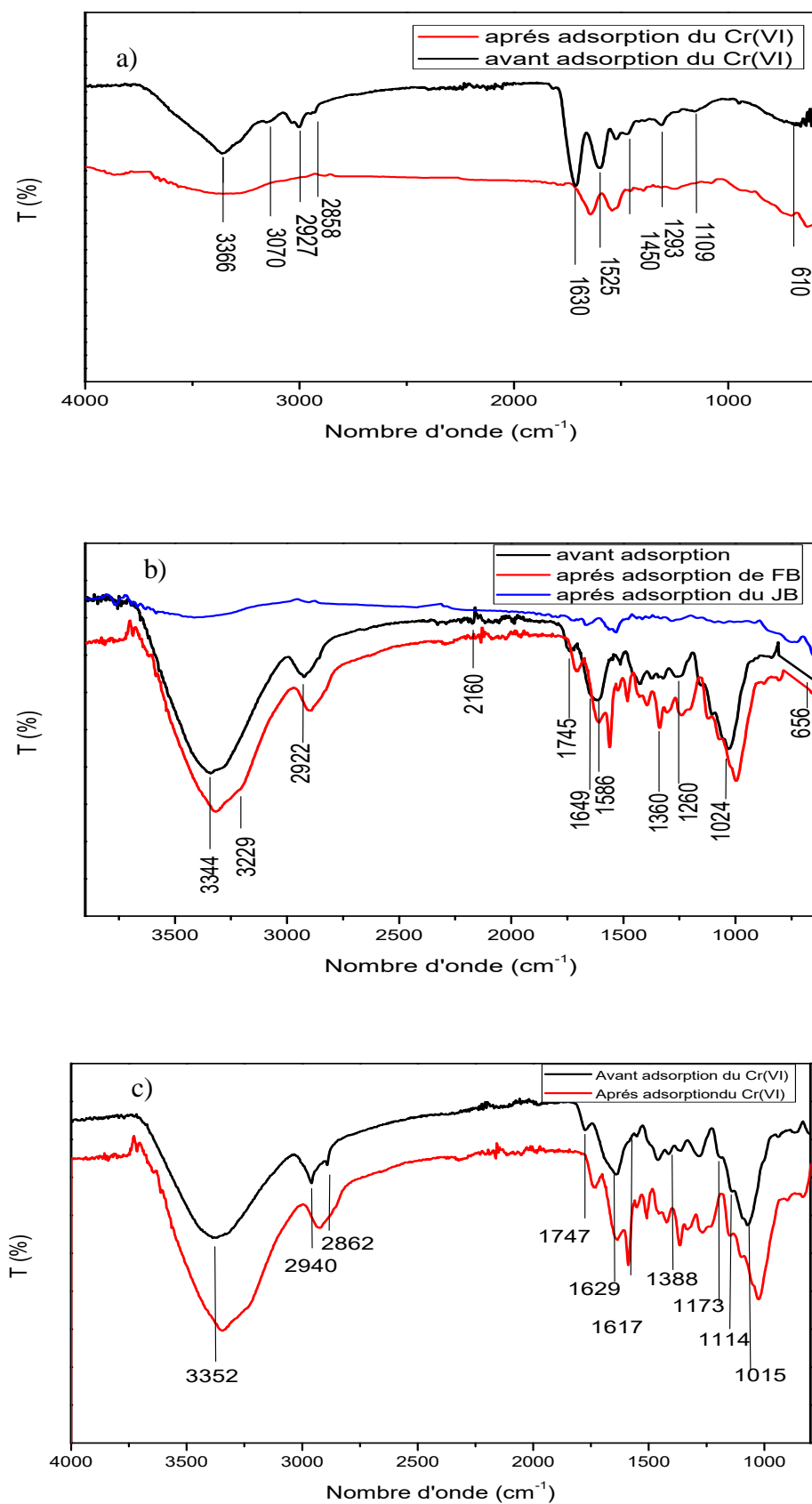


Figure 36 : Spectre infrarouge de a) MCO, b) CGA et c) CGT.

IV. 1. 4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La structure morphologique de la membrane de coquilles d'œufs, la coquille de grain d'arachide et la coquille de grain de tournesol sont présentées sur la Figure 37, 38 et 39 respectivement.

La figure 37 présente une structure fibreuse entrelacée de la membrane (réseau compact sous forme de fibres protéiques lisses) [246]. Cette structure poreuse pourrait être adaptée à la rétention de polluants. Par contre, La morphologie de la texture des coquilles de grain d'arachide illustrée dans la figure 38, présente des architectures mésoporeuses avec des cavités creuses qui peuvent favoriser la fixation d'une grande quantité de molécules de colorants [247]. De même, les micrographies des coquilles de grain de tournesol (figure 39) révèlent clairement que la paroi d'une cellule comporte un nombre important de petits trous ; ces trous favorisent le transport d'espèces chimiques dans toutes les directions à travers l'enveloppe (phénomène de diffusion), ce qui peut être propice à la rétention des polluants [248].

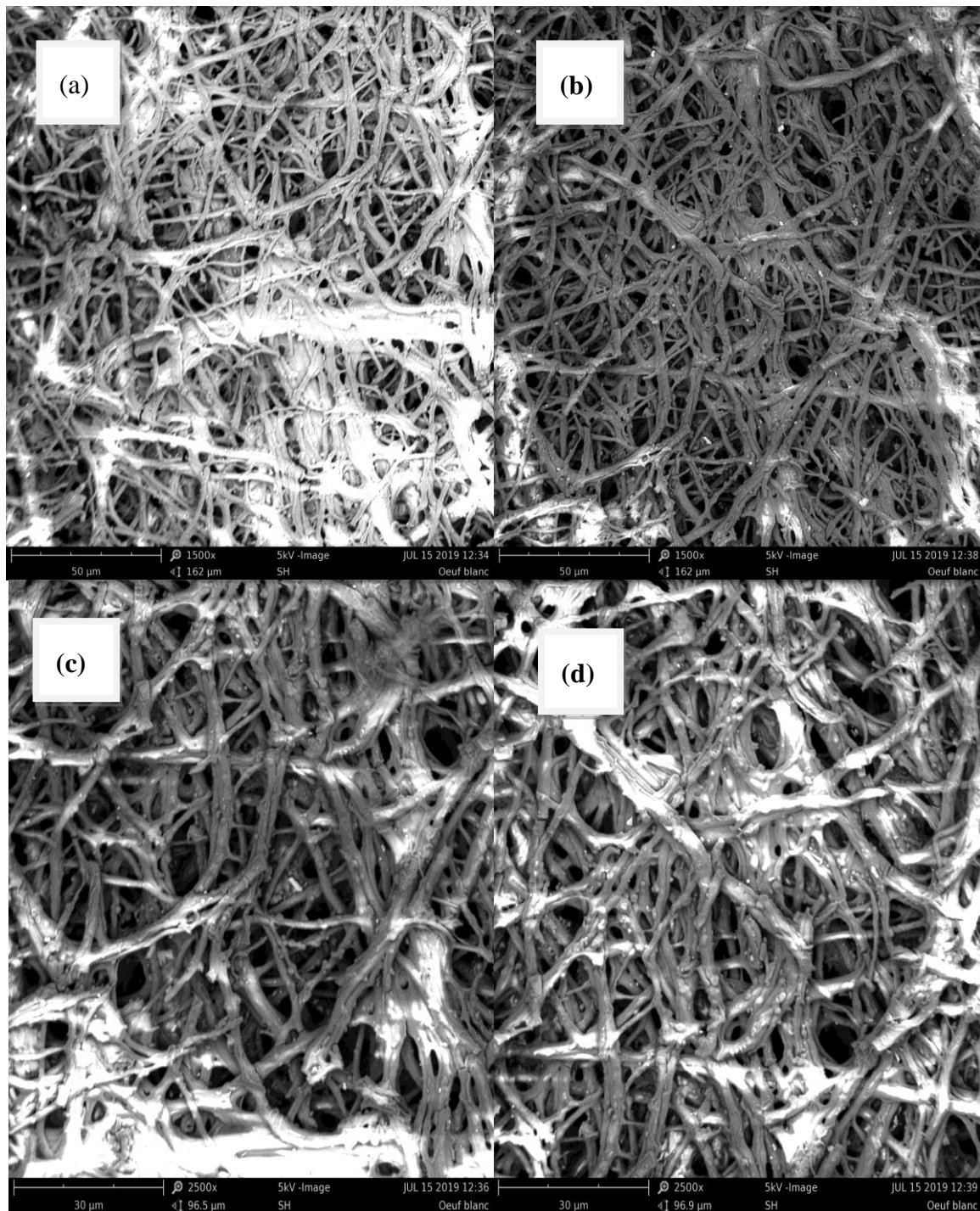


Figure 37 : MEB de la MCO avant adsorption a- b) X1500 et c-d) X2500.

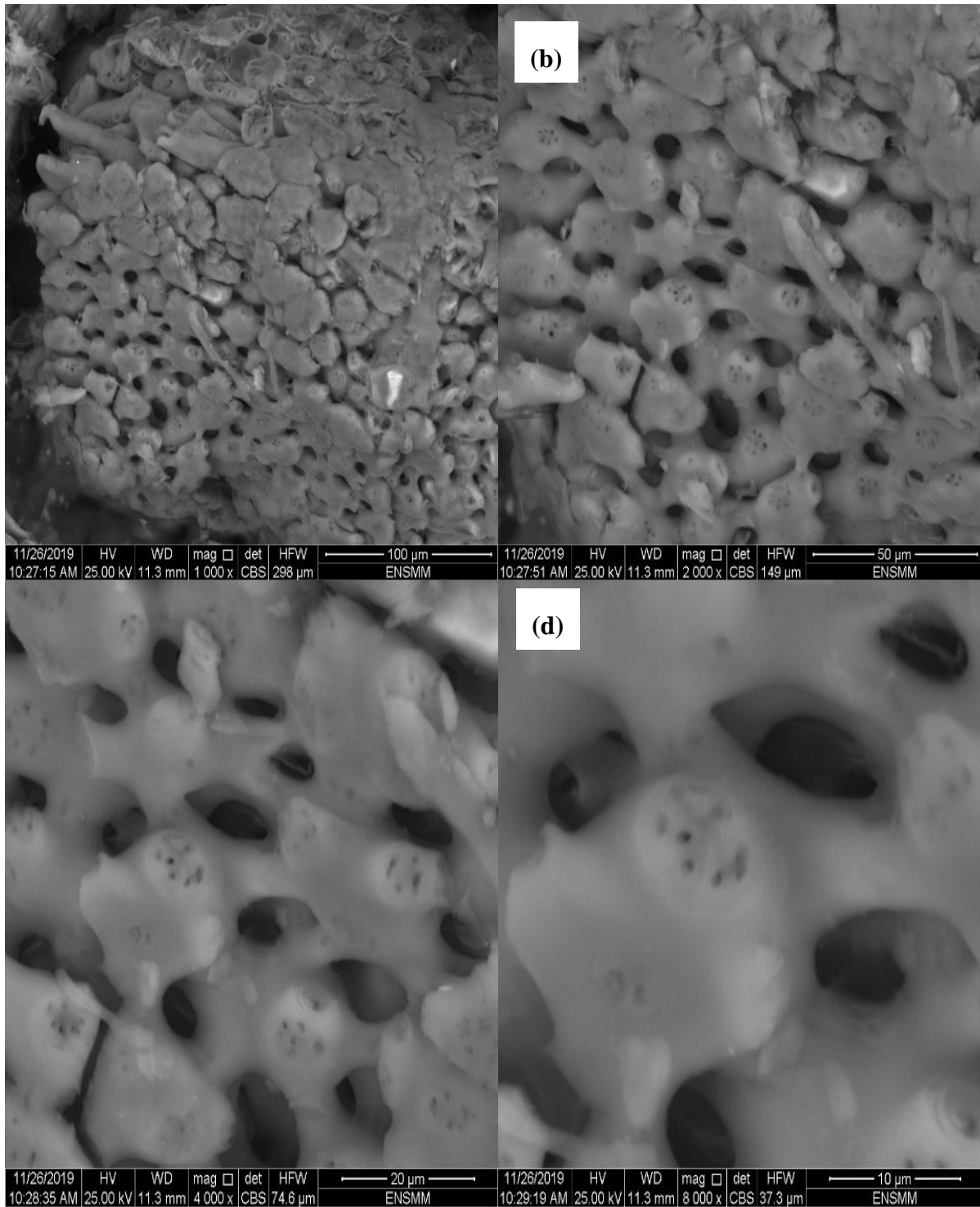


Figure 38 : MEB de CGA avant adsorption a)X1000, b)X2000, c)X4000, d)X8000.

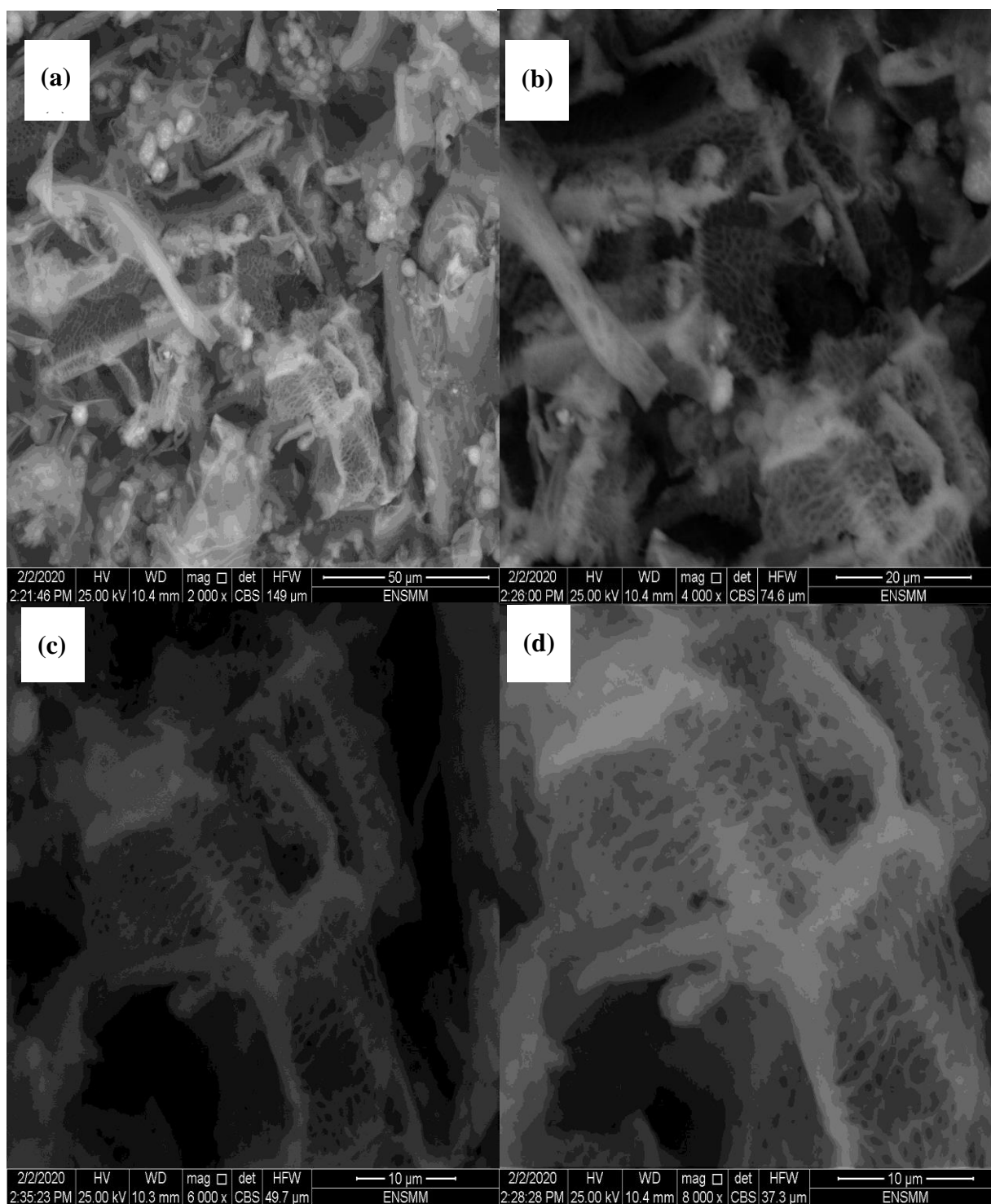


Figure 39 : MEB de CGT avant adsorption a)X2000, b)X4000, c)X6000, d X8000.

IV. 1. 5. La diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre de diffraction des rayons X de la membrane de coquille d'œufs montré dans la figure 40 (a) indique que la MCO est un matériau amorphe [249]. En outre, un pic important a été détecté à $2\theta = 22^\circ$, qui est attribué aux amides, amines et groupes carboxyliques composant la MCO [138,246,250].

Le diagramme de diffraction des rayons X des coquilles de grain d'arachide et des coquilles de grain de tournesol illustré dans la figure 40 (b et c) révèle un spectre typique de la matière cellulosique. Deux pics sont observés : un pic principal à $2\theta = 22^\circ$ associé à la présence de cellulose cristalline très organisée, et un pic secondaire à $2\theta = 16^\circ$ qui est souvent associé à une structure polysaccharidique moins organisée. Ce résultat est confirmé par l'analyse FT-IR où des pics cellulosiques ont été identifiés, on peut donc conclure que la CGA et la CGT utilisées sont semi amorphe, ce qui est en bon accord avec la littérature [251,252].

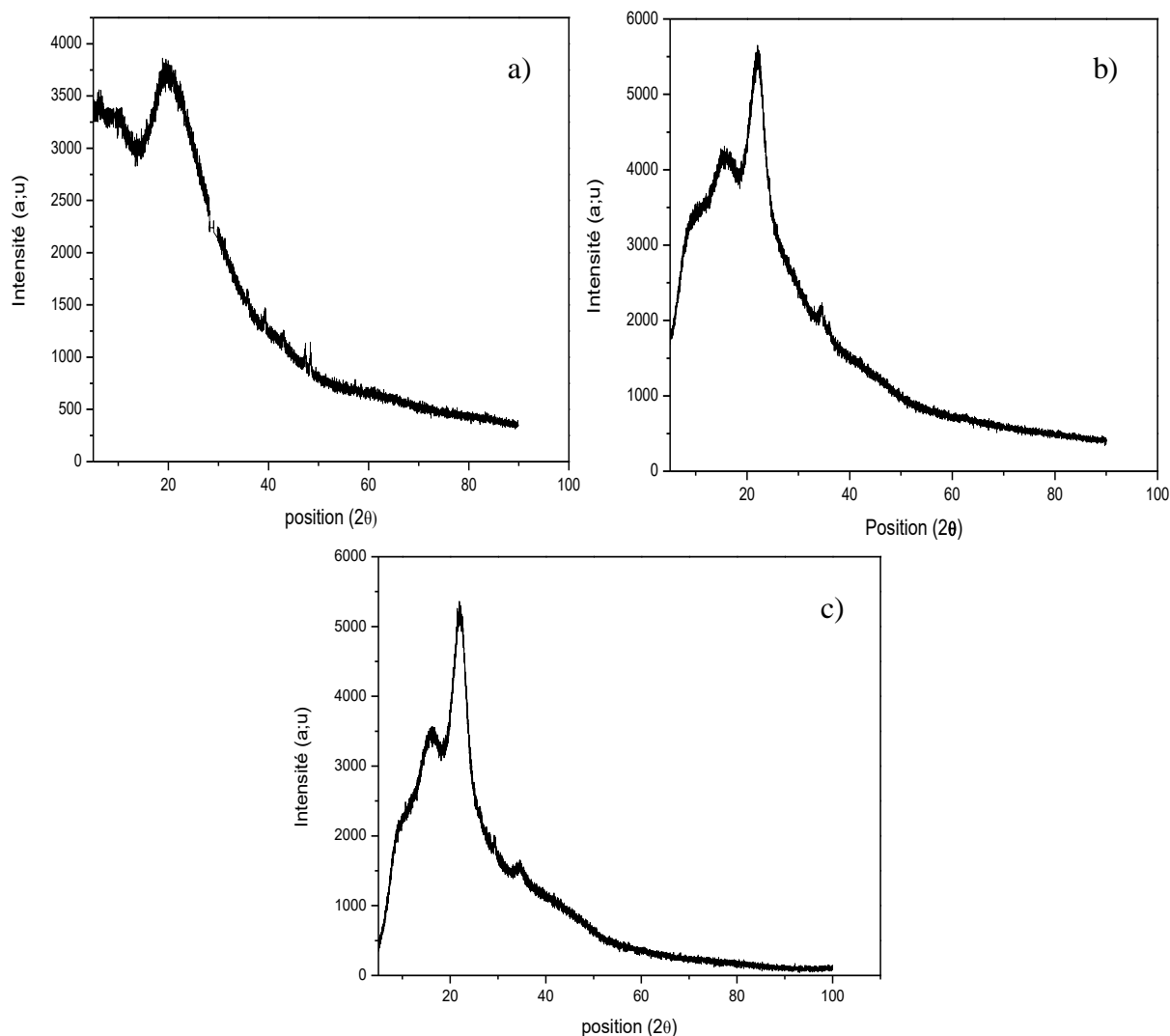


Figure 40 : Analyse DRX de a) MCO, b) CGA et c) CGT.

IV. 1. 6. Potentiel Zêta

A une température de 21 °C et à un pH 6,03, les résultats du potentiel zêta de la membrane de coquille d'œuf (tableau 6) s'est avéré être 2,30 (mV). La surface de la membrane porte des sites chargés positivement produits par des chaînes latérales basiques d'acides aminés. Elle possède une surface avec des groupes fonctionnels spéciaux tels que l'hydroxyle ($-OH$), l'amine ($-NH_2$), le carboxyle ($-COOH$), l'amide ($-CONH_2$), thiol ($-SH$) etc. En raison de la présence de divers groupes fonctionnels, la MCO peut être utilisée comme un adsorbant potentiel du chrome hexavalent [187].

En ce qui concerne le potentiel zêta des coquilles de grain d'arachide tableau 7, à une température de 21°C et à un pH de 5,63, la coquille a un potentiel zêta positif. Cela indique que la surface de la CGA est chargée positivement dans l'eau à un pH de 5,63 le pH acide provoque la protonation des groupes hydroxyle et carboxyle ce qui rendrait la surface positive dans une certaine mesure pour un biomatériau contenant la cellulose et l'hémicellulose [253].

La coquille de grain de tournesol, à une température de 21°C et un pH égale à 6,69, possède un potentiel zéta négatif (tableau 8), ce qui indique que la CGT est chargé négativement à pH 6,69 ; Ces résultats sont en bonne accord avec la courbe du point de charge zéro.

Tableau 6 : Valeur de potentiel zêta de la membrane.

Constante diélectrique	Zeta (mv)	Température (C°)	Mobilité (µmcm/Title)
909,9	2,558	21	0,201
859,8	2,297	21	0,181
870,6	2,295	21	0,180
920,9	0,938	21	0,0737
869,3	2,293	21	0,180

Tableau 7 : Valeur de potentiel zêta de la coquille de grain d'arachide.

Constante diélectrique	Zeta (mv)	Température (C°)	Mobilité (µmcm/Title)
863,7	2,302	21	0,181
853,4	2,319	21	0,182
886,5	2,248	21	0,177
862,1	2,203	21	0,173
877,1	2,292	21	0,180

Tableau 8 : Valeur de potentiel zêta de la coquille de grain de tournesol.

Constante diélectrique	Zeta (mv)	Température (C°)	Mobilité (µmcm/Title)
811,1	-34,80	21	-2,731
694,9	-38,60	21	-3,035
612,3	-30,30	21	-2,374
685,0	-40,10	21	-3,150
637,3	-39,10	21	-3,073

IV. 1. 7. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique de la MCO est présentée dans la figure 41 (a). Quatre phases de perte de poids sont distinctes dans la courbe. La première phase dans la plage de température 25 – 120 °C correspond à une perte rapide d'environ 6,92% du poids de l'échantillon (déshydratation) en raison des molécules d'eau retenues à la surface par liaison hydrogène [195]. La deuxième étape de décomposition, correspondant à une perte de poids d'environ 3,59% et observée autour de 220 – 236°C peut être attribuée au début de la dénaturation du collagène de la membrane [235]. La troisième perte de poids est 46,79% dans la plage de température comprise entre 236 – 400 °C contribue à la dégradation des chaînes de collagène et de glycane, la troisième phase avec une perte de 29,42% du poids du matériau dans un domaine de température compris entre 400 – 600 °C correspond à la dégradation totale de la membrane [235].

L'analyse thermogravimétrique de la CGA est présentée dans la figure 41 (b). Cinq phases de perte de poids sont distinctes dans la courbe. La première phase dans la plage de température (25-110 °C) correspondant à une perte d'environ 8,98 % du poids de l'échantillon due aux molécules d'eau non dissociatives physiquement absorbées ainsi qu'à l'eau maintenue à la surface par liaison hydrogène [254]. La seconde perte de poids est de 9,02% dans la plage de température de (110-250 °C) qui correspond à la dépolymérisation de l'hémicellulose et à la rupture des liaisons glycosidiques [255]. La troisième phase se situe entre (250-350 °C) avec la perte la plus élevée de 41,03%, elle indique la dégradation des celluloses (une structure cristalline plus importante nécessite une température de dégradation plus élevée). Le clivage des liaisons glycosidiques de la cellulose, conduisant à la formation de H₂O, CO₂, alcanes et autres dérivés d'hydrocarbures. La quatrième phase correspond à la dégradation de 15,38 % de la lignine à (350-440 °C). Dans la plage de température (440-600 °C), on observe une cinquième perte de poids de 25,59 %, correspondant à des résidus carbonés [256–258].

Cinq étapes distinctes identifiées, qui sont associées à la destruction thermique et à l'oxydation des particules de biomasse de la CGT (figure 41 (c)). La première phase 25 – 120 °C correspond à une perte d'environ 11,55% du poids du matériau en raison de la déshydratation de l'échantillon [195]. La deuxième perte de poids est 11,96% dans la plage de température de 120 – 250 °C qui correspond à la dépolymérisation de l'hémicellulose. La troisième étape 250 – 327 °C avec la perte la plus élevée 40,59%, elle indique la dégradation des celluloses [259], la quatrième étape 327 – 500 °C avec une perte de 26,46% qui

correspond à la dégradation de la lignine [260] et la cinquième étape 500 – 600 °C correspond aux résidus carbonés avec une perte de poids 6,96% [257].

On distingue que les deux matériaux CGA et CGT identifiés comme des biomatériaux ligno-cellulosique au cours de la caractérisation, ont les mêmes comportements thermodynamiques et présentent des phases de perte de poids (étape de décomposition de la structure) identique.

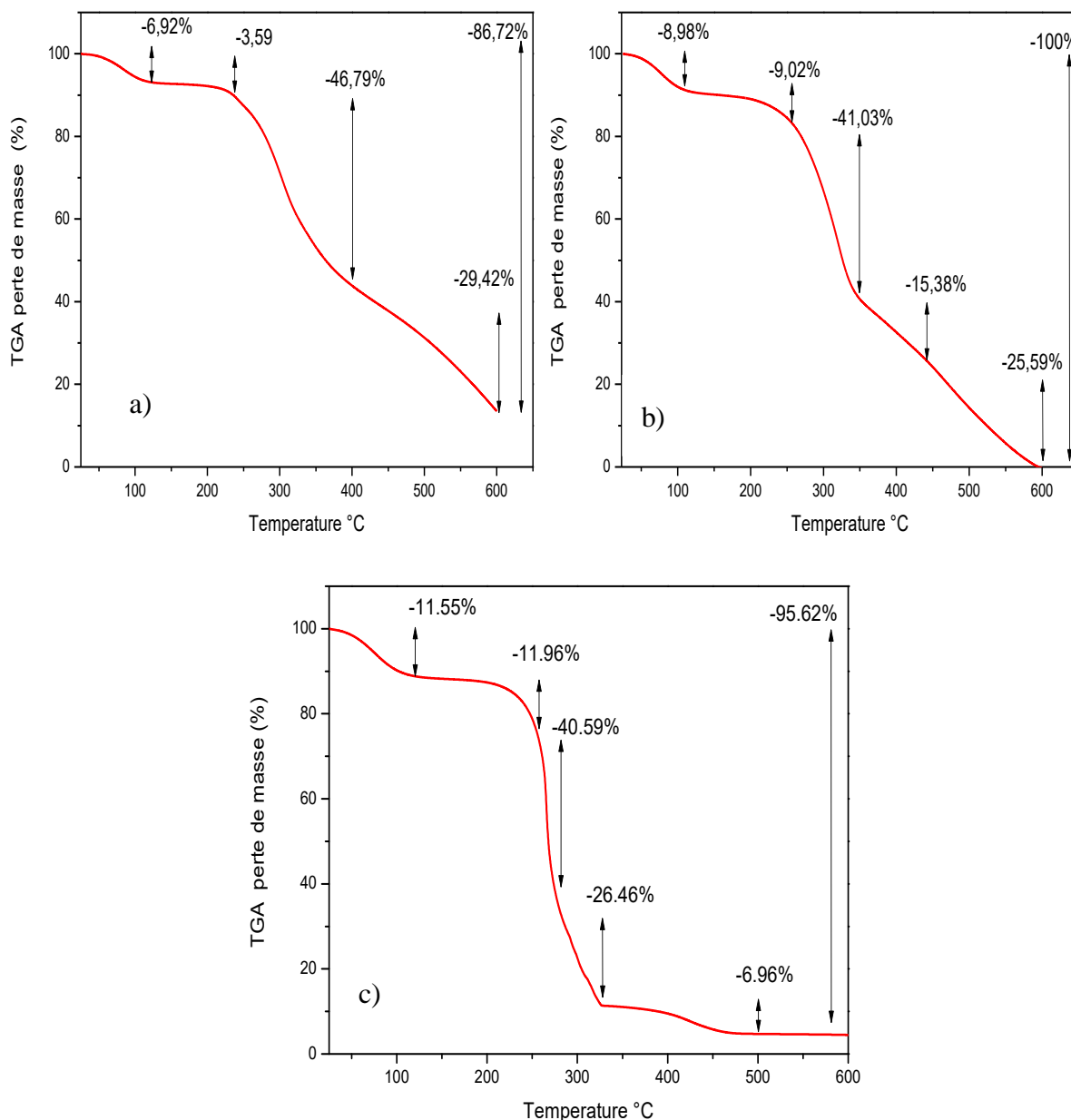


Figure 41: Courbes ATG a) MCO, b) CGA et c) CGT.

IV. 1. 8. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

La courbe DSC de la MCO présentée dans la figure 42 (a) montre un pic de chaleur endothermique à 120 °C probablement dû à la perte d'humidité et de protéines résiduelles [261]. On peut noter que la température d'inflammation est de 200 °C. La dégradation des chaînes de collagène, des chaînes de glycane et la dégradation total de la membrane a lieu à 220-300 °C, 300-400 °C et 400-500 °C, respectivement. Ces résultats sont en accord avec les résultats de l'ATG. Les résultats de l'analyse DSC de la CGA sont présentés dans la figure 42 (b). Différents pics endothermiques ont été produits, confirmant les différentes pertes de poids observées dans l'analyse ATG [262]. De même, les résultats d'analyses DSC de la CGT présentés dans la figure 42 (c) illustrent différents pics exothermiques, confirmant les différentes pertes de poids observées dans l'analyse ATG [262].

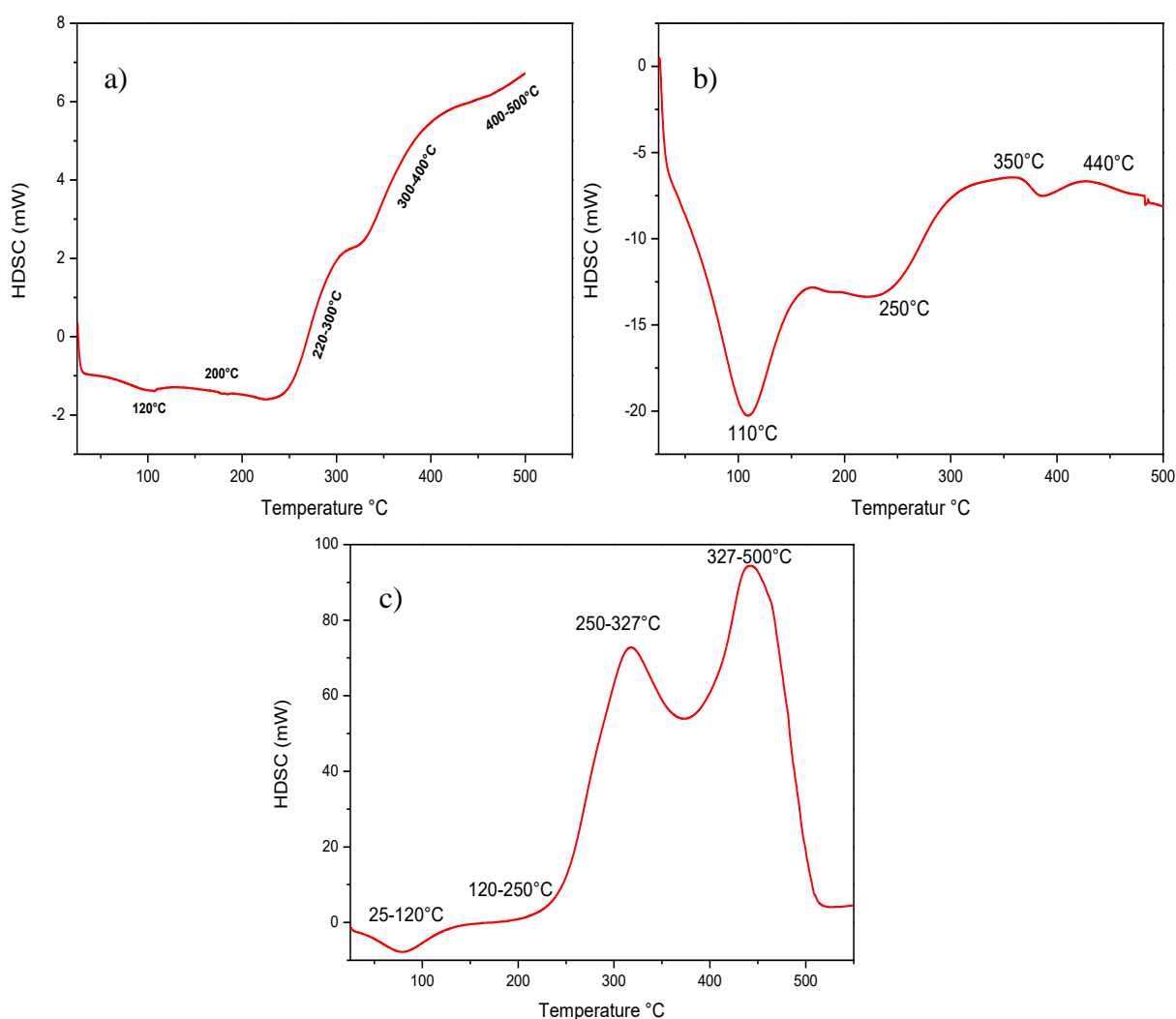


Figure 42 : Courbes DSC a) MCO, b) CGA et c) CGT.

IV. 1. 9. Analyse par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Les isothermes adsorption-désorption des trois biomatériaux étudiés sont présentés dans la figure 43 (a, b et c). La nature poreuse de la MCO, CGA et CGT a été déterminée en utilisant les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 . Ces derniers sont classés comme isothermes de type IV, qui sont caractéristiques du matériau mésoporeux selon la classification UICPA [263–265].

Tableau 9 : Résultats de la surface spécifique BET.

Échantillon	Surface spécifique BET (m^2/g)	Volume de pore total (cm^3/g)	Taille des pores (Å)
MCO	13,38	0,0138	22,13
CGA	4,92	0,007807	26,70
CGT	5,80	0,007838	27,01

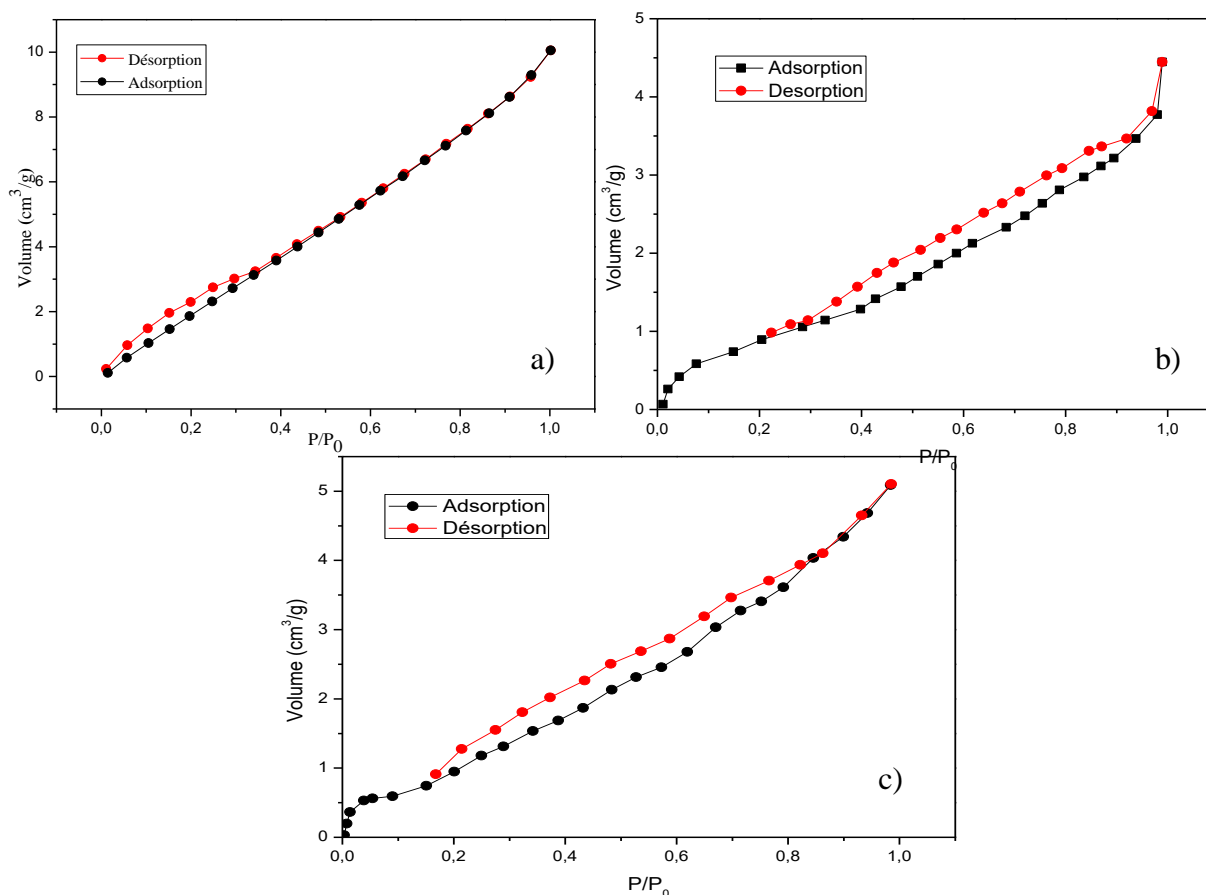


Figure 43 : Isothermes d'adsorption-désorption a) MCO, b) CGA et c) CGT.

IV. 2. EXPERIENCES D'ADSORPTION DU Cr(VI) SUR MCO ET CGT

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'efficacité de la MCO et la CGT comme deux bio-adsorbants innovants, le premier de caractère protéinique et le deuxième ligno-cellulosique en réacteur continu à lit fixe afin de comparer leurs capacités à fixer le Cr(VI).

Cette étude consiste à fixer le polluant sur colonne remplis d'adsorbant à une hauteur fixe. L'objectif principal est de comprendre les phénomènes mis en jeu en vue d'améliorer son applicabilité au traitement des eaux. Cette technique est facilement applicable à l'échelle industrielle. La régénération de l'adsorbant est une étude très importante d'un point de vue économique ; elle est réalisable selon des expériences désorption et ré-adsorption du polluant. Le contrôle de la validité des modèles d'adsorption sera présenté à la fin de l'étude.

IV. 2. 1. Influence des différents paramètres

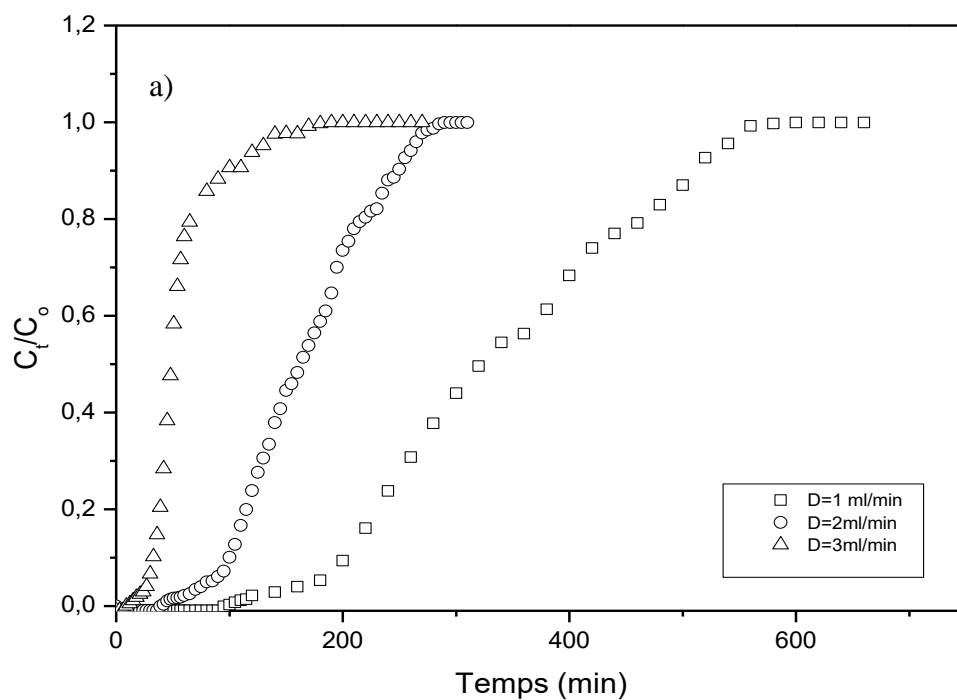
IV. 2. 1. a. Effet de débit d'alimentation

Les résultats adsorptions sont indiqués dans le Tableau 10 et les tracés des concentrations réduites en fonction du temps sont présentés dans la figure 44 (a et b).

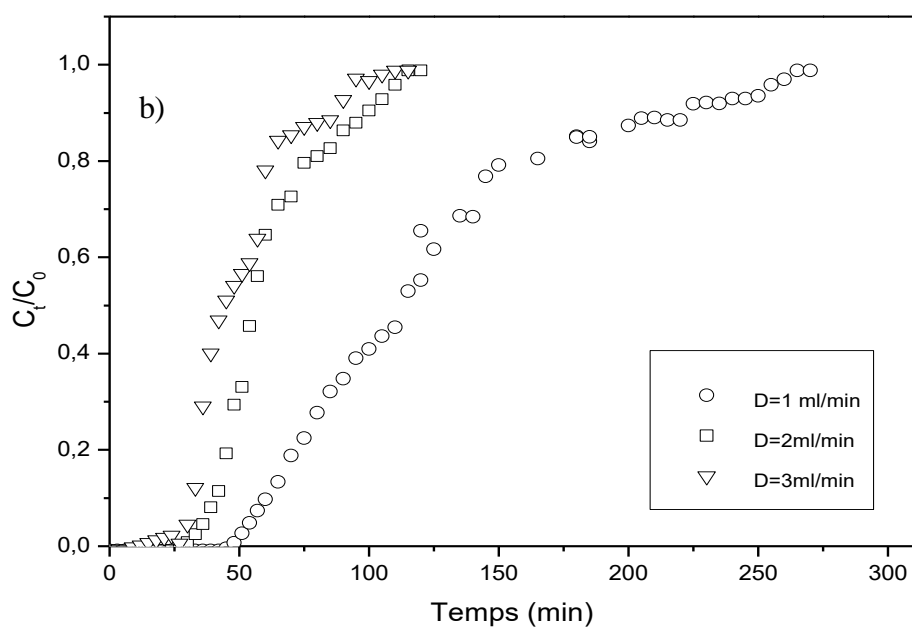
On constate que l'augmentation du débit réduit les temps de fonctionnement et entraîne une diminution de la capacité d'adsorption et le taux d'efficacité. Ce comportement peut s'expliquer par un temps de contact insuffisant pour le transfert de masse entre l'adsorbat et la biomasse [164,266].

Tableau 10 : Données expérimentales relatives aux effets de débits sur l'adsorption du chrome hexavalent par MCO et CGT.

Adsorbant	D (mL min ⁻¹)	pH	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
MCO	1		210	520	520	6,00	3,50	29,17	58,34
	2	3	100	250	500	5,80	3,34	27,89	57,70
	3		33	100	300	5,70	1,78	14,88	31,32
CGT	1		65	265	265	2,20	1,34	4,08	61,34
	2	1	42	115	230	2,10	1,26	3,84	60,47
	3		33	105	115	2,70	1,56	4,74	57,96



($Z = 20$ mm, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, pH = 3, T = 298 K).



($Z = 20$ mm, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, pH = 1, T = 298 K).

Figure 44 : Influence du débit sur l'adsorption du Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.

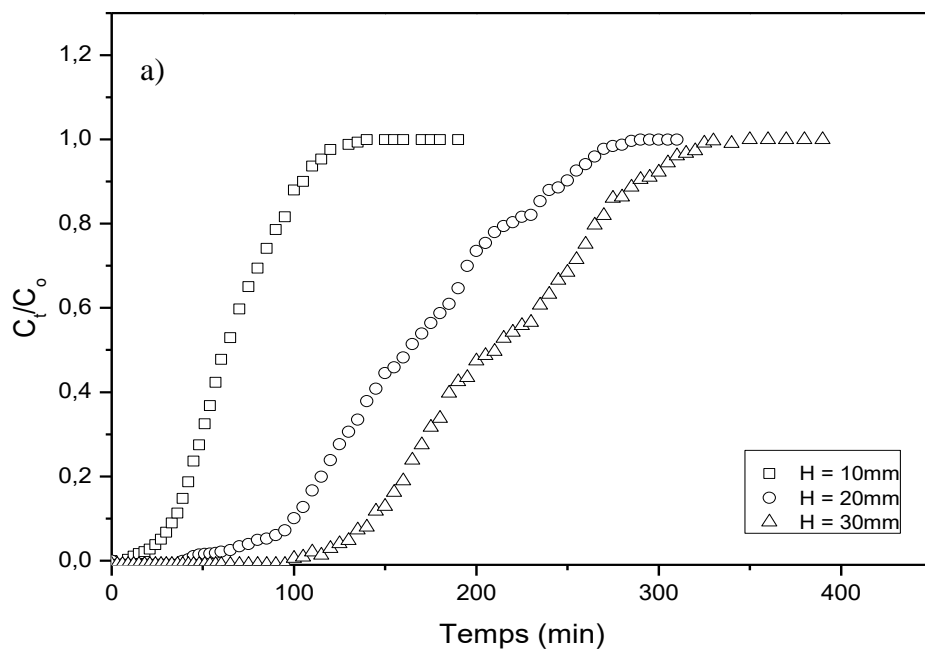
IV. 2. 1. b. Effet de la hauteur du lit

Les courbes d'épuisement représentées sur la figure 45, sont relatives aux différentes hauteurs de remplissage en MCO et CGT.

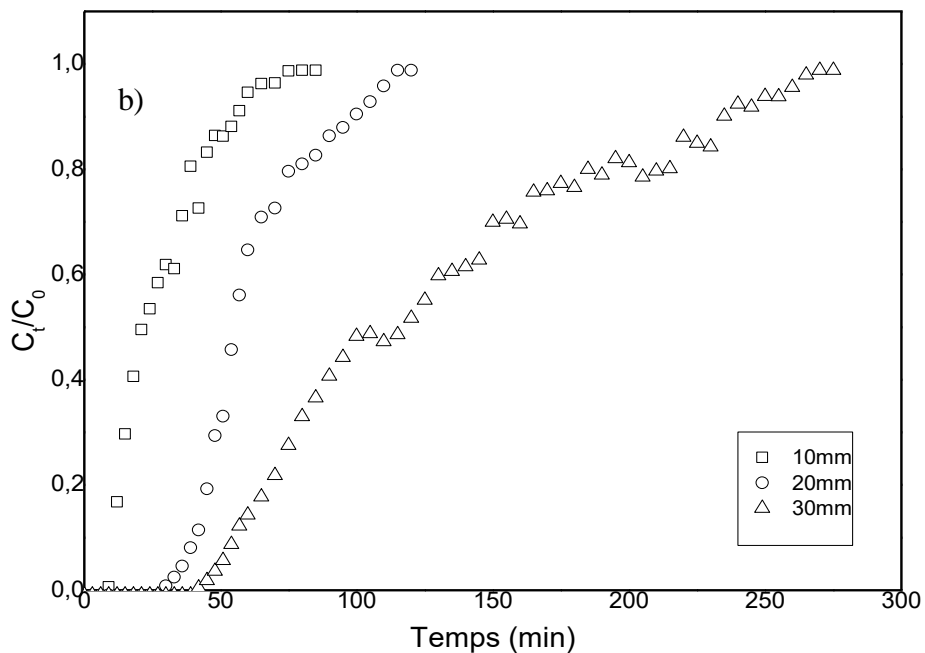
A partir des résultats obtenus dans le tableau 11, on ce qui concerne l'adsorption du Cr(VI) sur MCO et CGT, nous constatons que lorsque la masse d'absorbant formant un lit fixe homogène, qui est proportionnelle à la hauteur du lit, augmente, le nombre de sites de sorption augmente, donc les temps de pénétration et d'épuisement et la capacité de sorption augmentent [267,268].

Tableau 11 : Données expérimentales relatives aux effets de la hauteur sur l'adsorption du chrome hexavalent par la MCO et CGT.

adsorbants	Z (mm)	pH	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
MCO	10		36	110	220	7,80	1,37	22,88	17,60
	20	3	100	250	500	5,80	3,34	27,89	57,70
	30		145	290	580	7,00	5,88	32,66	84,01
CGT	10		12	80	160	1,14	0,58	3,42	51,11
	20	1	42	115	230	2,10	1,26	3,84	60,47
	30		57	235	470	4,60	3,04	6,08	66,10



($D = 2\text{ mL min}^{-1}$, $C_0 = 10\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298\text{ K}$).



($D = 2\text{ mL min}^{-1}$, $C_0 = 10\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$, $T = 298\text{ K}$).

Figure 45 : Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption du Cr(VI) par a)MCO et b)CGT.

IV. 2. 1. c. Effet de la concentration

La concentration d'entrée est un autre facteur important influençant les performances de la colonne à lit fixe. Les paramètres calculés sont regroupés dans le tableau 12, et les courbes de percée obtenues sont présentées dans la figure 46 (a et b).

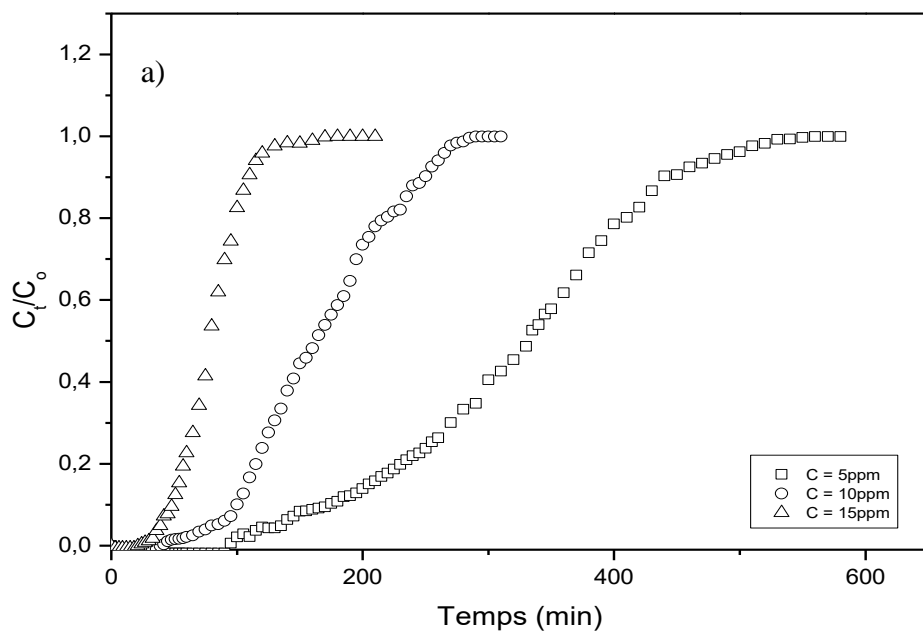
D'après la figure on remarque que la variation de la concentration initiale influe sur les courbes de percée dans la gamme de concentration utilisée.

L'adsorbant atteint lentement la saturation à de faibles concentrations d'influents ; un faible gradient de concentration conduit à ralentir le transport des espèces en raison de la vitesse de diffusion réduite [144,269–271]. Plus la concentration de Cr(VI) est élevée, plus la percée est rapide [272].

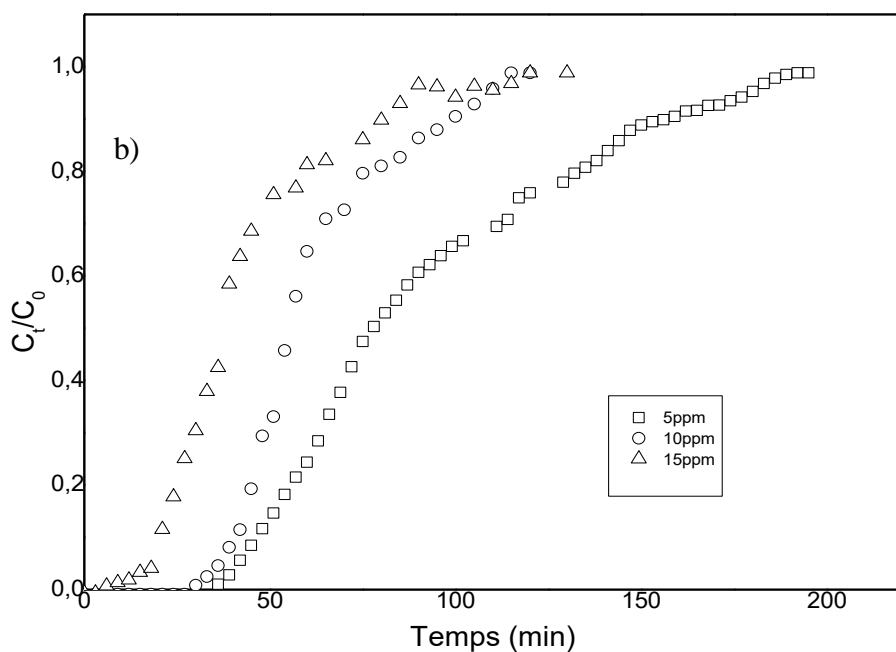
En choisissant la MCO et la CGT comme adsorbants, une diminution du pourcentage d'adsorption avec une concentration plus élevée d'adsorbat indique que l'adsorption dépend de la disponibilité des sites d'adsorption [273]. La quantité d'MCO était fixe, les sites disponibles pour l'adsorption sont donc constants et la quantité élevée de particules de Cr(VI) diminuait la durée de la réaction de réduction, ce qui conduisait alors à une faible efficacité d'élimination sous une concentration élevée de Cr(VI) [274]. Un effet similaire a été rapporté par Jain [275], qui a étudié l'adsorption en lit fixe du cadmium (II) sur les déchets de tournesol.

Tableau 12 : Données expérimentales relatives aux effets de la concentration sur l'adsorption du chrome hexavalent par la MCO et CGT.

adsorbants	C (mg L^{-1})	pH	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g^{-1})	R (%)
MCO	5		235	450	900	5,60	4,98	41,49	88,91
	10	3	100	250	500	5,80	3,34	27,89	57,70
	15		42	110	220	5,40	2,45	20,44	45,42
CGT	5		57	192	384	1,47	0,93	2,84	63,83
	10	1	42	115	230	2,10	1,26	3,84	60,47
	15		21	120	240	2,55	1,32	4,00	51,85



($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298 \text{ K}$).



($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $\text{pH} = 1$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 46 : Influence de la concentration initiale du polluant Cr(VI) pour l'adsorption sur a)MCO et b)CGT.

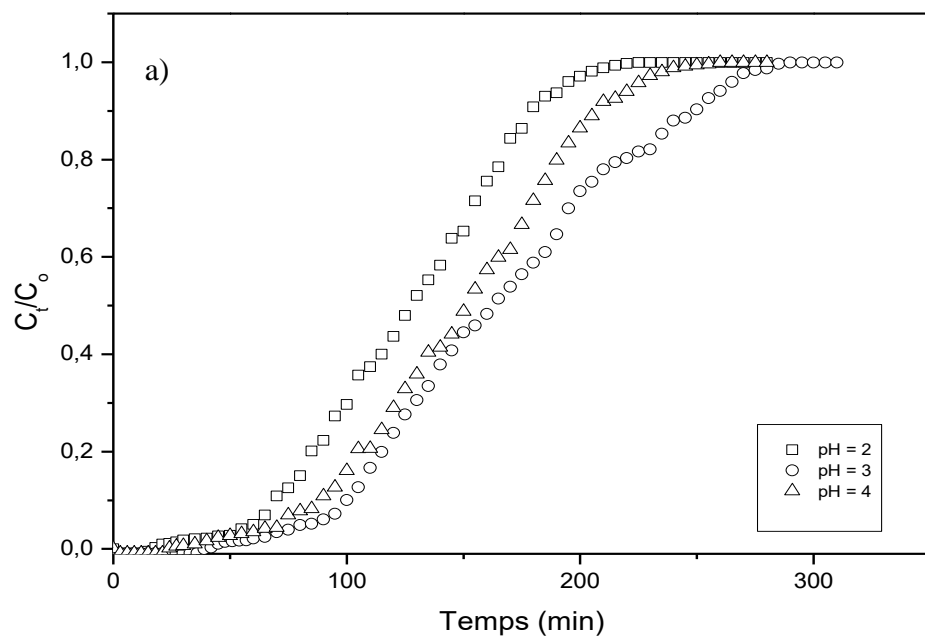
IV. 2. 1. d. Effet du pH

L'effet du pH de la solution du Cr(VI) adsorbée sur MCO dans la gamme de 2 à 4 (figure 47 (a) tableau 13), montre que la capacité d'adsorption est plus prononcée à pH 3, ce qui s'explique par la charge à la surface d'adsorbant et la charge du polluant étudié (attraction-répulsion entre adsorbat-adsorbant) [276]. En fonction du pH, le Cr(VI) peut être trouvé sous différentes formes ioniques dans l'eau, telles que $H_2Cr_2O_7$ à $pH < 1$, $HCrO_4^-$ à $1 \leq pH \leq 6$ et CrO_4^{2-} à $pH > 6$. Parmi ces anion, $HCrO_4^-$ est l'espèce prédominante de Cr(VI) à pH 3 [277], par conséquent, une augmentation de l'attraction électrostatique est obtenue entre l'espèce $HCrO_4^-$ et la surface chargée positivement de l'MCO ; la membrane des coquilles d'œufs contient les groupes fonctionnels tels que l'amine, l'hydroxyle, le carbonyle et le sulfonique qui sont protonés en milieu acide, à cet effet, la surface acquiert une charge positive [278]. Ceci est confirmé par les résultats du diagramme du point de charge zéro à $pH < 7,51$.

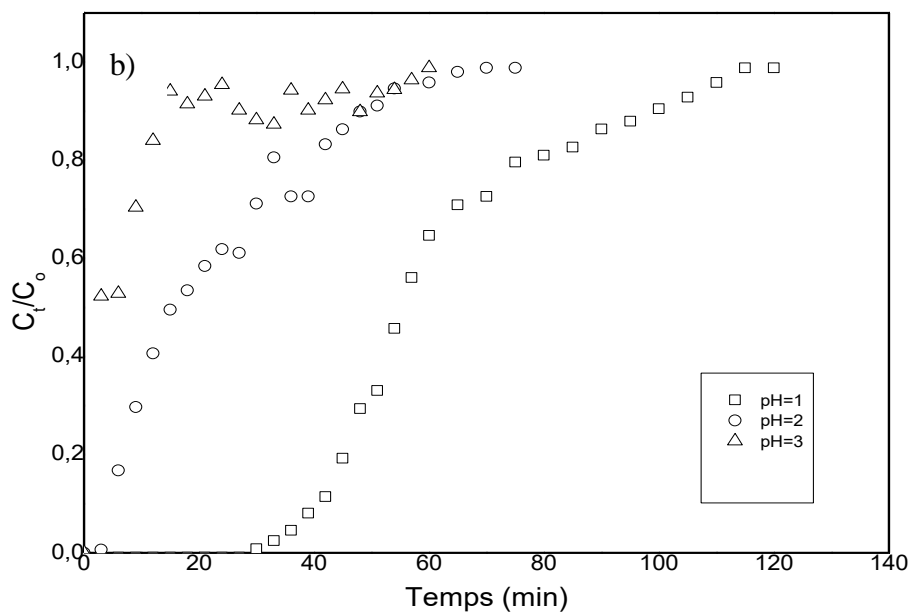
Dans la gamme de pH de 1 à 3 étudiée sur les coquilles de grain de tournesol, $HCrO_4^-$ est l'espèce prédominante [279]. En étudiant l'effet du pH dans cette plage, il a été constaté que la capacité d'adsorption augmente lorsque le pH diminue, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'à pH plus faible, il y a une augmentation du nombre de protons H^+ sur la surface de l'adsorbant, ce qui entraîne une attraction électrostatique très forte entre la surface de l'adsorbant chargée positivement et les ions chromate chargés négativement [280]. Les résultats sont présentés à la figure 47 (b) et énumérés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Données expérimentales relatives aux effets du pH sur l'adsorption du chrome hexavalent par MCO et CGT.

adsorbants	pH	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
MCO	2	21	225	450	4,70	2,54	21,24	54,23
	3	100	250	500	5,80	3,34	27,89	57,70
	4	35	260	520	5,40	3,00	25,02	55,61
CGT	1	42	115	230	2,10	1,26	3,84	60,47
	2	4	51	102	0,40	1,02	1,23	40,02
	3	0	50	100	0,08	0,3	0,26	29,28



($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$).



($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 47 : Influence du pH sur l'adsorption du Cr(VI) par a)MCO et b)CGT.

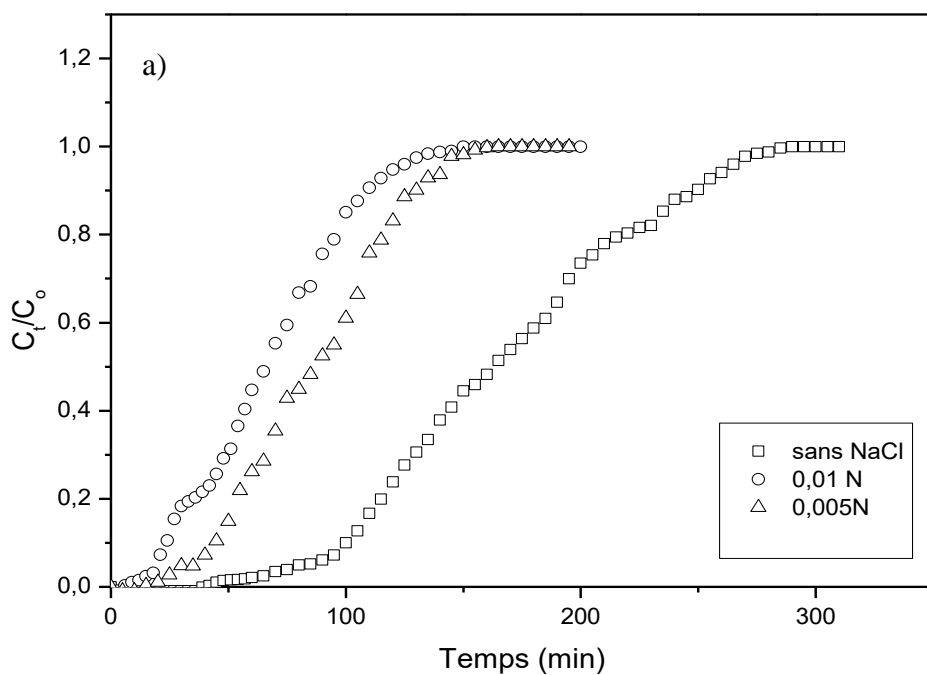
IV. 2. 1. e. Effet de la force ionique

Dans cette étude on a pris le NaCl à des concentrations de 0, 0,005 et 0,01M comme modèle afin d'étudier l'influence concurrentielle de la coexistence des ions de NaCl pendant l'adsorption du Cr(VI).

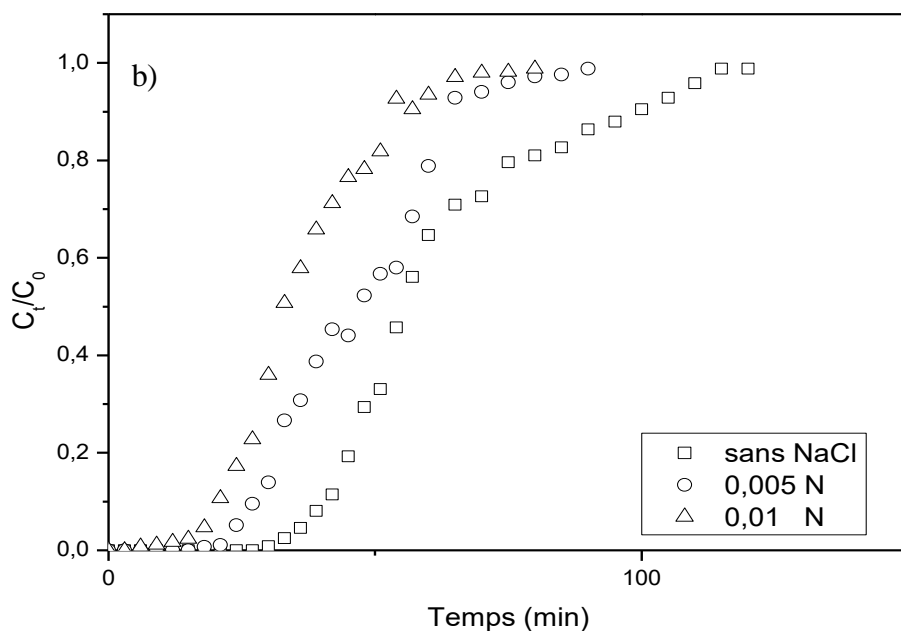
Comme le montrent la figure 48 et le tableau 14, les ions Cl^- coexistants ont une influence concurrentielle significative sur l'adsorption du Cr(VI), ce qui réduit considérablement l'efficacité d'élimination du Cr(VI). Cl^- consomme les sites de surface de l'adsorbant et réduit ainsi les sites de surface d'adsorption disponibles pour le Cr(VI). Pendant ce temps, les sites occupés diminuent la charge de surface et augmentent ainsi la répulsion électrostatique entre la surface et les anions (HCrO_4^-). Une tendance similaire a été signalée par Wang et al [281].

Tableau 14 : Données expérimentales relatives aux effets du NaCl sur l'adsorption du chrome hexavalent par MCO et CGT.

adsorbants	C (mg L ⁻¹)	pH	t _b (min)	t _{total} (min)	V _{eff} (mL)	W _{total} (mg)	q _{total} (mg)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
MCO	0		100	250	500	5,80	3,34	27,89	57,70
	0,005	3	45	130	260	3,30	1,77	14,78	53,77
	0,01		24	110	220	3,10	1,37	11,48	44,47
CGT	0		42	115	230	2,10	1,26	3,84	60,47
	0,005	1	30	90	180	1,80	0,95	2,90	53,31
	0,01		21	80	160	1,60	0,74	2,25	46,46



($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298 \text{ K}$).



($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 48 : Influence de la force ionique sur l'adsorption du Cr(VI) par a)MCO et b)CGT.

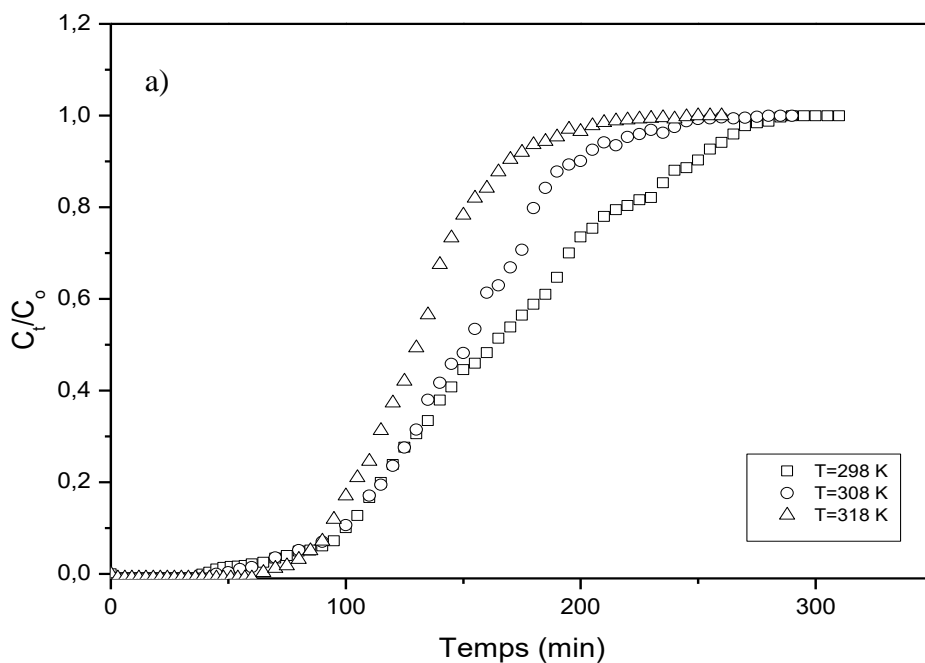
IV. 2. 1. f. Effet de la température

La température est un indicateur de la nature de l'adsorption que ce soit un procédé exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons étudié l'influence de la température sur les courbes de percées et les cinétiques d'adsorption du chrome hexavalent par MCO et CGT.

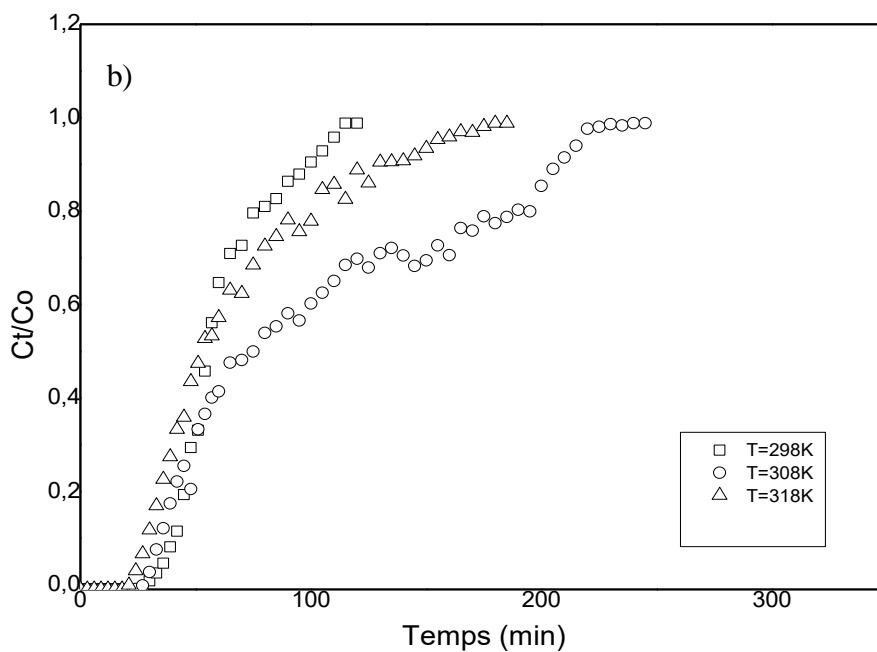
D'après la figure 49 (a et b) et le tableau 15, le temps d'épuisement est réduit à des températures élevées, cette observation peut être expliquée par le fait qu'une température de fonctionnement élevée favorise la diffusion des molécules de Cr(VI) dans l'adsorbant, ce qui permet un temps de passage court et une saturation rapide du lit [282], le taux d'efficacité et la capacité d'adsorption du Cr(VI) diminuent à des températures plus élevées. Cela peut être dû à la rupture de certaines liaisons actives et internes dans les sites de surface des sorbants [283]. Il peut être aussi associé à l'accélération du mouvement moléculaire lorsque la température augmente, ce qui rend l'effet électrostatique moins efficace. En outre, la liaison hydrogène intermoléculaire entre Cr(VI) et les deux bio-adsorbants étudiée se rompra, réduisant ainsi l'efficacité d'adsorption [284,285]. C'est pourquoi l'adsorption du Cr(VI) sur le lit adsorbant a été favorisée à basse température.

Tableau 15 : Données expérimentales relatives aux effets de température sur l'adsorption du chrome hexavalent par la MCO et CGT.

adsorbants	T (k)	pH	t _b (min)	t _{total} (min)	V _{eff} (mL)	W _{total} (mg)	q _{total} (mg)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
MCO	298		100	250	500	5,80	3,34	27,89	57,70
	308	3	97	200	400	5,60	3,05	25,43	54,49
	318		93	170	340	5,00	2,67	22,33	53,59
CGT	298		42	115	230	2,10	1,26	3,84	60,47
	308	1	36	240	480	4,10	2,05	6,22	50,08
	318		30	180	360	2,90	1,34	4,07	46,33



($D = 2\text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20\text{ mm}$, $C_0 = 10\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$)



($D = 2\text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20\text{ mm}$, $C_0 = 10\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$).

Figure 49 : Influence de la température sur l'adsorption du Cr(VI) par a)MCO et b)CGT.

IV. 2. 2. Régénération de la colonne de MCO et CGT

Les Courbes de désorption et d'adsorption du chrome hexavalent par la membrane des coquilles d'œufs sont illustrées dans la Figure 50 et 51 respectivement, et les Courbes de désorption et d'adsorption du chrome hexavalent par la coquille de grain de tournesol sont illustrées dans la Figure 52 et 53 respectivement. Les données expérimentales relatives aux effets du cycle d'adsorption du chrome hexavalent par MCO sont notées dans le tableau 16 et ceux du CGT dans le tableau 17.

Les colonnes de lit MCO et CGT ont montré une bonne performance dans l'élimination du chrome hexavalent de la solution au cours des neuf cycles d'adsorption-désorption.

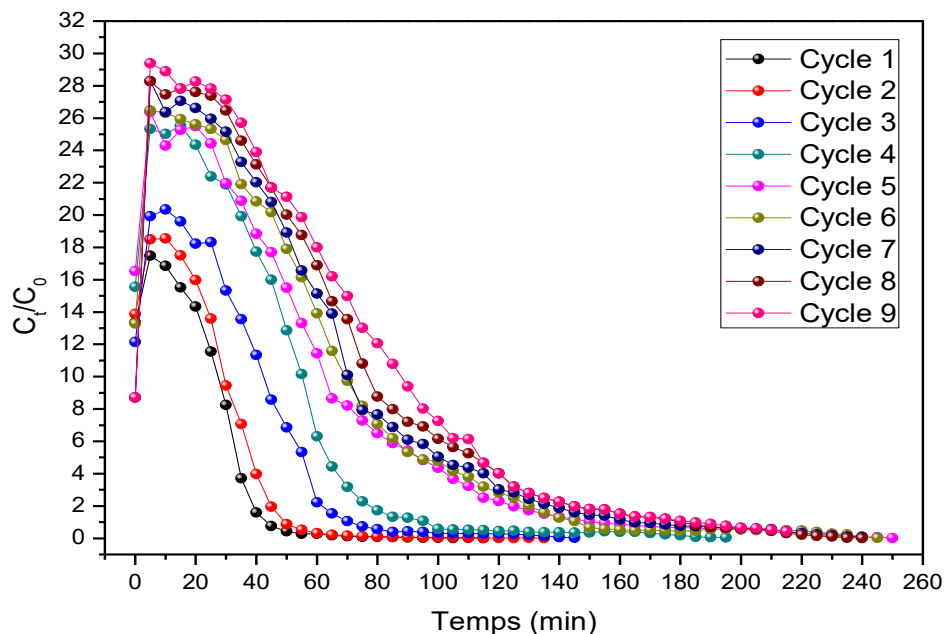
Il a été constaté que la capacité d'adsorption du Cr(VI) était réduite après chaque cycle. La diminution de l'efficacité d'élimination peut être attribuée à la perte de propriétés de réduction partielle de l'adsorbant (MCO et CGT) au cours des processus d'adsorption-désorption [286]. L'efficacité d'adsorption du Cr(VI) sur le lit CGT a diminué de 60,47 % à 56,91 % après la dixième adsorption et de 57,70 % à 44,24 % après la dixième adsorption concernant l'adsorption du Cr(VI) sur la MCO.

Tableau 16 : Données expérimentales relatives aux effets du cycle d'adsorption du chrome hexavalent par MCO.

Cycle	t_b (min)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
Originale	100	5,8	3,34	27,89	57,70
1^{ière} Adsorption	75	4,6	2,63	21,94	57,25
2^{ème} Adsorption	60	4,0	2,27	18,93	56,79
3^{ème} Adsorption	45	3,4	1,92	16,07	56,74
4^{ème} Adsorption	45	3,5	1,98	16,52	56,64
5^{ème} Adsorption	35	3,3	1,86	15,51	56,40
6^{ème} Adsorption	35	2,9	1,61	13,48	55,80
7^{ème} Adsorption	30	2,8	1,40	11,71	50,20
8^{ème} Adsorption	20	2,8	1,26	10,51	45,06
9^{ème} Adsorption	10	2,5	1,10	9,217	44,24

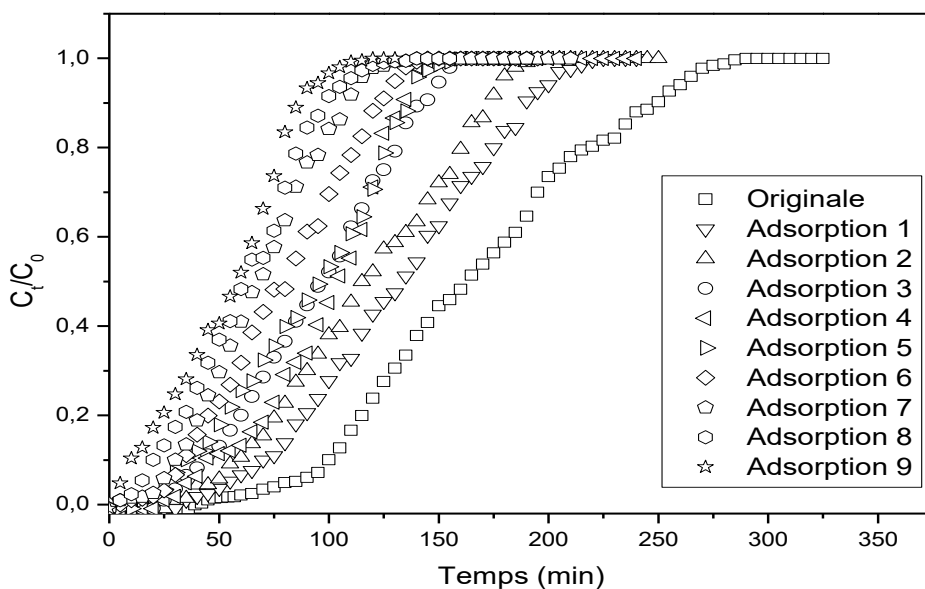
Tableau 17 : Données expérimentales relatives aux effets du cycle d'adsorption du chrome hexavalent par CGT.

Cycle	t_b (min)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
Originale	42	2,1	1,26	3,84	60,47
1^{ière} Adsorption	18	1,02	0,61	1,85	60,16
2^{ème} Adsorption	12	0,78	0,46	1,41	59,96
3^{ème} Adsorption	12	0,84	0,46	1,41	55,62
4^{ème} Adsorption	12	0,72	0,41	1,26	58,07
5^{ème} Adsorption	12	0,6	0,36	1,09	60,41
6^{ème} Adsorption	12	0,66	0,39	1,20	60,43
7^{ème} Adsorption	15	1,14	0,65	1,98	57,46
8^{ème} Adsorption	18	1,3	0,73	2,21	56,34
9^{ème} Adsorption	9	0,66	0,37	1,13	56,91



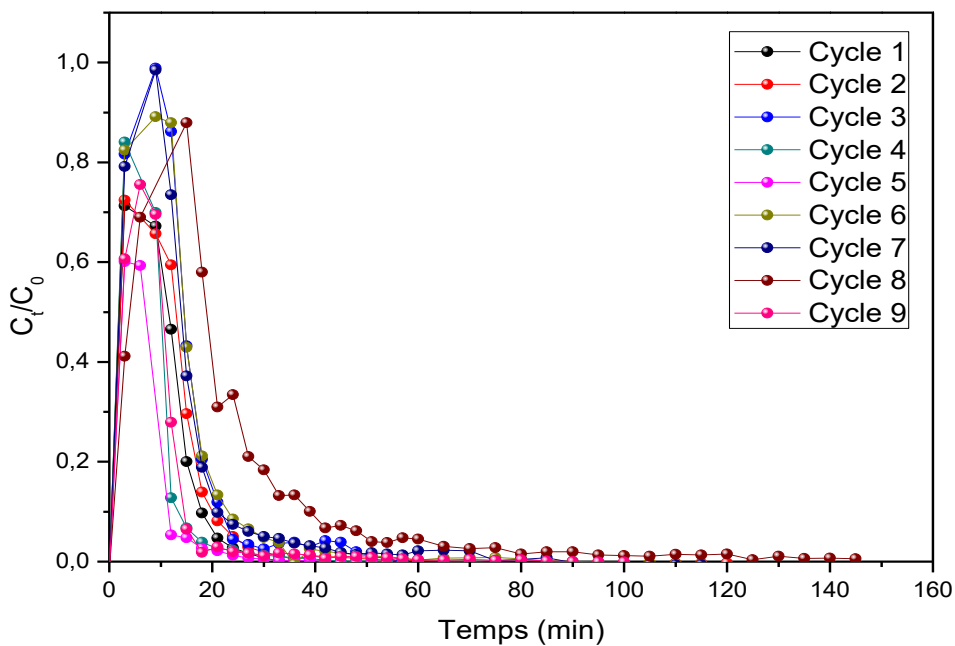
($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$ et $T = 298$).

Figure 50 : Désorption du Cr(VI) de la colonne de MCO en utilisant l’eau distillée.



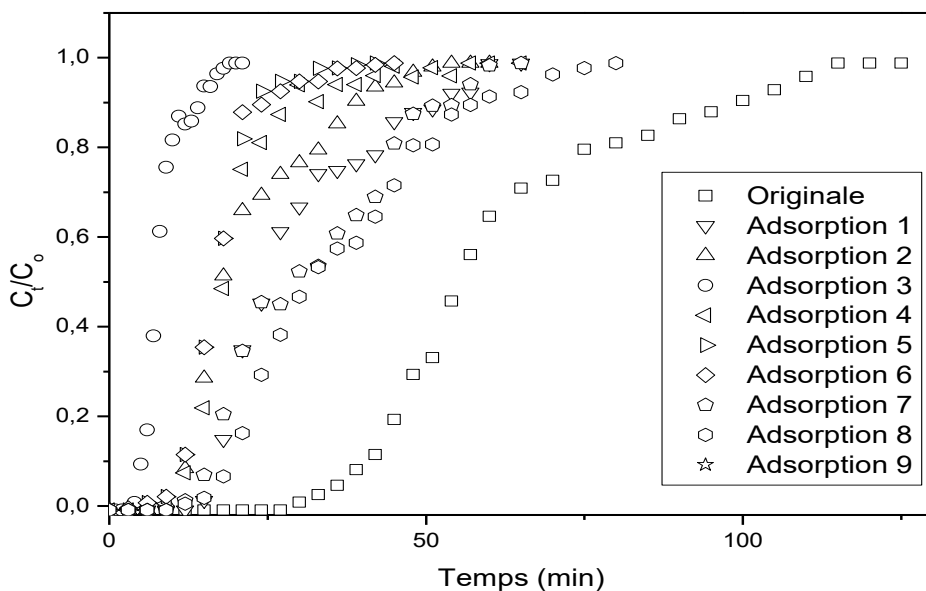
($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $\text{pH} = 3$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ et $T = 298$)

Figure 51 : Courbes de rupture de la MCO régénérée.



($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$ et $T = 298 \text{ .}$)

Figure 52 : Désorption du Cr(VI) de la colonne de CGT en utilisant l'eau distillée.



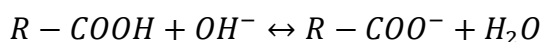
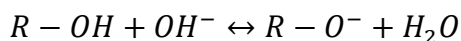
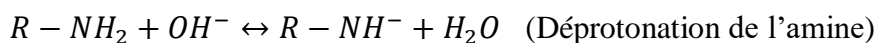
($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ et $T = 298 \text{ .}$)

Figure 53 : Courbes de rupture de CGT régénérée.

IV. 2. 3. Mécanisme d'adsorption du Cr(VI) par MCO et CGT

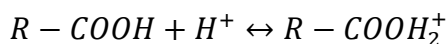
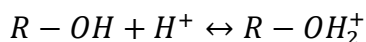
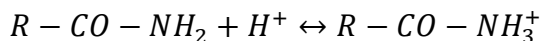
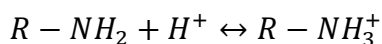
Plusieurs facteurs expérimentaux, à savoir la nature et la complexité de la structure de l'adsorbat, l'existence de groupes fonctionnels et la chimie de surface (charge, sites disponibles) de l'adsorbant, les interactions spécifiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, entrent en jeu au cours du processus d'adsorption ; par conséquent, pour mieux comprendre les interactions possibles, un mécanisme est proposé.

En se basant sur les résultats de la IR-TF et sur le mécanisme élaboré par Ahmad B. Albadarin [287], on peut noter que la MCO et CGT contiennent $-COOH$, $-COH$, $-CO-NH_2$ et $-NH_2$ comme groupes fonctionnels. Les deux bio-adsorbants étudiés présentent le même mécanisme.



La charge négative des chaînes de polysaccharides résultant de la déprotonation des sites actifs produit une répulsion électrostatique avec $HCrO_4^-$ qui inhibe l'adsorption de cette dernière.

Cependant, en milieu acide, les groupes fonctionnels amino, carboxylique, hydroxyle, etc. sont protonés et, par conséquent, sa surface devient chargée positivement [288–290], comme peuvent l'indiquer les réactions suivantes :



Par conséquent, l'adsorption du Cr(VI) à travers les biomatériaux MCO et CGT pourrait être soutenue par l'hypothèse suivante : adsorption des ions Cr(VI) sous forme de $HCrO_4^-$ sur des groupes chargés positivement par voie électrostatique.

IV. 2. 4. Modélisation des résultats

Les modèles mathématiques sont plus réalistes et permettent de mieux prédire les courbes de percée selon les conditions étudiées. Ils sont aussi très utiles pour la conception des colonnes d'adsorption en permettant de ressortir avec les dimensions des colonnes comme la hauteur, le diamètre, et les meilleures conditions d'opération. Les modèles mathématiques sont basés sur les bilans de masse dans les phases liquide et solide dépendamment de la cinétique qui régit l'adsorption. Les deux bilans (phase liquide/solide) sont reliés par l'équation qui décrit mieux l'équilibre d'adsorption.

IV. 2. 4. a. Modèles de Thomas et Yoon-Nelson

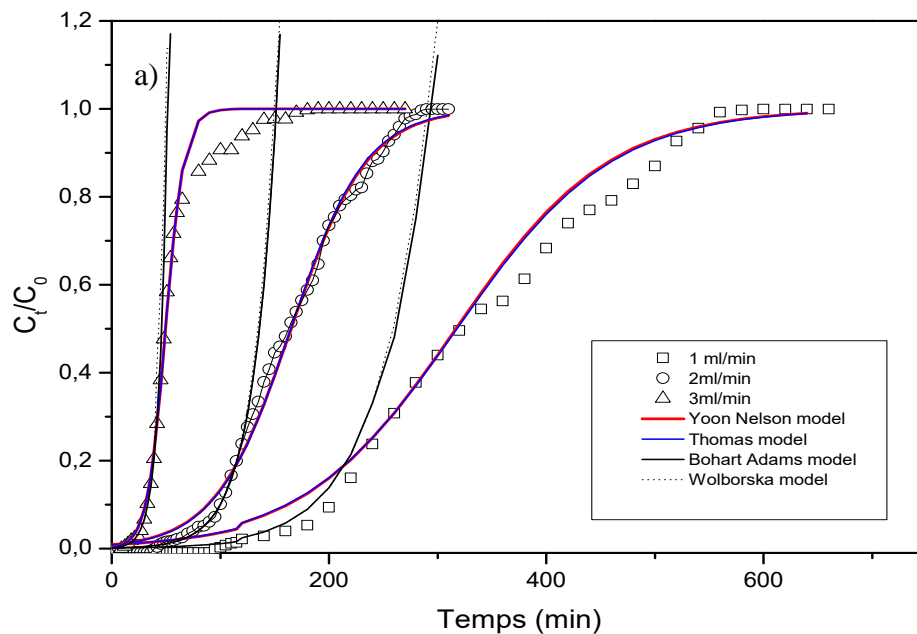
Selon les tableaux 18 et 19, il est intéressant d'observer que les valeurs du coefficient R^2 des deux modèles Thomas et Yoon Nelson sont supérieures à 0,98 pour la MCO et à 0,95 en ce qui concerne la CGT, cela est vérifié pour tous les paramètres étudiés, de même, les capacités d'adsorption et les valeurs τ calculées par les deux modèles et la valeur obtenue expérimentalement sont assez proches. La constante de vitesse de Thomas et Yoon Nelson augmente avec l'augmentation du débit, mais τ diminue en conséquence. Ceci est dû à la force motrice de l'adsorption [164] et au fait qu'un débit plus élevé permet d'atteindre rapidement l'équilibre d'adsorption. On peut affirmer que les deux modèles étudiés sont appropriés pour décrire l'adsorption du Cr(VI) par la MCO et la CGT [291].

IV. 2. 4. b. Modèle de Bohart-Adams et Wolborska

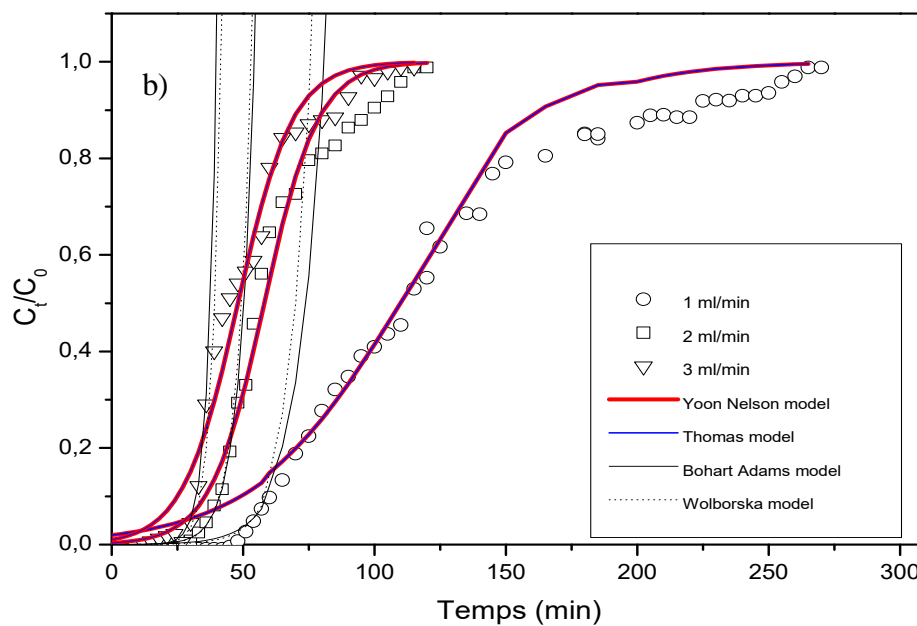
D'après les tableaux 20 et 21, Les valeurs de la constante cinétique du modèle de Wolborska s'avèrent être influencées par tous les paramètres étudiés. Cela montre que le transfert de masse externe dans la partie initiale du processus de sorption domine le système [286], En raison de la prédominance des activités de transfert de masse externe, le coefficient de transfert de masse augmente avec l'augmentation du débit [292]. Le paramètre β_a reflète l'effet du transfert de masse dans la phase liquide et de la dispersion axiale. Une augmentation du débit de 1 à 3 mL min⁻¹ a amélioré la valeur de β_a parce que l'augmentation de la turbulence réduit la limite du film entourant la particule absorbante [267].

En ce qui concerne la MCO, d'après le tableau 20, le coefficient de corrélation est supérieur à 0,90 pour tous les paramètres étudiés aussi les valeurs de N_0 calculées par Bohart-Adams et Wolborska, et les valeurs obtenues expérimentalement sont suffisamment proches, ce qui reflète l'applicabilité de ces deux modèles.

D'autre part, selon le tableau 21, en ce qui concerne la CGT, les valeurs de N_0 calculées par Bohart-Adams et Wolborska, et les valeurs obtenues expérimentalement sont suffisamment éloignées. En outre, selon la superposition des résultats expérimentaux (points) et des points théoriques calculés (lignes), il semble que ni la percée ni l'ensemble des courbes de défaillance ne soient bien prédits par ces deux modèles [267]. On peut affirmer que les deux modèles étudiés sont inappropriés pour décrire l'adsorption du Cr(VI) sur la CGT.

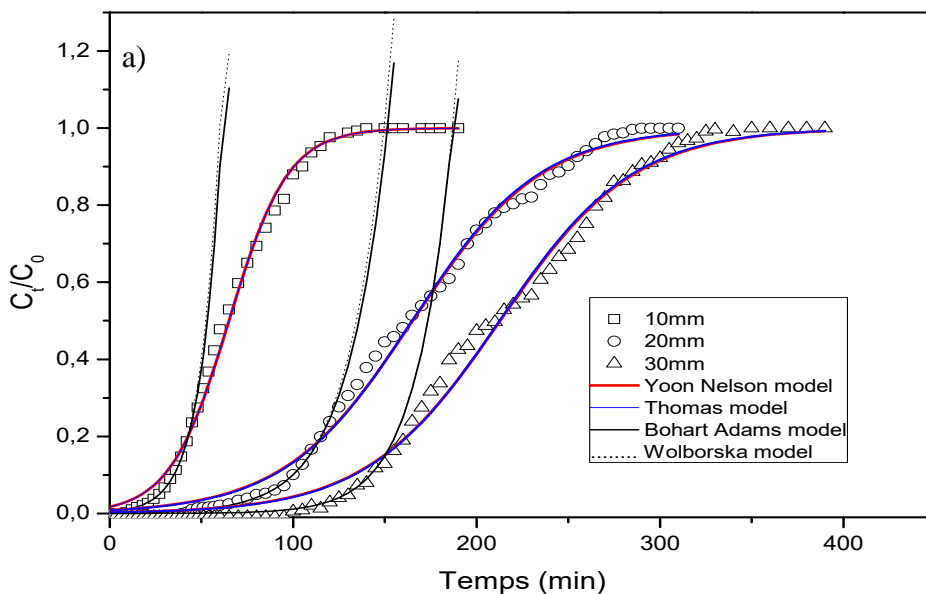


($Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298 \text{ K}$).

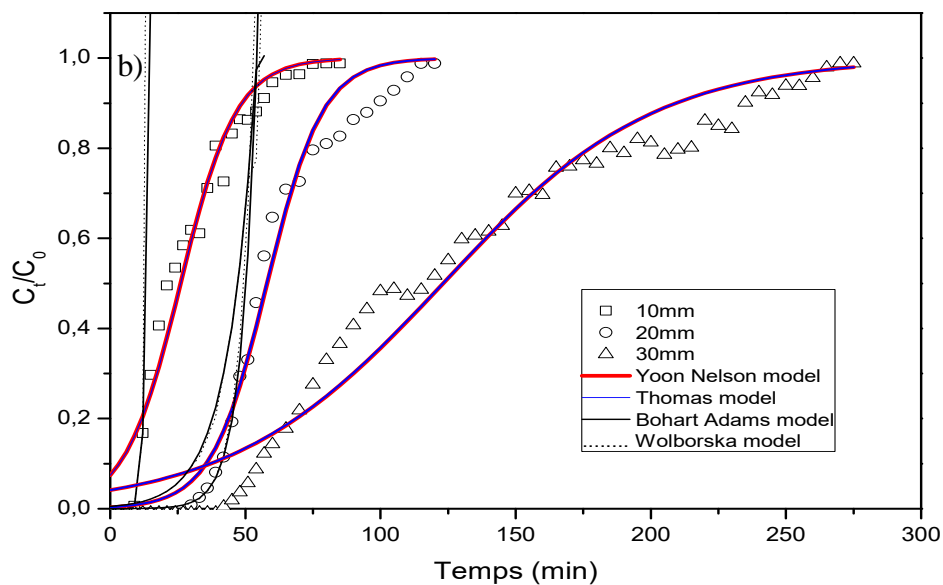


($Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 54 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différents débits pour l'adsorption de Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.

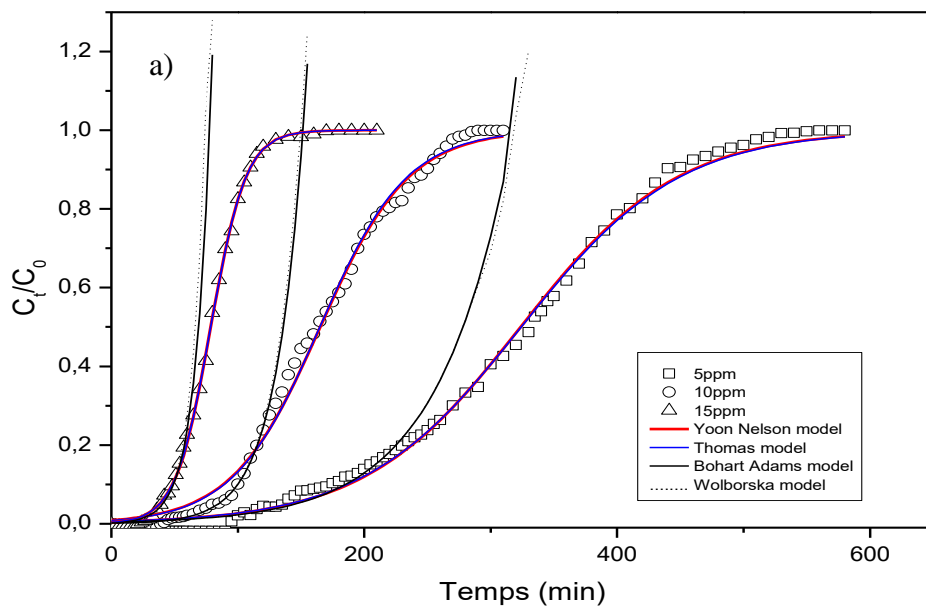


($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298 \text{ K}$).

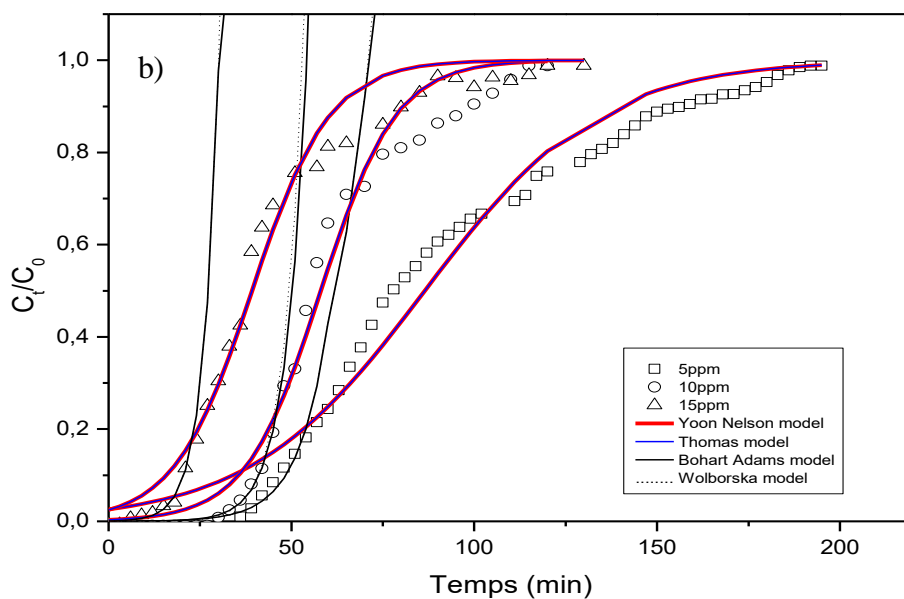


($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 55 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes hauteurs de lit pour l'adsorption du Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.

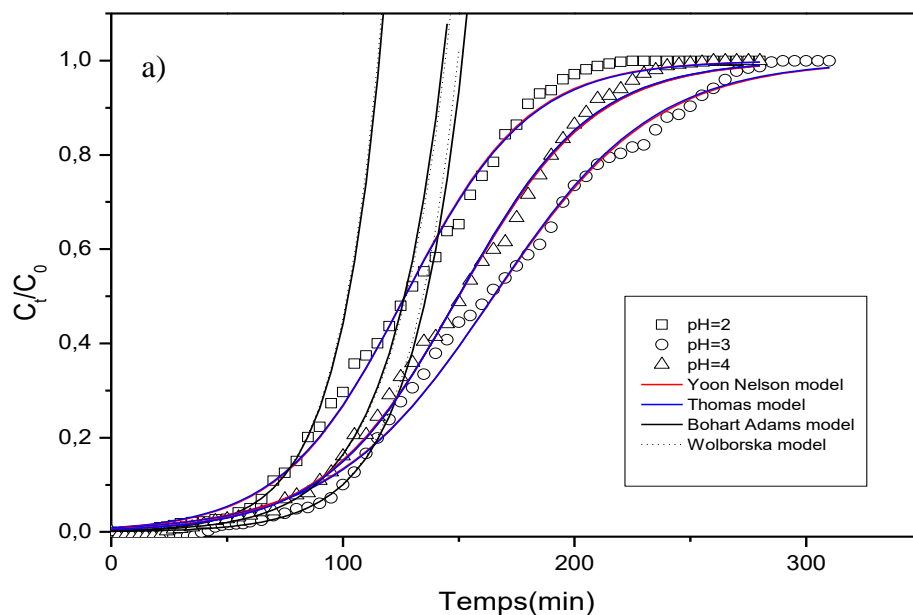


($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298 \text{ K}$).

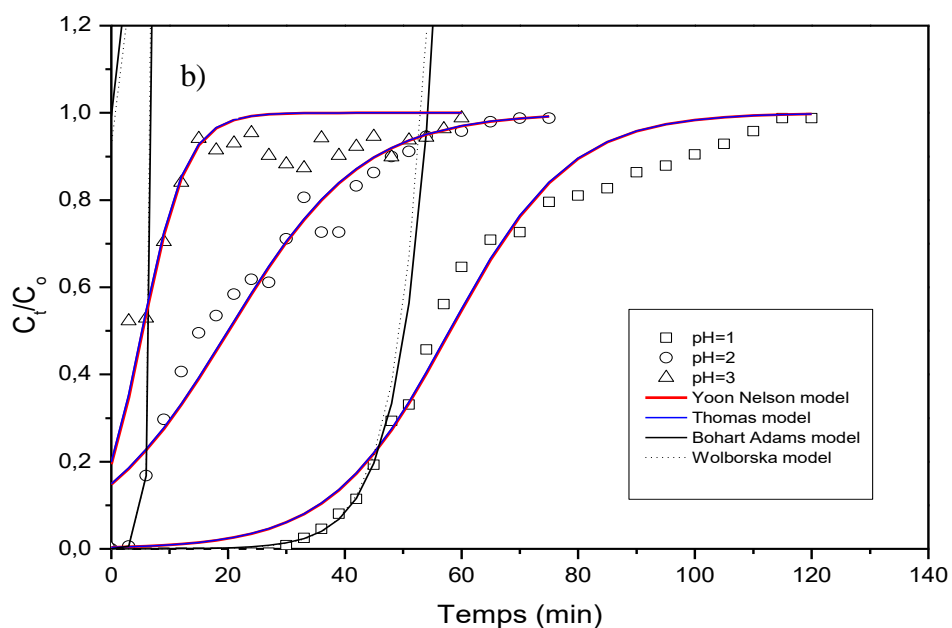


($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $\text{pH} = 1$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 56 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes concentrations de Cr(VI) pour l'adsorption du Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.

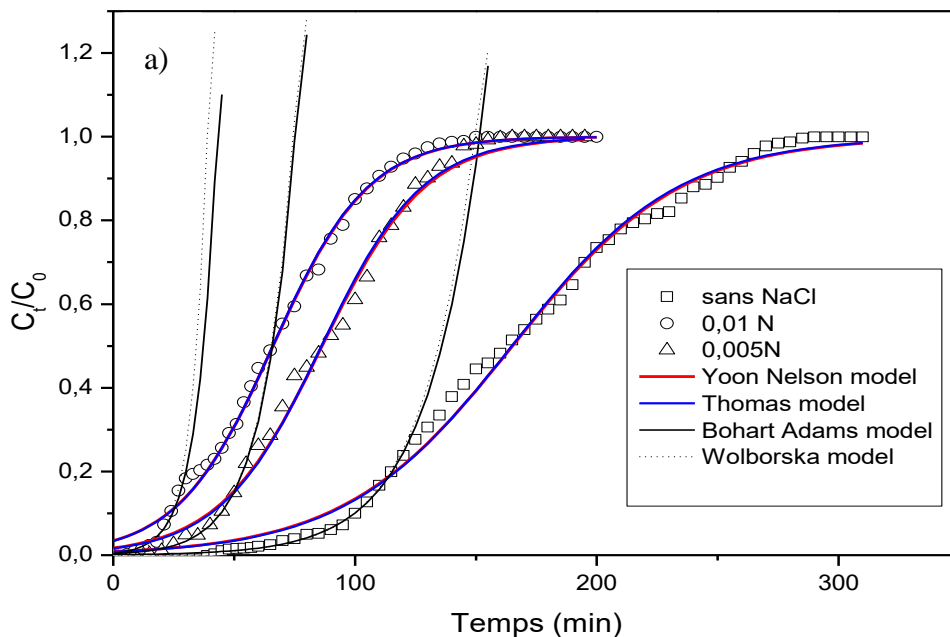


($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$).

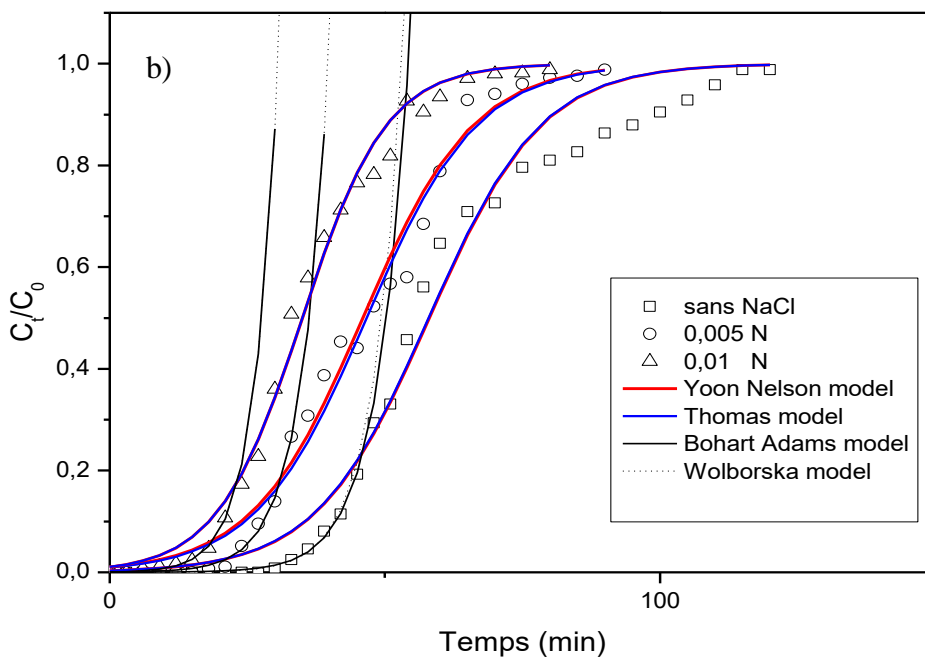


($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 57 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différents pH pour l'adsorption du Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.

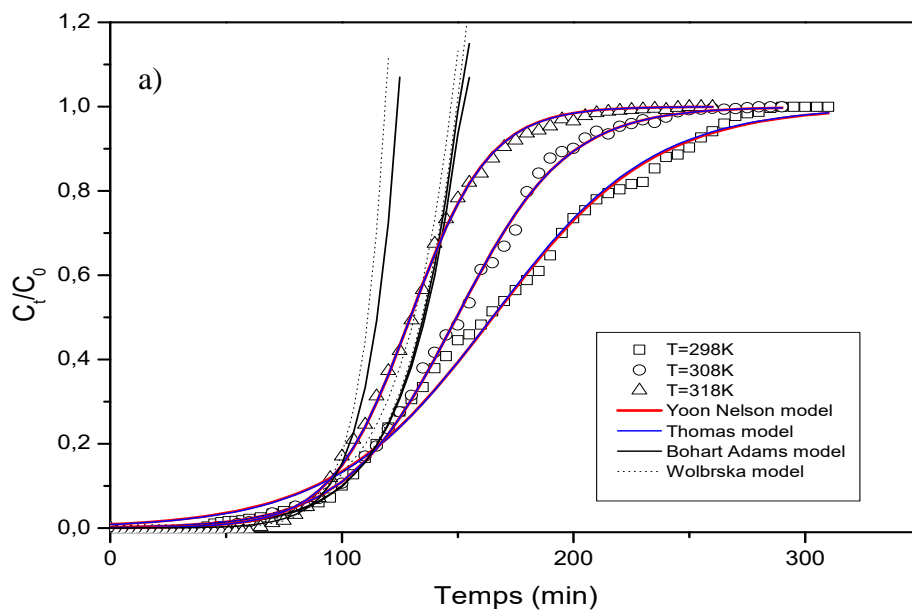


($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298 \text{ K}$).

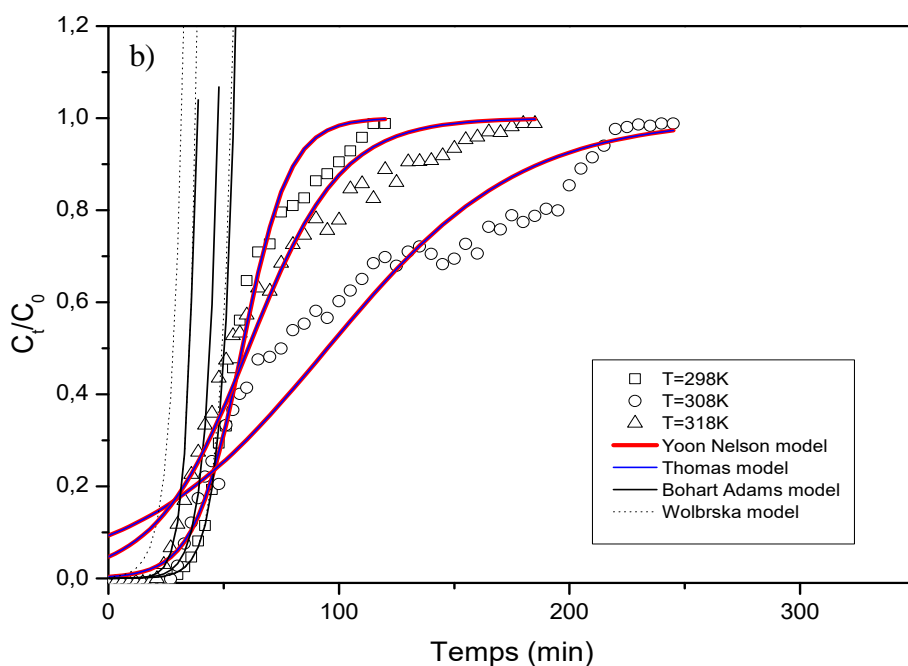


($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 58 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes concentrations de NaCl pour l'adsorption du Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.



($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$).



($D = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$).

Figure 59 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes températures pour l'adsorption de Cr(VI) par a) MCO et b) CGT.

Tableau 18 : Paramètres des modèles de Thomas et Yoon-Nelson pour l'adsorption de Cr(VI) par MCO dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.

C_0 (mg L ⁻¹)	Z (mm)	D (mL min ⁻¹)	pH	T (k)	NaCl (N)	Modèle de Thomas				Modèle de Yoon-Nelson			
						$K_{th} \times 10^3$ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_{th} (mg g ⁻¹)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R^2	$K_{yn} \times 10^3$ (ml min ⁻¹)	τ (min)	τ_{exp} (min)	R^2
10	10	2	3	298	0	6,22	21,64	22,88	0,9959	62,05	64	65	0,9923
10	20	2	3	298	0	2,90	27,48	27,89	0,9958	28,62	165	165	0,9939
10	30	2	3	298	0	2,77	23,61	32,66	0,9935	27,37	212	215	0,9905
5	20	2	3	298	0	3,23	26,97	41,49	0,9963	15,98	324	330	0,9947
15	20	2	3	298	0	4,82	19,66	20,44	0,9993	72,39	78	80	0,9987
10	20	1	3	298	0	1,42	28,09	29,17	0,9930	14,02	337	335	0,9889
10	20	3	3	298	0	11,78	12,39	14,88	0,9915	117,79	49	51	0,9844
10	20	2	4	298	0	3,49	24,97	25,02	0,9976	34,40	149	150	0,9972
10	20	2	2	298	0	3,77	21,12	21,24	0,9971	37,23	126	125	0,9959
10	20	2	3	318	0	5,88	21,59	22,33	0,9989	59,06	129	130	0,9981
10	20	2	3	308	0	4,23	24,91	25,43	0,9987	42,28	149	150	0,9979
10	20	2	3	298	0,01	5,08	11,00	11,48	0,9966	50,51	66	65	0,9934
10	20	2	3	298	0,005	4,80	14,36	14,78	0,9952	46,99	86	85	0,9924

Tableau 19 : Paramètres des modèles de Thomas et Yoon et Nelson pour l'adsorption de Cr(VI) par la CGT dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.

C ₀ (mg L ⁻¹)	Z (mm)	D (mL min ⁻¹)	pH	T (k)	NaCl (N)	Modèle de Thomas				Modèle de Yoon and Nelson			
						K _{th} x10 ³ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{th} (mg g ⁻¹)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R ²	K _{yn} x10 ³ (ml min ⁻¹)	τ (min)	τ _{exp} (min)	R ²
10	10	2	1	298	0	9,69	3,06	3,42	0,9606	96,91	26	24	0,9606
10	20	2	1	298	0	9,77	3,51	3,84	0,9807	97,65	58	57	0,9807
10	30	2	1	298	0	2,55	4,92	6,08	0,9660	25,55	123	120	0,9660
5	20	2	1	298	0	8,37	2,62	2,84	0,9748	41,84	86	81	0,9748
15	20	2	1	298	0	6,26	3,56	4,00	0,9810	93,88	39	36	0,9810
10	20	1	1	298	0	3,50	3,48	4,08	0,9810	35,01	114	115	0,9810
10	20	3	1	298	0	9,57	4,36	4,74	0,9786	95,71	48	45	0,9786
10	20	2	2	298	0	8,71	1,21	1,23	0,9459	87,06	20	18	0,9459
10	20	2	3	298	0	26,35	0,32	0,26	0,8624	263,54	5	3	0,9852
10	20	2	1	318	0	4,97	3,67	4,07	0,9820	49,70	60	57	0,9644
10	20	2	1	308	0	2,40	5,96	6,22	0,9231	23,98	95	95	0,9231
10	20	2	3	298	0,01	12,99	2,12	2,25	0,9960	129,92	35	33	0,9960
10	20	2	3	298	0,005	9,94	2,83	2,90	0,9936	99,35	46	48	0,9936

Tableau 20 : Paramètres des modèles de Bohart-Adams et Wolborska pour l'adsorption de Cr(VI) par MCO dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.

C_0 (mg L^{-1})	Z (mm)	D (mL min^{-1})	pH	T (k)	NaCl (N)	Modèle de Bohart-Adams				Modèle de Wolborska			
						$K_{BA} \times 10^3$ ($\text{ml mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	N_0 (mg L^{-1})	N_{exp} (mg L^{-1})	R^2	β_a (min^{-1})	N_0 (mg L^{-1})	N_{exp} (mg L^{-1})	R^2
10	10	2	3	298	0	8,80	1557,78	1598,85	0,9915	14,05	1526,76	1598,85	0,9851
10	20	2	3	298	0	4,46	1929,86	1948,95	0,9818	8,80	1905,13	1948,95	0,9744
10	30	2	3	298	0	5,16	2380,29	2249,62	0,9901	12,28	2380,29	2249,62	0,9901
5	20	2	3	298	0	3,47	2025,63	2899,32	0,9033	7,02	2025,11	2899,32	0,9033
15	20	2	3	298	0	5,35	1486,90	1428,34	0,9815	8,53	1418,71	1428,34	0,9707
10	20	1	3	298	0	2,18	1979,56	2038,39	0,9667	4,32	1979,51	2038,39	0,9664
10	20	3	3	298	0	12,68	981,52	1039,81	0,9903	12,95	956,29	1039,81	0,9836
10	20	2	4	298	0	4,18	1824,20	1723,37	0,9821	7,56	1837,23	1723,37	0,9677
10	20	2	2	298	0	5,19	1474,45	1463,01	0,9821	7,70	1465,46	1463,01	0,9706
10	20	2	3	318	0	7,78	1581,20	1560,42	0,9640	13,98	1513,37	1560,42	0,9572
10	20	2	3	308	0	4,63	1913,22	1777,04	0,9702	8,18	1874,35	1777,04	0,9575
10	20	2	3	298	0,01	12,54	546,49	802,22	0,9673	7,66	495,79	802,22	0,9799
10	20	2	3	298	0,005	7,54	957,01	1032,82	0,9852	7,29	949,06	1032,82	0,9606

Tableau 21 : Paramètres des modèles de Bohart - Adams et Wolborska pour l'adsorption de Cr(VI) par CGT dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.

C ₀ (mg L ⁻¹)	Z (mm)	D (mL min ⁻¹)	pH	T (k)	NaCl (N)	Modèle de Bohart – Adams				Modèle de Wolborska			
						K _{BA} x10 ³ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	N ₀ (mg L ⁻¹)	N _{exp} (mg L ⁻¹)	R ²	β _a (min ⁻¹)	N ₀ (mg L ⁻¹)	N _{exp} (mg L ⁻¹)	R ²
10	10	2	1	298	0	112,83	346,05	612,18	0,9894	39,04	346,05	612,18	0,9891
10	20	2	1	298	0	17,61	691,06	687,36	0,9850	12,82	676,50	687,36	0,9302
10	30	2	1	298	0	9,76	691,35	1088,32	0,9204	46,75	691,19	1088,32	0,9204
5	20	2	1	298	0	25,36	424,65	508,36	0,8979	10,77	424,60	508,36	0,9879
15	20	2	1	298	0	16,11	575,00	716,00	0,9595	9,26	575,02	716,00	0,9595
10	20	1	1	298	0	10,08	546,64	730,32	0,9655	6,28	513,93	730,32	0,9045
10	20	3	1	298	0	29,99	762,18	848,46	0,9936	22,99	766,51	848,46	0,9873
10	20	2	2	298	0	109,26	97,25	220,17	1	10,62	97,25	220,17	1
10	20	2	3	298	0	/	/	/	/	/	/	/	/
10	20	2	1	318	0	26,65	482,82	728,53	0,9372	12,87	482,75	728,53	0,9372
10	20	2	1	308	0	19,50	607,18	1113,38	0,9457	11,83	607,16	1113,38	0,9457
10	20	2	1	298	0,01	23,55	389,58	402,75	0,9943	9,17	389,61	402,75	0,9943
10	20	2	1	298	0,005	19,73	506,40	519,10	0,9861	9,99	506,36	519,10	0,9861

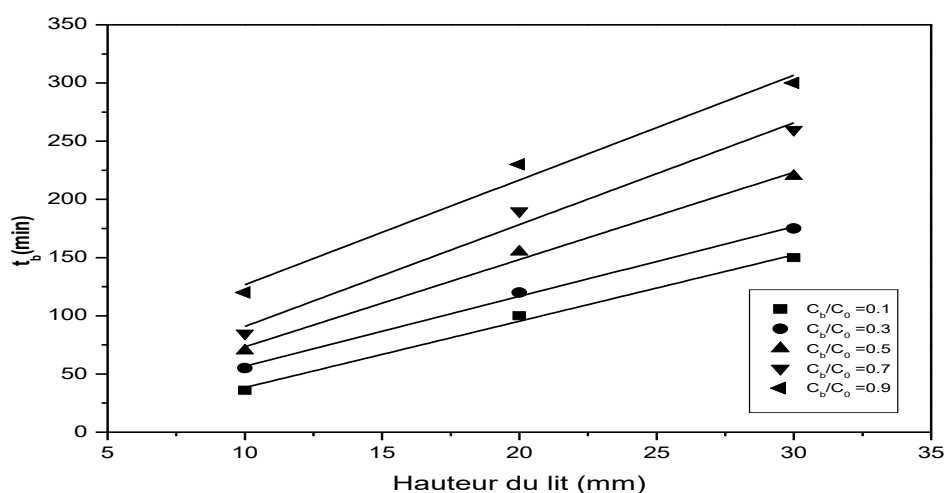
IV. 2. 4. c. Modèle de BDST

En ce qui concerne l'adsorption du Cr(VI) sur la MCO (figure 60 et le tableau 22), tous les coefficients de corrélation R^2 ont dépassé 0,98, ce qui indique que le modèle BDST représente parfaitement l'adsorption du Cr(VI). A $\frac{C_b}{C_0}$ environ 0,7 et 0,9, la constante K_{AB} a des valeurs négatives anormales, ce qui indique une certaine limitation du modèle BDST [158].

Par contre en étudiant l'adsorption du Cr(VI) sur la CGT (figure 61 et le tableau 23), le tracé du modèle BDST a montré une linéarité significative avec un coefficient de corrélation R^2 élevé, supérieur à 0,91, ce qui plaide en faveur de sa validité [293,294].

Tableau 22 : Constantes calculées du modèle BDST pour l'adsorption du Cr(VI) sur MCO.

$\frac{C_b}{C_0}$	a (min cm ⁻¹)	b (min)	$K_{AB} \times 10^3$ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N'_0 (mg L ⁻¹)	R^2
0,1	5,70	-18,66	11,77	1452,18	0,9950
0,3	6,00	-3,33	101,11	1528,62	0,9976
0,5	7,50	-1,66	234,44	1910,77	0,9941
0,7	8,75	3,33	-127,15	2229,23	0,9868
0,9	9,00	36,66	-12,24	2292,93	0,9838

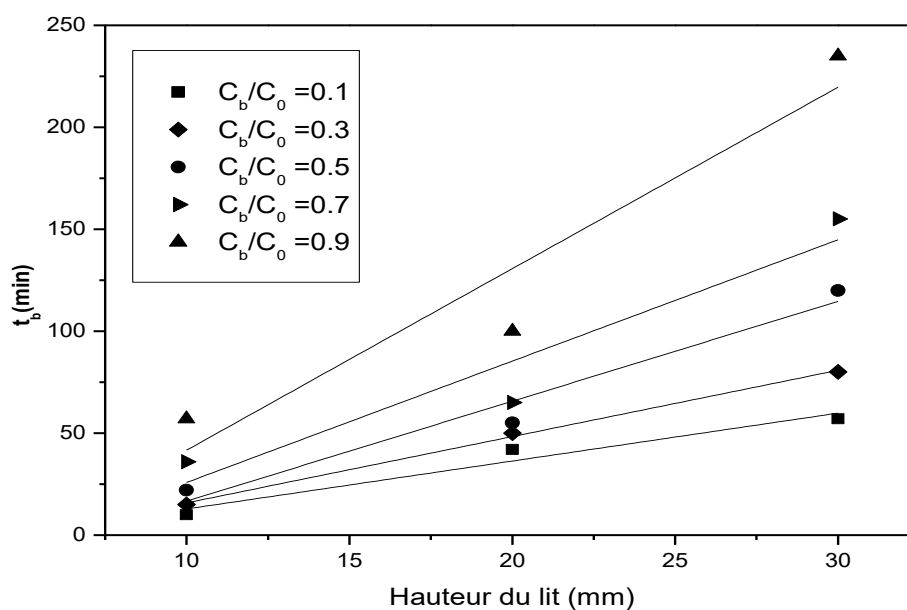


($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ et $D = 2 \text{ mL L}^{-1}$).

Figure 60 : Régression linéaire du modèle BDST à différents points de rupture étudiés pour l'adsorption du chrome hexavalent sur MCO.

Tableau 23 : Constantes calculées du modèle BDST pour l'adsorption du chrome hexavalent sur CGT.

$\frac{C_b}{C_0}$	a (min cm ⁻¹)	b (min)	$K_{AB} \times 10^3$ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N'_0 (mg L ⁻¹)	R^2
0,1	2,35	-10,66	20,61	598,70	0,9581
0,3	3,25	-16,66	20,21	828,00	0,9980
0,5	4,90	-32,33	12,03	1248,77	0,9656
0,7	5,95	-33,66	12,57	1515,88	0,9194
0,9	8,90	-47,33	9,48	2267,45	0,9182



(C₀ = 10 mg L⁻¹ et D = 2 mL L⁻¹).

Figure 61 : Régression linéaire du modèle BDST à différents points de rupture étudiés pour l'adsorption du chrome hexavalent sur CGT.

IV. 2. 5. Comparaison des résultats d'adsorption du Cr(VI) sur MCO et CGT avec d'autres matériaux adsorbants

Il est important de comparer les résultats obtenus avec la littérature ; Le tableau 24 présente un bref résumé du taux d'efficacité, rendement et conditions opératoires utilisées de certains adsorbants pour l'élimination du Cr(VI) en mode continue par rapport à la poudre MCO et CGT utilisées dans cette étude. Il est à noter que les deux poudres étudiées ont une efficacité élevée d'élimination du Cr(VI) par rapport à certains autres adsorbants mentionnés dans la littérature. Ceci peut être associé à leurs microstructures poreuses.

En même temps, d'autres matériaux dans la littérature ont montré un taux d'élimination élevé, comme indiqué dans le tableau 24. Cependant, les matériaux rapportés sont soit fabriqués à partir de composants coûteux, soit soumis à un traitement chimique ou thermique (durée plus longue et réactions chimiques complexes pendant la synthèse qui affectent généralement la pureté des produits finaux), soit le procédé d'élimination utilisé est assez compliqué (coûteux, difficile à monter, etc.)

Il est également important de tenir compte d'autres facteurs tels que la masse de l'adsorbant, le diamètre des particules (la granulométrie) et le temps d'épuisement et de saturation.

Tableau 24 : Comparaison des résultats d'adsorption du chrome hexavalent sur MCO et CGT avec la bibliographie.

ADSORBANTS	pH	Hauteur (Cm)	Masse (g)	C (mg L⁻¹)	D (ml min⁻¹)	t_B (min)	R (%)	Q (mg g⁻¹)	Références
Charbon actif en grains	2	2,3	5	100	20	135	92,0	/	[295]
Chitosane sur support composite hautement poreux	4	27	/	100	4	240	/	6,48	[221]
Synthèse rapide du MCM-41-NH₂ par micro-ondes assistant à partir de cendres volantes	2	7	4	100	2,2	480	/	44,93	[296]
Coquille de caltrophe aquatique (Trapa natans) activée par l'acide	2	2	2	100	2	/	46,3	63,90	[297]
La coque de riz pyrolysée	2,5	2,5	1,5	100	5	/	60,6	66,50	[298]
Fruits de Phanera vahlii (charbon actif au chlorure de zinc)	2	4	/	100	5	/	50,7	243,50	[299]
Nanopyroxène incorporé dans les diatomites	9	7,5	/	100	1	270	82,5	/	[300]
Charbon actif préparé à partir d'un mélange d'abricot, de noyau de pêche et de coquille d'amande	2	2,5	1	10	2	/	/	14,18	[301]

Charbon de Coquille de Renard Écrou activé avec H₃PO₄	2	4	/	10	15	/	58,8	36,17	[302]
Biomasse enrobée à base de Nano fer	11	10	12,44	20	6	30	62,4	4,89	[303]
Chlorapatite nanocristalline synthétisée	3	/	1	50	14	41	31,3	48,24	[304]
Polymère à base de méthacrylate de glycidyle chargé d'oxyde ferrique	2	25	0,56G/ 100ML	300	25	150	99,6	52,50	[305]
La rouille verte au sulfate	1,5	4,5	/	26	1	/	86,4	77,70	[306]
Nanocomposite d'argile montmorillonite exfoliée et modifiée organiquement par du polypyrrole	2	/	5	100	3	240	/	198	[8]
Composite nZVI supporté par le biochar des boues d'épuration	2	/	1,2	100	0.5	/	80,0	/	[307]
Scenedesmus quadricauda (Biochar microalgale)	2	/	2	5	1	150	57,5	13,10	[308]
Membrane des coquilles d'œufs brutes	3	2	0,12	5	2	235	88,9	41,49	Présent travail
Coquilles de grain de tournesol brut	1	2	0,33	5	2	57	63,8	2,84	Présent travail

IV. 3. Conclusion

Les résultats obtenus ont démontré que la poudre de la membrane de coquille d'œuf et la poudre de coquille de tournesol (déchets innovants, naturels, économique et efficace sur le plan environnemental) peuvent être utilisés avec succès comme adsorbants alternatifs pour éliminer le Cr(VI) des eaux usées.

La MCO présente une porosité et une surface spécifiques plus élevées que la CGT. Par conséquent, la MCO avait des performances d'adsorption meilleures que la CGT.

Les deux bio-adsorbants étudiés ont montrés une différence de comportements d'adsorption du Cr(VI) dans les mêmes conditions opératoires, cela peut être justifiable suivant la nature fibreuse protéinique de la MCO et ligno-cellulosique de la CGT.

Les expériences en mode dynamique ont montré que le chrome hexavalent s'adsorbent bien sur la membrane des coquilles d'œufs ainsi que sur les coquilles de grain de tournesol, une diminution de la force ionique, du débit, et de pH favorise l'adsorption alors qu'une augmentation de température est défavorable pour l'adsorption du Cr(VI) sur MCO et CGT.

La régénération des deux biomatériaux a été réalisée avec l'eau distillée et a montré une performance satisfaisante dans l'élimination du Cr(VI) de la solution pendant neuf cycles d'adsorption-désorption ce qui permet un gain économique très important et une réduction significatif du taux de pollution environnemental.

Les cinq modèles appliqués, Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams, Wolborska et BDST ont été jugés appropriés pour décrire partiellement/complètement le comportement dynamique de l'adsorption du Cr(VI) sur MCO.

Les mêmes modèles ont été appliqués à des données expérimentales obtenues à partir d'études dynamiques réalisées sur des colonnes à lit fixe de CGT. Ces modèles ont donné de bonnes approximations du comportement expérimental, à l'exception de celui de Bohart-Adams et de Wolborska.

IV. 4. EXPERIENCES D'ADSORPTION DES COLORANTS FB ET JB SUR CGA

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'efficacité de la CGA comme bio-adsorbant innovant en réacteur continu à lit fixe afin de comparer sa capacité à fixer la FB et le JB. L'objectif principal est de comprendre les phénomènes mis en jeu en vue d'améliorer son applicabilité au traitement des eaux. Cette technique est facilement transposable à l'échelle industrielle. La régénération de l'adsorbant est une étude importante d'un point de vue économique ; elle est réalisable selon des expériences de désorption et ré-adsorption du polluant. Le contrôle de la validité des modèles d'adsorption sera présenté à la fin de l'étude.

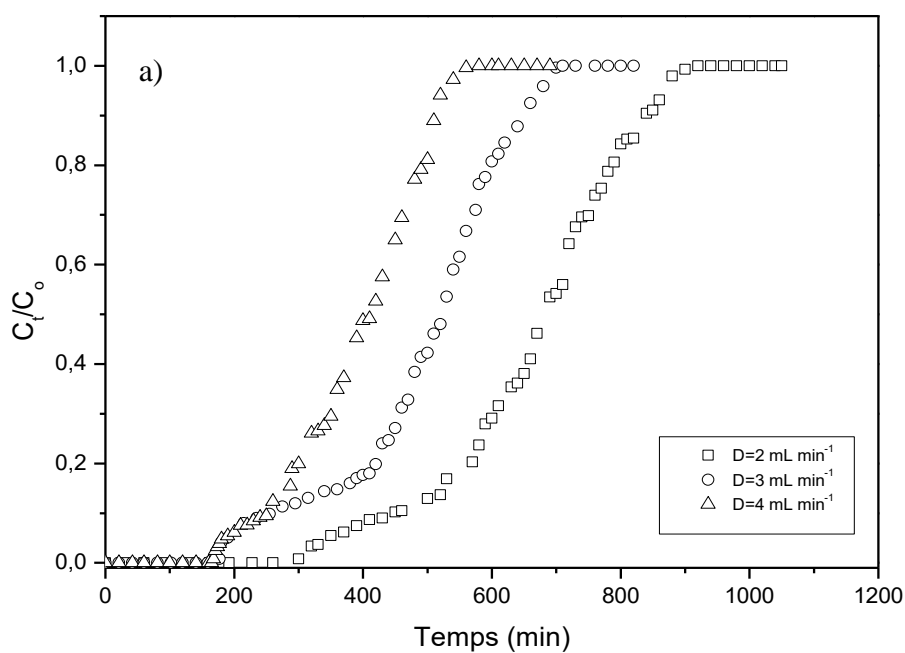
IV. 4. 1. Influence des différents paramètres

IV. 4. 1. a. Effet de débit d'alimentation

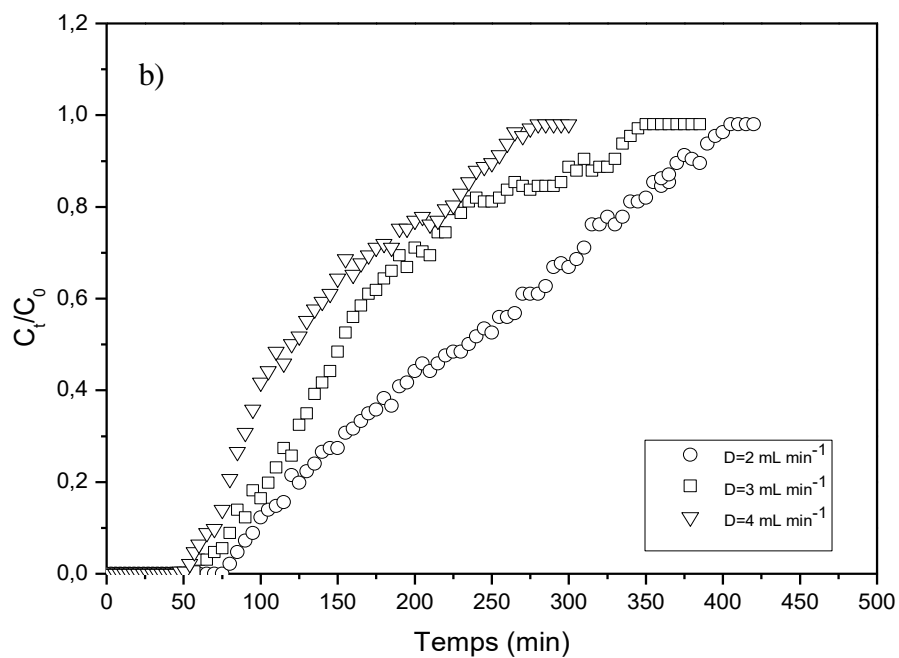
Les résultats des paramètres d'adsorption sont présentés dans le Tableau 25 et les courbes de percées sont représentées dans la figure 62 (a et b). L'augmentation du débit entraîne une diminution des temps de fonctionnement t_b et t_e [271] et engendre une augmentation du volume traité, qui à son tour augmente la capacité adsorbée [309], ce phénomène s'explique par la nature poreuse de la CGA (la CGA est de type mésoporeux révélé dans la BET, munie de cavités creuses dans lesquelles le polluant est fixé), L'augmentation du débit favorise le taux de transfert de masse entre le soluté et le biosorbant, cependant, on peut conclure que le temps de contact est suffisant pour le transfert de masse entre l'adsorbat et la biomasse [310].

Tableau 25 : Données expérimentales relatives aux effets de débits pour l'adsorption de la FB et JB sur les coquilles de grain d'arachide.

Polluants	D (mL min ⁻¹)	pH	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
FB	2		450	840	1680	20,00	13,39	26,80	66,99
	3	6	260	655	1965	21,30	14,92	29,85	70,08
	4		250	515	2060	23,20	15,97	31,94	68,85
JB	2		100	405	810	8,10	4,71	7,85	58,20
	3	2	85	350	1050	10,35	5,29	8,82	51,13
	4		75	280	1120	11,20	5,72	9,53	51,07



(pH = 6, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$ et $T = 298 \text{ K}$).



(pH = 2, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$ et $T = 298 \text{ K}$).

Figure 62 : Influence du débit sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.

IV. 4. 1. b. Effet de la hauteur du lit

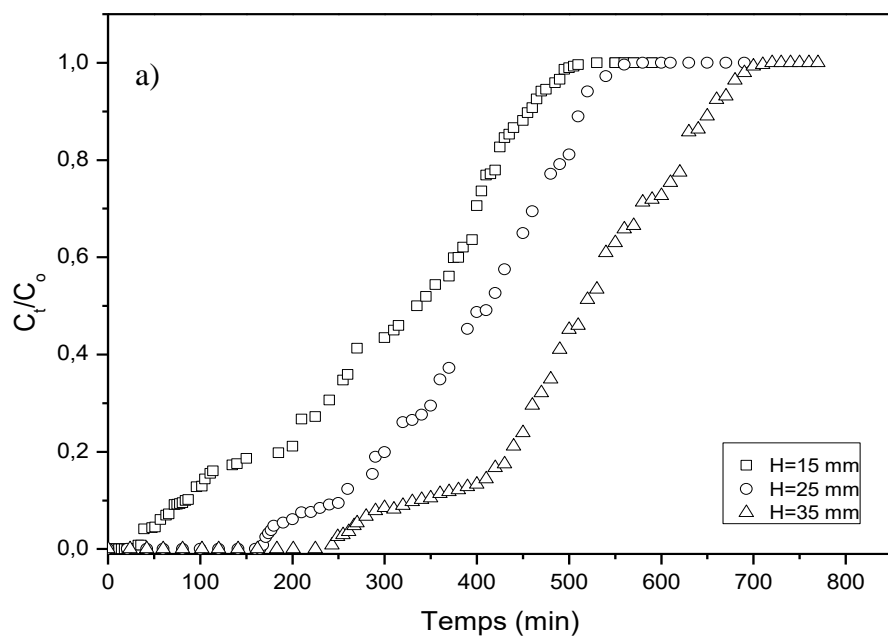
Les courbes d'épuisement représentées sur la figure 63, sont relatives aux différentes hauteurs de remplissage.

A partir des résultats obtenus dans Tableau 26 et la figure 63 (a), nous constatant que la capacité de sorption à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la hauteur du lit. Ce phénomène s'explique probablement par la diffusion des molécules de colorant FB dans les pores de l'adsorbant qui peuvent être transportées à la surface (l'augmentation de la hauteur a entraîné une large zone de transfert de masse) [311]. Ces résultats sont en bon accord avec quelques études dans la littérature [309,312,313].

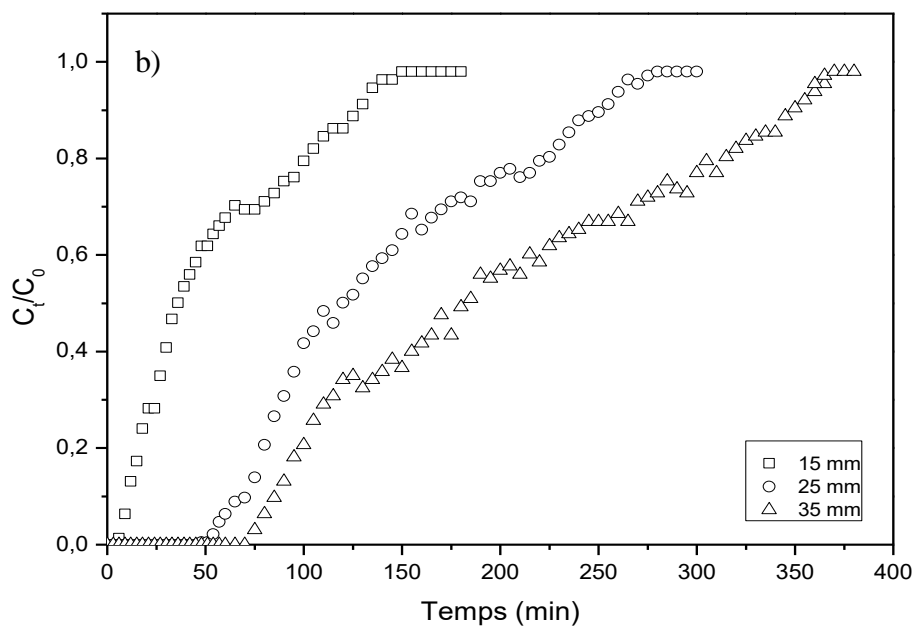
A partir des résultats obtenus dans le tableau 26 et la figure 63 (b), en ce qui concerne l'adsorption du JB sur CGA, on constate un phénomène inverse, l'augmentation de la hauteur du lit fournit des sites de liaison supplémentaires qui augmente la surface d'adsorption de l'adsorbant, ce qui justifie l'augmentation de la capacité d'adsorption [268].

Tableau 26 : Données expérimentales relatives aux effets de la hauteur pour l'adsorption de la FB et JB sur les coquilles de grain d'arachide.

Polluants	Z (mm)	pH	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
FB	15		84	460	1840	21,2	12,18	40,60	57,45
	25	6	250	515	2060	23,2	15,97	31,94	68,85
	35		350	650	2600	28,8	20,62	29,46	71,62
JB	15		12	150	600	6,00	2,22	7,40	37,00
	25	2	75	280	1120	11,2	5,72	9,53	51,07
	35		90	370	1480	14,8	8,18	9,09	55,30



(pH = 6, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$ et $T = 298 \text{ K}$).



(pH = 2, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$ et $T = 298 \text{ K}$).

Figure 63 : Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.

IV. 4. 1. c. Effet de la concentration

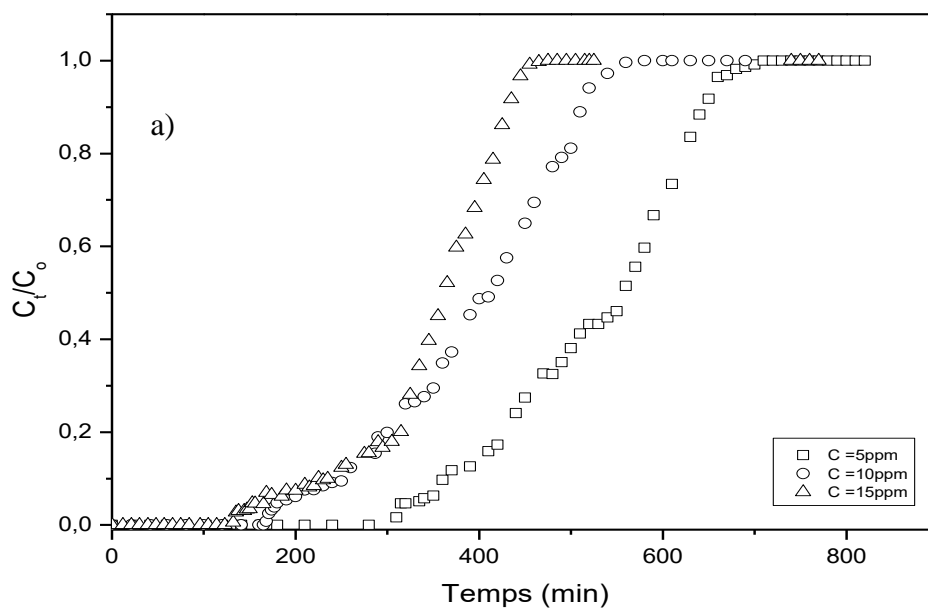
La concentration d'entrée est un autre facteur important influençant les performances de la colonne à lit fixe. Les paramètres calculés sont regroupés dans le tableau 27 et les courbes de percée obtenues sont présentées dans la figure 64 (a et b).

D'après la figure on remarque que la variation de la concentration initiale influe sur les courbes de percée dans la gamme de concentration utilisée.

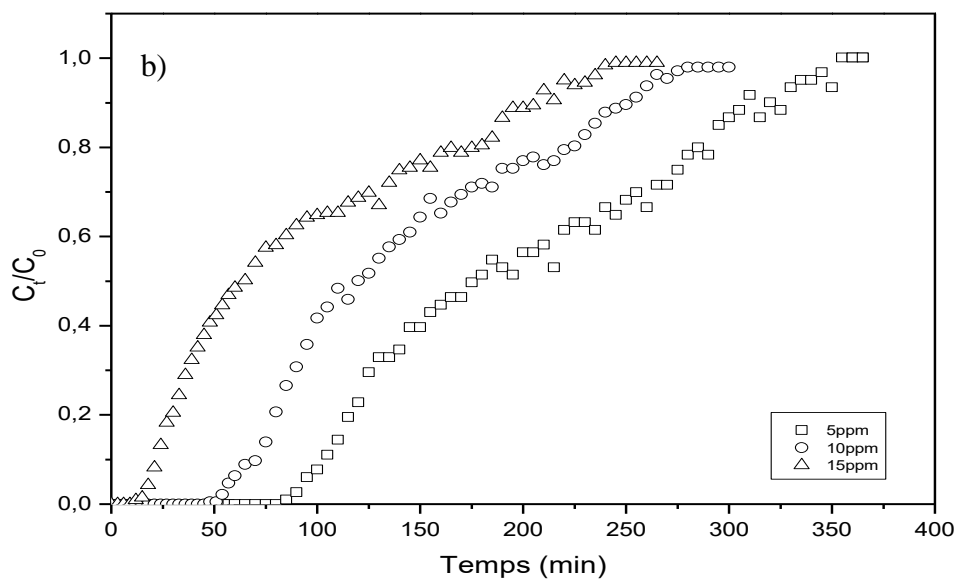
Les résultats présentés dans le tableau 27, indiquent que l'augmentation de la concentration initiale en colorant FB et JB engendre une augmentation de la capacité d'adsorption et entraîne une diminution des temps de pénétration et de saturation. Ceci est dû au recouvrement rapide de tous les sites d'adsorption [257] et un transfert de masse plus important dans le processus d'adsorption (phénomène de diffusion), qui conduit au traitement d'un petit volume de solution [314].

Tableau 27 : Données expérimentales relatives aux effets de la concentration pour l'adsorption de la FB et la JB sur les coquilles de grain d'arachide.

Polluants	C (mg L ⁻¹)	pH	t _b (min)	t _{total} (min)	V _{eff} (mL)	W _{total} (mg)	q _{total} (mg)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
FB	5		365	645	2580	14,2	10,64	21,29	74,97
	10	6	250	515	2060	23,2	15,97	31,94	68,85
	15		225	430	1720	28,5	21,18	42,37	74,33
JB	5		105	355	1420	7,10	4,06	6,77	57,24
	10	2	75	280	1120	11,2	5,72	9,53	51,07
	15		24	245	980	14,7	5,51	9,19	37,52



(pH = 6, Z = 25 mm, D = 4 mL min⁻¹ et T = 298 K).

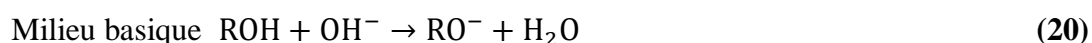
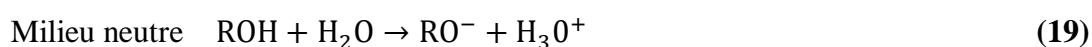
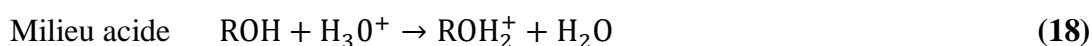


(pH = 2, Z = 25 mm, D = 4 mL min⁻¹ et T = 298 K).

Figure 64 : Influence de la concentration initiale pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA

IV. 4. 1. d. Effet du pH

La figure 65 (a) et le tableau 28 illustre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH de la solution de FB. On peut observer que dans la plage de pH de (4-8), une augmentation significative de la capacité d'adsorption en milieu basique est obtenue. Ce résultat peut s'expliquer par le comportement cellulosique de l'adsorbant qui, en milieu aqueux et compte tenu de la formation des groupes RO^- selon la réaction acido-basique des groupes hydroxyles de la cellulose, est chargé négativement [276] :



Il est donc clair qu'une augmentation du pH favorise la formation du groupe RO^- d'où le développement d'une charge électrique négative à la surface des coques des arachides. Cette charge présente par rapport à la FB (R^+, Cl^-) une attraction électrostatique due à la charge positive qu'elle porte en solution ($R^+, Cl^- \rightarrow R^+ + Cl^-$).



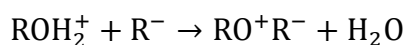
Plusieurs auteurs ont observé des effets similaires du pH sur l'adsorption des colorants sur divers adsorbants [92-94].

En outre à un pH acide on obtient la formation de ROH_2^+ d'où une charge positive est obtenue à la surface de l'adsorbant. De ce fait, une répulsion électrostatique est engendrée entre CGA et FB.

En ce qui concerne l'adsorption du JB sur CGA, l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH est illustrés dans la figure 65 (b) tableau 28.

Le point de charge zéro est un paramètre très important déterminant la charge de surface de l'adsorbant. À des valeurs de pH inférieures à la valeur du pH_{pcz} , la charge de surface de l'adsorbant est positive et l'interaction électrostatique avec les colorants anioniques sera favorisée. La valeur du pH_{pcz} de la CGA est égale à 6.77. Ceci peut être aussi expliqué en se basant sur l'équation 18 où la formation de la fonction de surface ROH_2^+ en milieu acide

créant ainsi une charge positive à la surface du biomatériau, ce qui convient bien à une attraction électrostatique avec le JB (R^- , Na^+) qui est de charge négative.



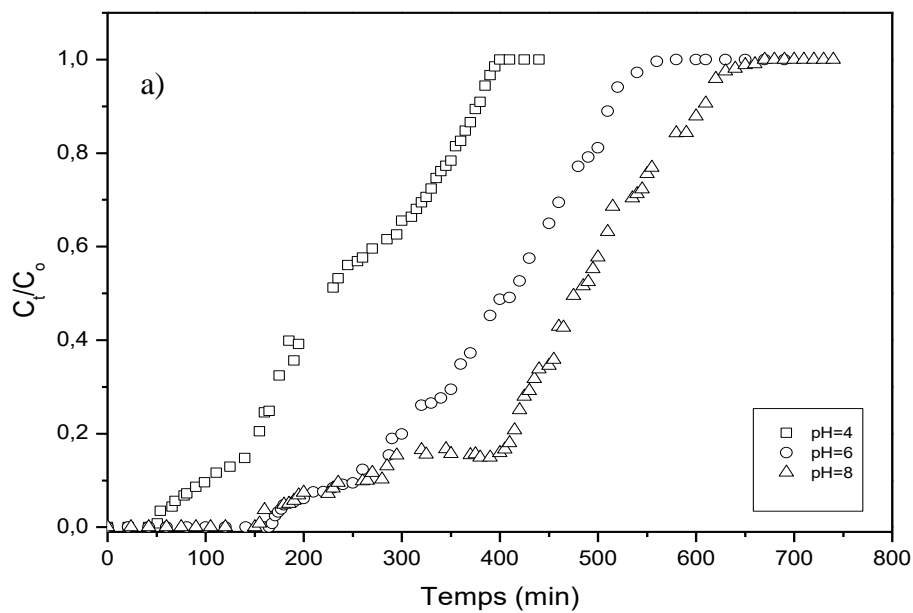
La diminution de la capacité d'adsorption à pH élevé peut être due à la répulsion électrostatique des groupes sulfonates par les sites d'adsorption (la surface de l'adsorbant devient chargé négativement en milieux neutre et basique (équation 19 et 20)) et à la concurrence entre les ions OH^- et JB sur la surface de CGA [315].

Les valeurs inférieures de la capacité d'adsorption à pH 1 peuvent être dues à la dissolution et à la dénaturation des fonctions de surface du biomatériau en milieu fortement acide [60].

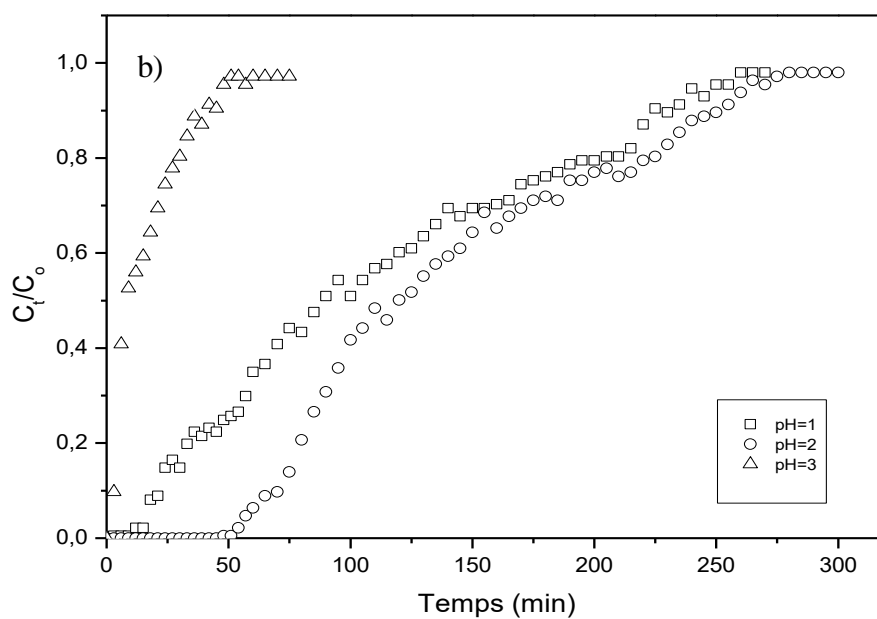
Ainsi, le pH 2 a été choisi comme pH optimal pour l'adsorption du JB sur la CGA.

Tableau 28 : Données expérimentales relatives aux effets du pH pour l'adsorption de la FB et JB sur les coquilles de grain d'arachide.

Polluants	pH	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
FB	4	99	380	1520	16,0	9,78	19,56	61,14
	6	250	515	2060	23,2	15,97	31,94	68,85
	8	265	610	2440	26,8	18,65	37,30	69,59
JB	1	24	260	1040	10,4	4,49	7,49	43,24
	2	75	280	1120	11,2	5,72	9,53	51,07
	3	6	51	204	2,04	0,67	1,13	33,31



($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$ et $T = 298 \text{ K}$).



($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$ et $T = 298 \text{ K}$).

Figure 65 : Influence du pH sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA

IV. 4. 1. e. Effet de la force ionique

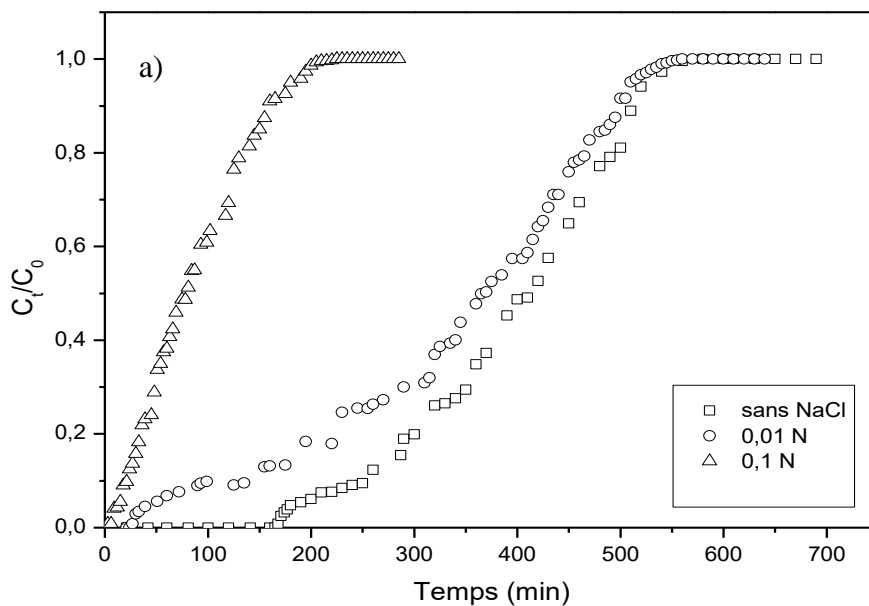
La force ionique joue un rôle important dans la structure de la double couche électrique d'une particule hydratée. L'épaisseur de la double couche électrique diminue à mesure que la force ionique augmente, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption [316].

L'augmentation de la force ionique entraîne une diminution du temps de percée et de saturation. Le sel NaCl libère des cations Na^+ en solution, ces ions entrant en concurrence avec les cations (colorant FB) pour se fixer aux sites actifs de l'adsorbant CGA, ce qui se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption, comme le montrent la figure 66 (a) et le tableau 29. Ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés dans différentes études d'adsorption utilisant différents types de bioadsorbants tels que lignocellulosiques, membranaires et silice [286,316,317].

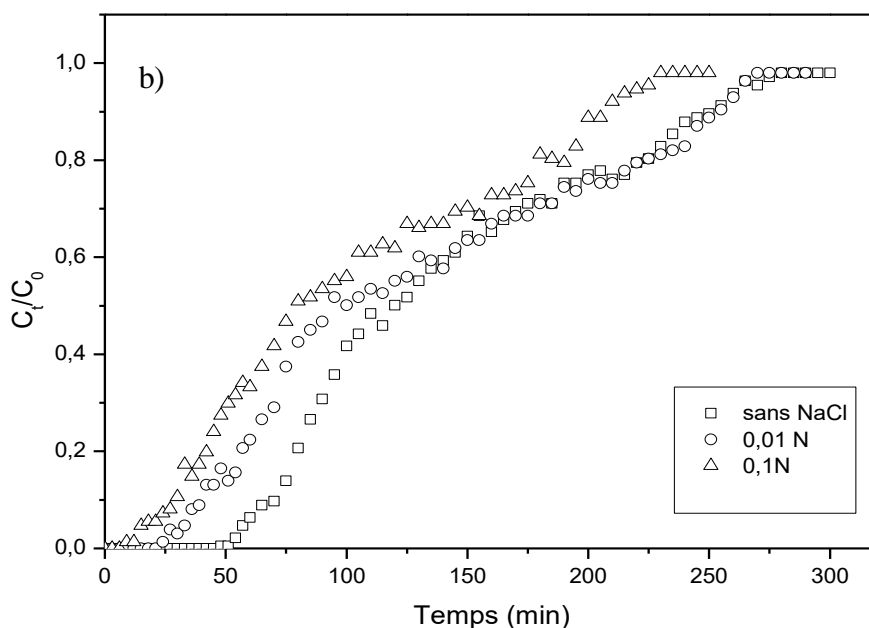
En ce qui concerne l'adsorption du JB sur CGA (figure 66 (b) et tableau 29), une légère diminution de la capacité d'adsorption se traduit par la compétition d'occupation des sites actifs du bioadsorbant entre les anions Cl^- libérés par NaCl et le colorant JB [318].

Tableau 29 : Données expérimentales relatives aux effets du NaCl pour l'adsorption de la FB et JB sur les coquilles de grain d'arachide.

Polluants	C (mg L^{-1})	pH	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	Q_{total} (mg)	Q_{exp} (mg g^{-1})	R (%)
FB	0		250	515	2060	23,2	15,97	31,94	68,85
	0,01	6	140	497	1988	22,4	13,75	27,50	61,38
	0,1		22	160	640	9,00	3,44	6,88	38,23
JB	0		75	280	1120	11,2	5,72	9,53	51,07
	0,01	2	42	270	1080	10,8	5,22	8,70	48,37
	0,1		30	230	920	9,20	4,22	7,03	45,90



($C_0 = 10\text{mg L}^{-1}$, $Z = 25\text{mm}$, $D = 4\text{mL min}^{-1}$, $\text{pH} = 6$ et $T = 298\text{ K}$).



($C_0 = 10\text{ mg L}^{-1}$, $Z = 25\text{ mm}$, $D = 4\text{ mL min}^{-1}$, $\text{pH} = 2$ et $T = 298\text{ K}$).

Figure 66 : Influence de la force ionique sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur les coquilles de grain d'arachide.

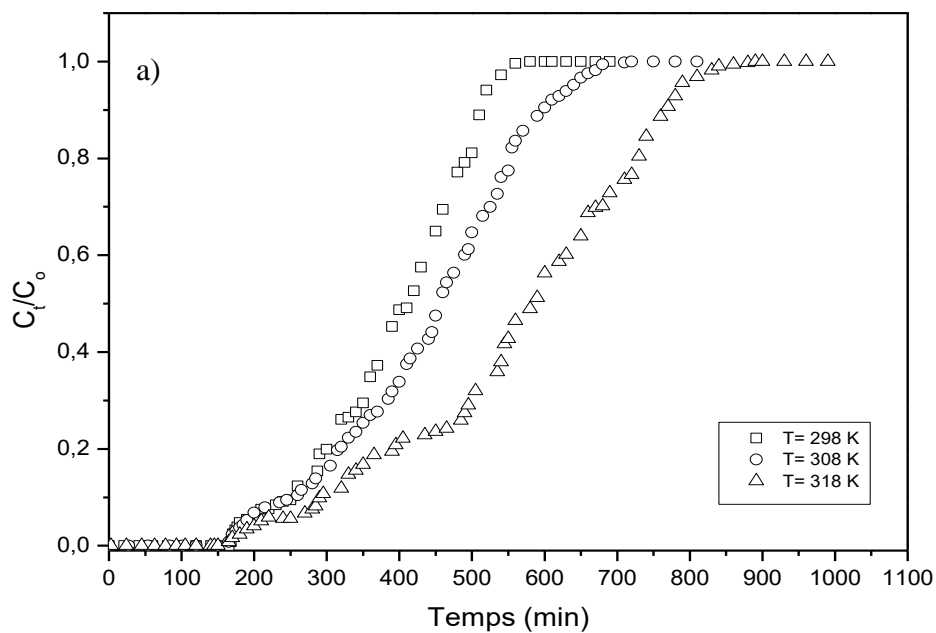
IV. 4. 1. f. Effet de la température

Selon la figure 67 (a) et le tableau 30, la capacité d'adsorption de la FB augmente à des températures élevées. Ceci est dû à l'augmentation de la mobilité des ions de colorant qui se traduit par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant, à la production d'un effet de gonflement dans la structure interne de l'adsorbat permettant aux molécules de colorant de pénétrer davantage et à la création de nouveaux sites actifs à la surface de l'adsorbat et de l'adsorbant [319].

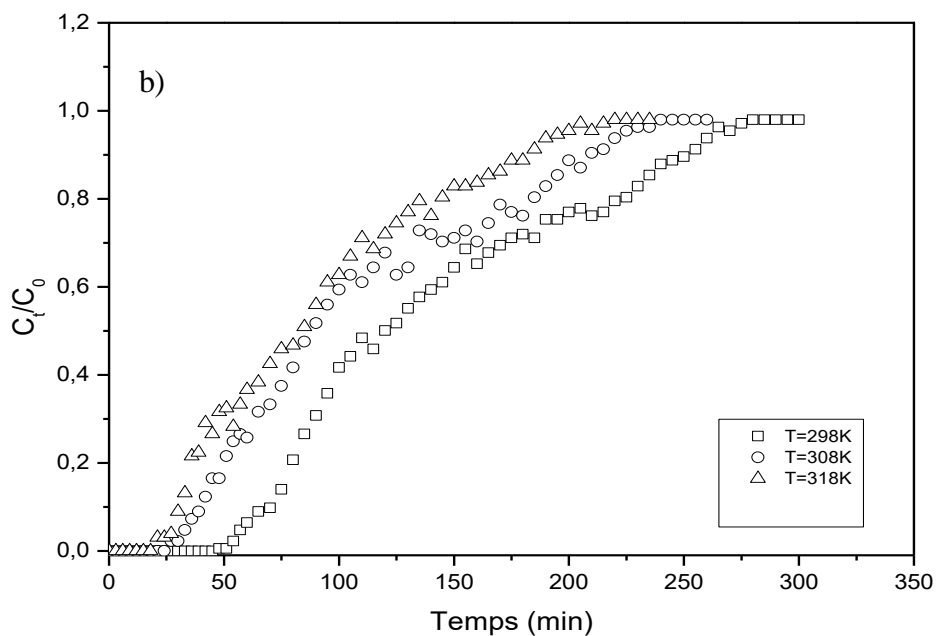
Cependant, d'après la figure 67 (b) et le tableau 30 on peut remarquer que la capacité d'adsorption du JB diminue à des températures plus élevées. Cela peut être associé à l'accélération du mouvement moléculaire en augmentant la température, L'effet électrostatique devient alors moins efficace. En outre, la liaison hydrogène intermoléculaire existant entre le JB et CGA se rompra, réduisant ainsi l'efficacité de l'adsorption. Par conséquent, 25 °C a été choisie comme température optimale pour les études ultérieures [289]

Tableau 30 : Données expérimentales relatives aux effets de température pour l'adsorption de la FB et JB sur CGA.

Polluants	T (k)	pH	t _b (min)	t _{total} (min)	V _{eff} (mL)	W _{total} (mg)	q _{total} (mg)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
BF	298		250	515	2060	23,2	15,97	31,94	68,85
	308	6	260	600	2400	28,8	17,67	35,34	61,35
	318		295	770	3080	35,6	22,52	45,13	63,39
JB	298		75	280	1120	11,2	5,72	9,53	51,07
	308	2	42	240	960	9,60	4,42	7,36	46,05
	318		33	220	880	8,80	3,72	6,20	42,30



($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$).



($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, $\text{pH} = 2$).

Figure 67 : Influence de la température sur l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.

IV. 4. 2. Régénération de la colonne de CGA

Les Courbes de désorption/ré-adsorption du colorant FB étudié sur CGA sont illustrées dans la Figure 68 et 69 respectivement, et les Courbes de désorption/ré-adsorption du colorant JB sur le même bio-adsorbant cité ci-dessus sont illustrées sur la Figure 70 et 71 respectivement.

Il a été constaté que la capacité d'adsorption des deux colorants était réduite après chaque cycle. La diminution de l'efficacité du traitement peut être attribuée à la perte partielle des propriétés de réduction du support CGA pendant les processus d'adsorption-désorption [320].

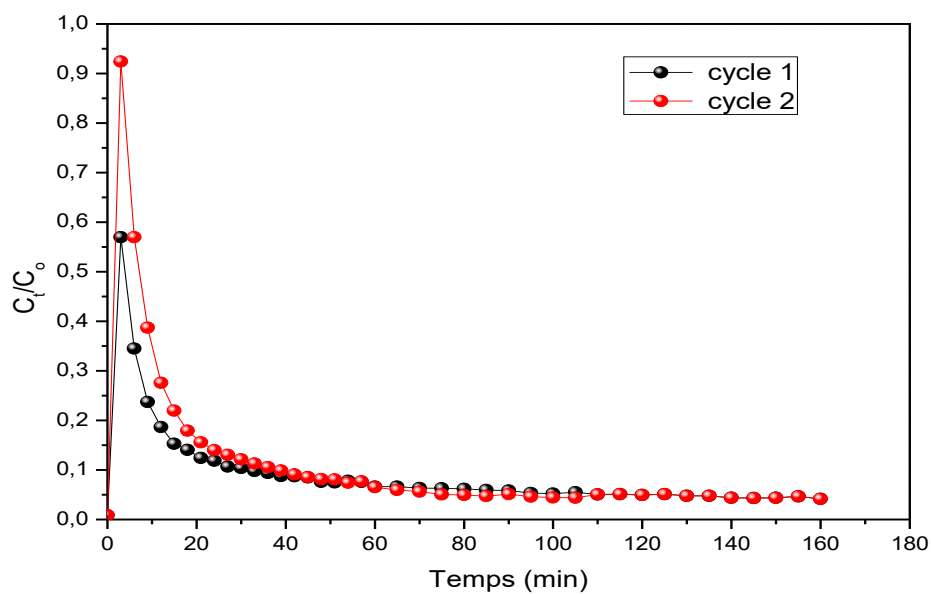
La régénération de FB sur lit fixe de CGA a été effectuée à deux reprises. L'efficacité d'adsorption a diminué de 68,85 % à 27,22 % après la troisième adsorption ; tandis que la régénération du JB a montré des performances plus importantes avec une régénération à six reprises. L'efficacité d'adsorption a diminué de 51,07 % à 31,89 % après sept adsorption.

Tableau 31 : Données expérimentales relatives aux effets du cycle d'adsorption de la FB sur les coquilles de grain d'arachide.

Cycle	t_b (min)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
Originale	250	23,2	15,97	31,94	68,85
1^{ière} Adsorption	24	3,80	1,23	2,47	32,62
2^{ème} Adsorption	3	1,32	0,35	0,71	27,22

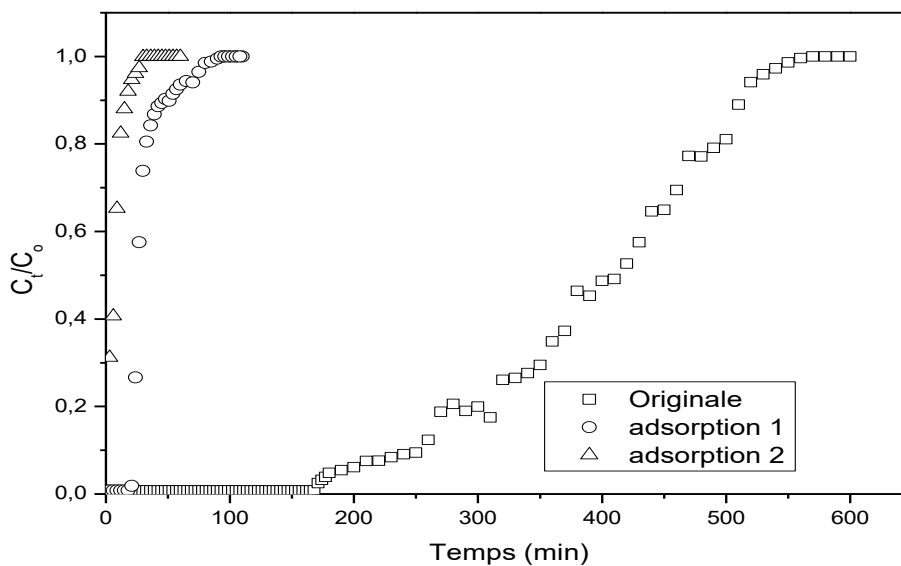
Tableau 32 : Données expérimentales relatives aux effets du cycle d'adsorption du JB sur les coquilles de grain d'arachide.

Cycle	t_b (min)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
Originale	75	11,2	5,72	9,53	51,07
1^{ière} Adsorption	21	7,80	2,93	4,89	37,62
2^{ème} Adsorption	21	8,80	3,04	5,07	34,59
3^{ème} Adsorption	21	8,60	2,94	4,91	34,30
4^{ème} Adsorption	21	8,60	2,95	4,91	34,31
5^{ème} Adsorption	15	6,80	2,18	3,64	32,14
6^{ème} Adsorption	15	8,00	2,55	4,25	31,89



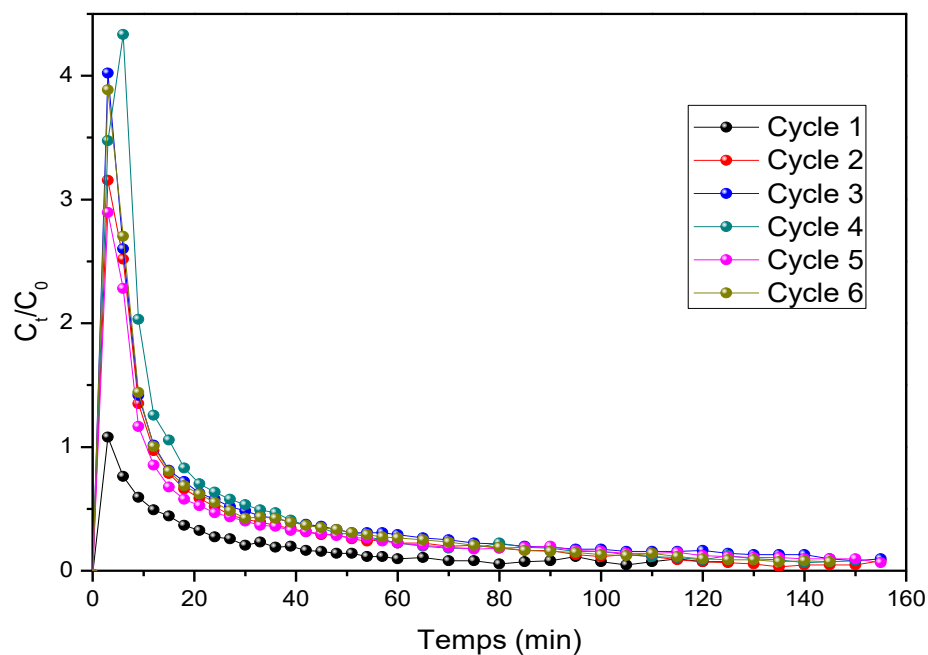
($D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 68 : Désorption de FB sur colonne de CGA en utilisant de l'eau distillée.



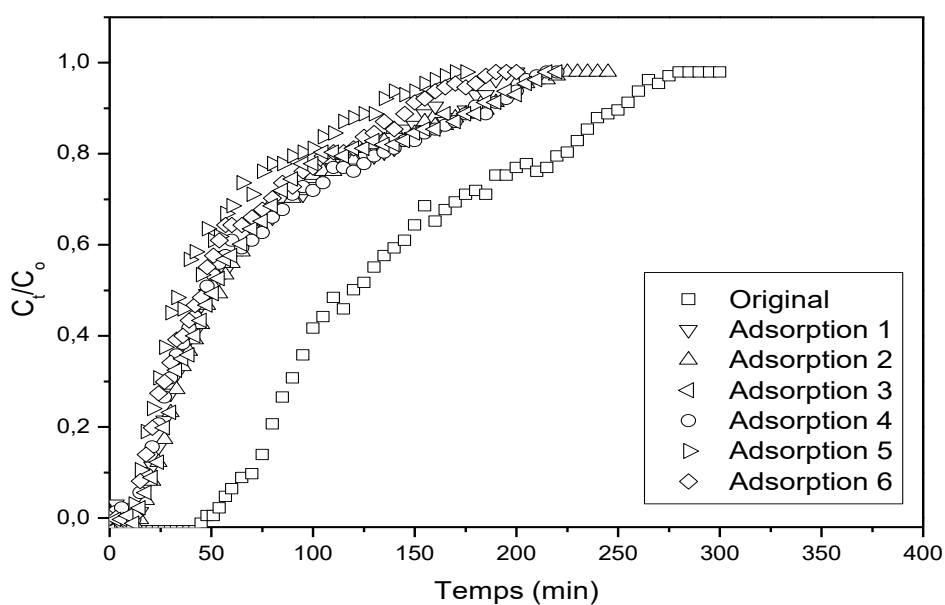
($D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, $\text{pH} = 6$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 69 : Courbes de rupture pour l'adsorption de la FB sur la CGA régénérée.



($D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, $T = 298 \text{ K}$).

Figure 70 : Désorption du JB sur colonne de CGA en utilisant de l'eau distillée.



($D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, $\text{pH} = 2$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$)

Figure 71 : Courbes de percée pour l'adsorption de JB sur la CGA régénérée.

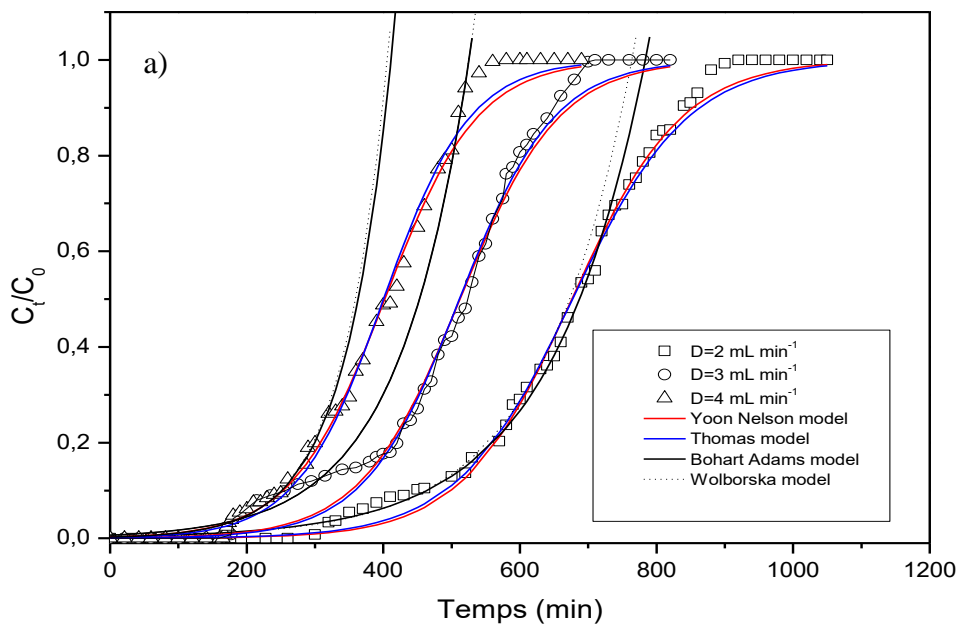
IV. 4. 3. Modélisation des résultats

IV. 4. 3. a. Modèles de Thomas et Yoon-Nelson

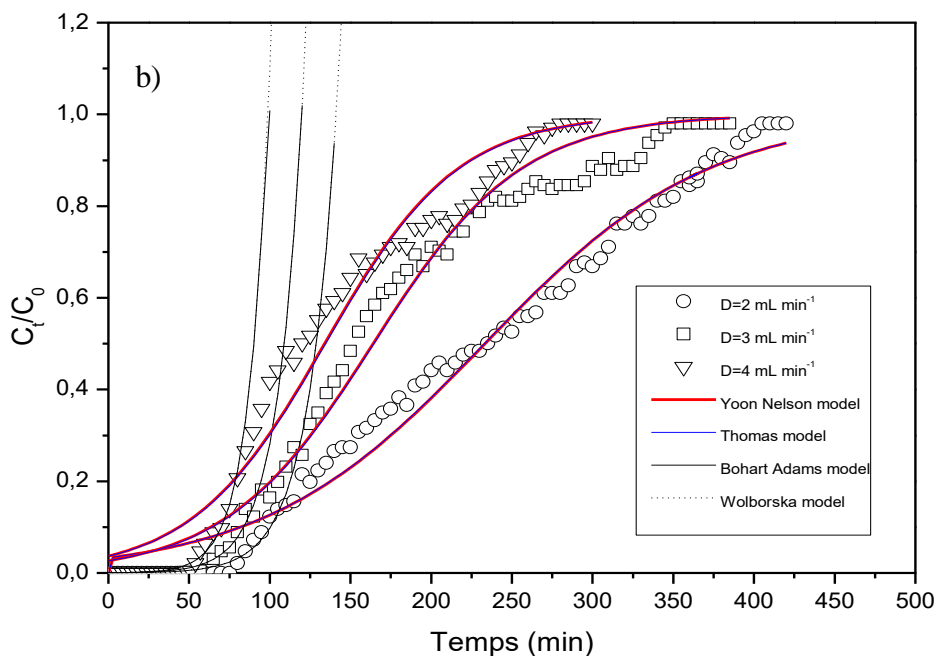
Selon les tableaux 33 et 34, on peut constater que les capacités d'adsorption calculées à partir du modèle de Thomas et les valeurs de τ de Yoon Nelson sont très proches de la valeur obtenue expérimentalement. Il est également intéressant d'observer que les valeurs des coefficients R^2 pour les deux modèles sont supérieures à 0,96. $\frac{K_{yn}}{C_0}$ est égal à K_{Th} , ce qui prouve que l'expression de la relation de Thomas est équivalente à celle de Yoon Nelson. De plus, il faut noter que la constante de vitesse de Thomas augmente avec l'augmentation du débit tandis qu'elle diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant. Cela peut être dû à la force motrice de l'adsorption et à la différence de concentration entre le colorant dans la solution et le colorant sur l'adsorbant [164][164]. En ce qui concerne le modèle de Yoon Nelson, la constante de vitesse augmente et τ diminue avec l'augmentation du débit. Cela peut être dû au fait qu'un débit plus élevé permettrait d'atteindre l'équilibre d'adsorption à un stade précoce du processus d'adsorption. D'après les constatations précédentes, on peut affirmer que les modèles de Thomas et Yoon Nelson sont appropriés pour décrire l'adsorption de la FB et le JB sur la CGA à lit fixe. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature par Singh et al [291].

IV. 4. 3. b. Modèle de Bohart-Adams et Wolborska

Les modèles de Bohart-Adams et Wolborska offrent une approche simple et complète pour évaluer la dynamique des colonnes, tandis que leur validité est limitée à la gamme des conditions utilisées. Selon les tableaux 35 et 36, les valeurs de la constante cinétique du modèle Wolborska sont influencées par tous les paramètres étudiés. Cela montre que le système est dominé par le transfert de masse externe dans la partie initiale du processus de sorption [292]. Le paramètre β_a reflète l'effet du transfert de masse dans la phase liquide et la dispersion axiale. L'augmentation du débit de 2 à 4 mL min⁻¹ a augmenté la valeur de β_a car l'augmentation de la turbulence réduit la limite du film entourant la particule absorbante [267]. Le rapport $\frac{\beta_a}{N_0}$ est égal à K_{BA} , ce qui prouve que l'expression de la relation Wolborska est équivalente à celle de Bohart-Adams. En outre, le coefficient de corrélation est pour la plupart des effets supérieurs à 0,90 ce qui justifie la bonne adéquation avec les processus d'adsorption et reflète clairement l'applicabilité des deux modèles sur l'adsorption de la FB ainsi que le JB sur CGA.

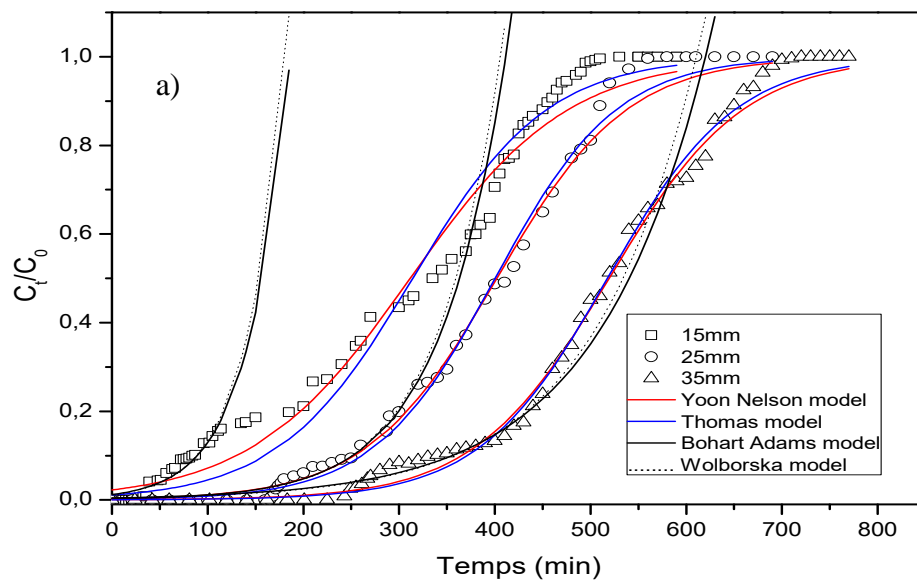


(pH = 6, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$ et $T = 298 \text{ K}$).

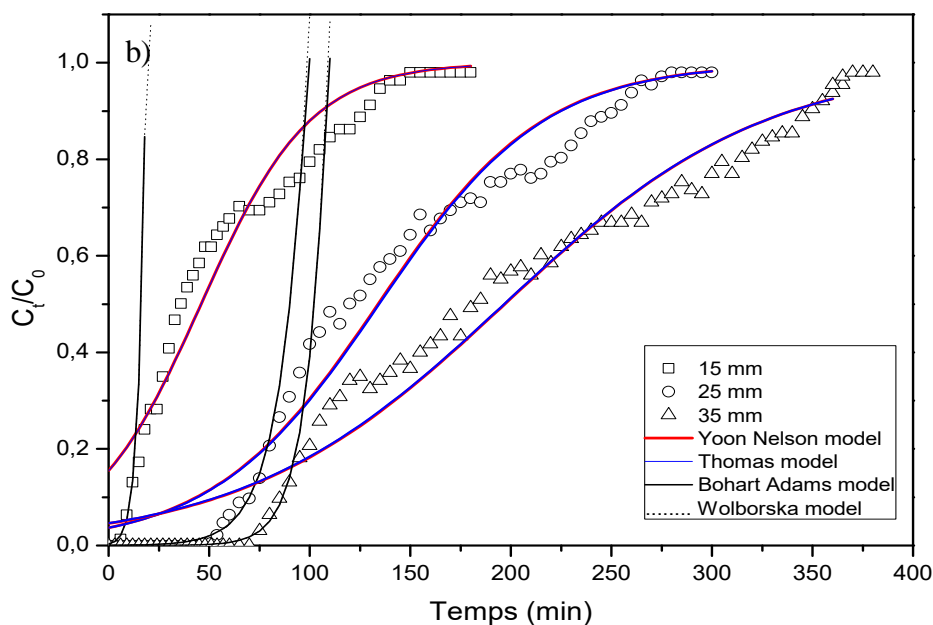


(pH = 2, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$ et $T = 298 \text{ K}$).

Figure 72 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différents débits pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.

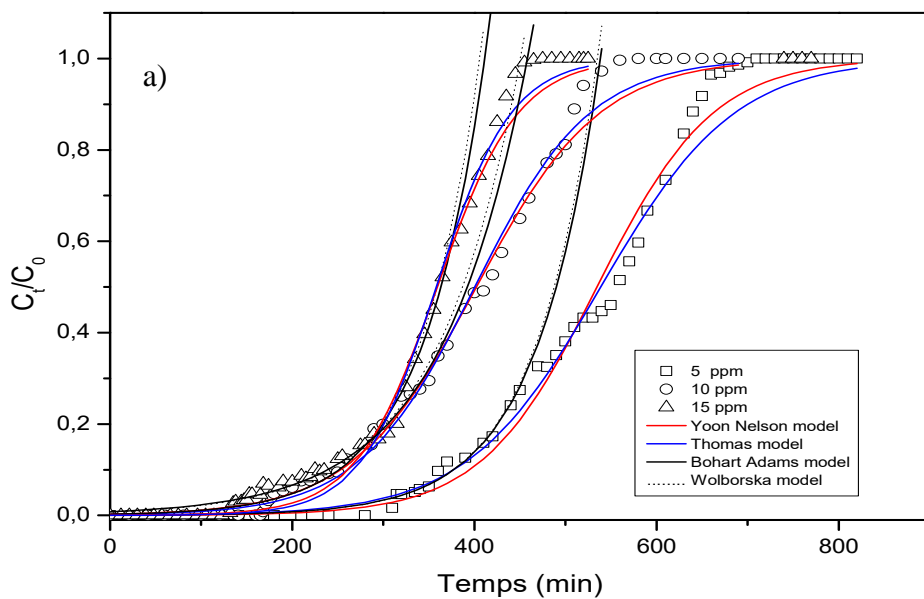


(pH =6, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$ et $T = 298 \text{ K}$).

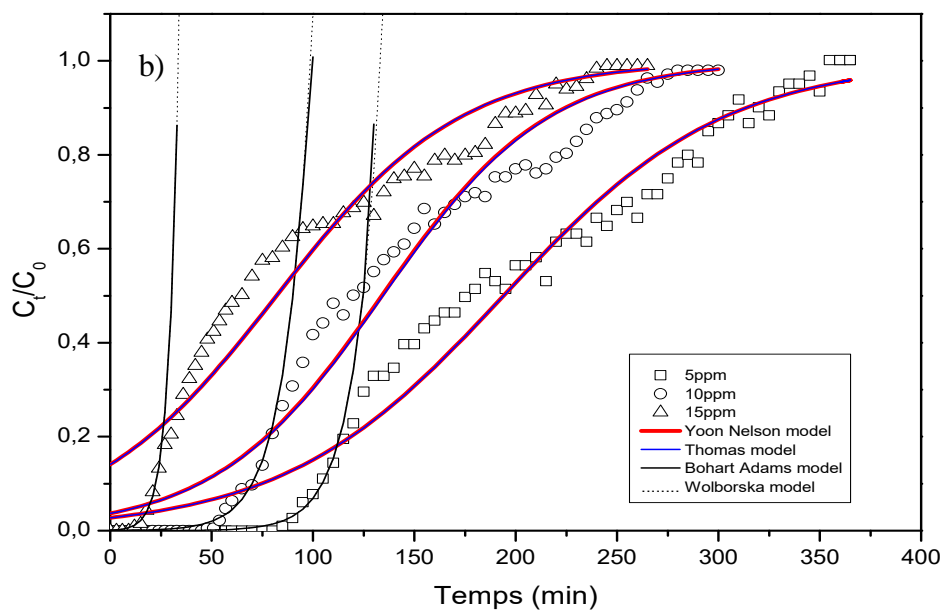


(pH =2, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$ et $T = 298 \text{ K}$).

Figure 73 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes hauteurs de lit pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA..

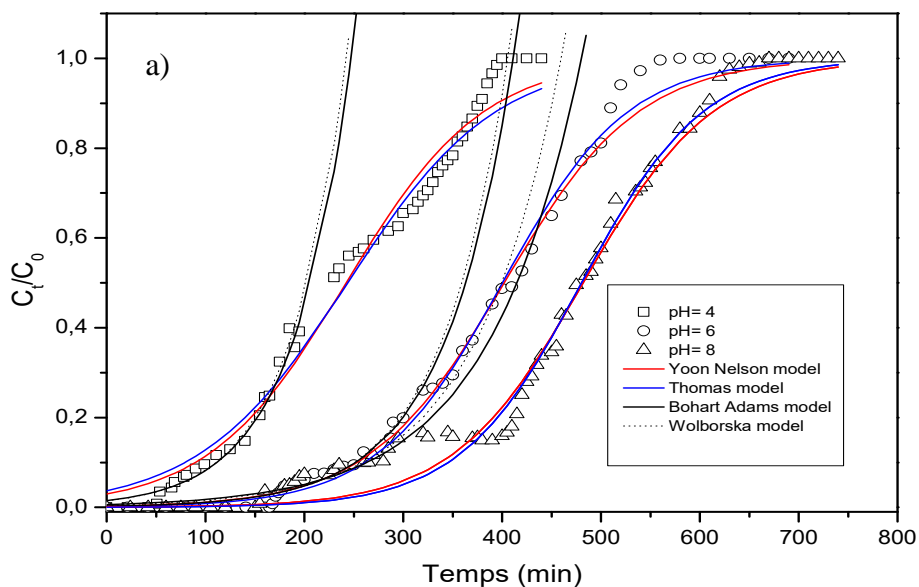


(pH =6, Z = 25 mm, D = 4 mL min⁻¹ et T = 298 K).

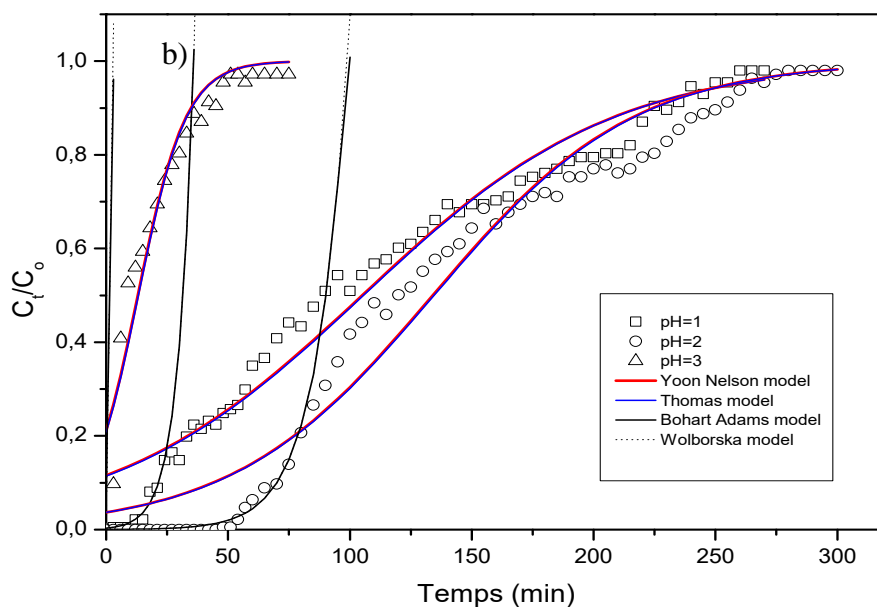


(pH =2, Z = 25 mm, D = 4 mL min⁻¹ et T = 298 K).

Figure 74 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes concentrations du colorant pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.

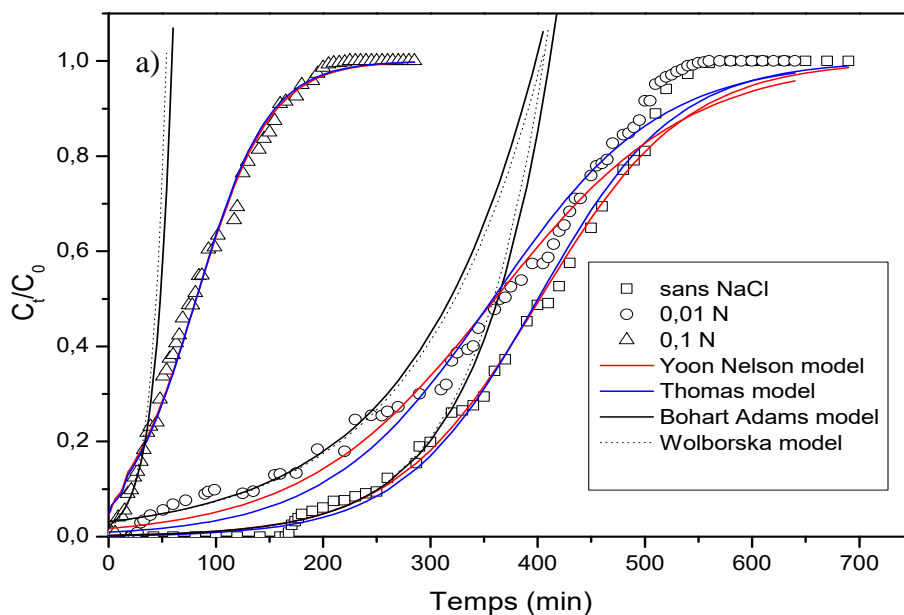


($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$ et $T = 298 \text{ K}$).

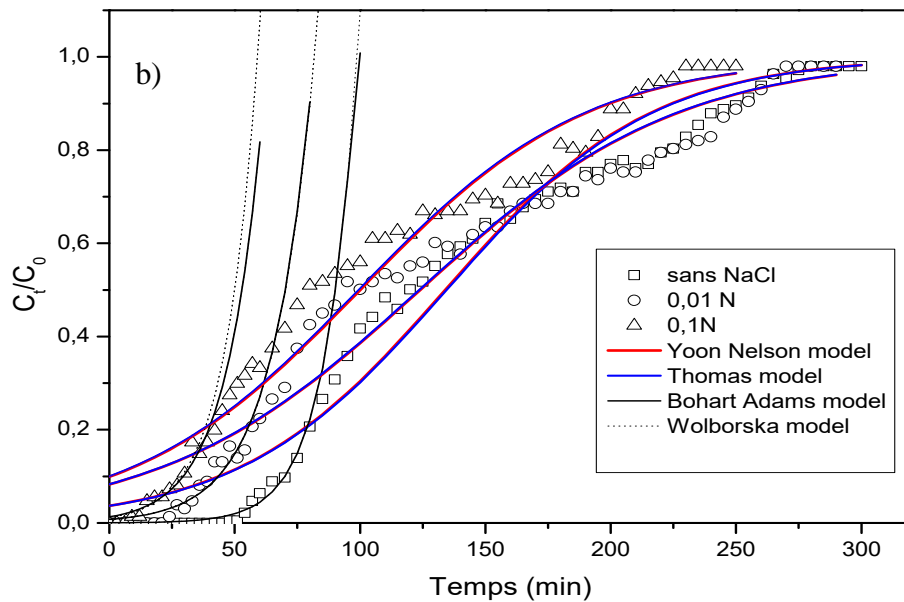


($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$ et $T = 298 \text{ K}$).

Figure 75 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différents pH pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.

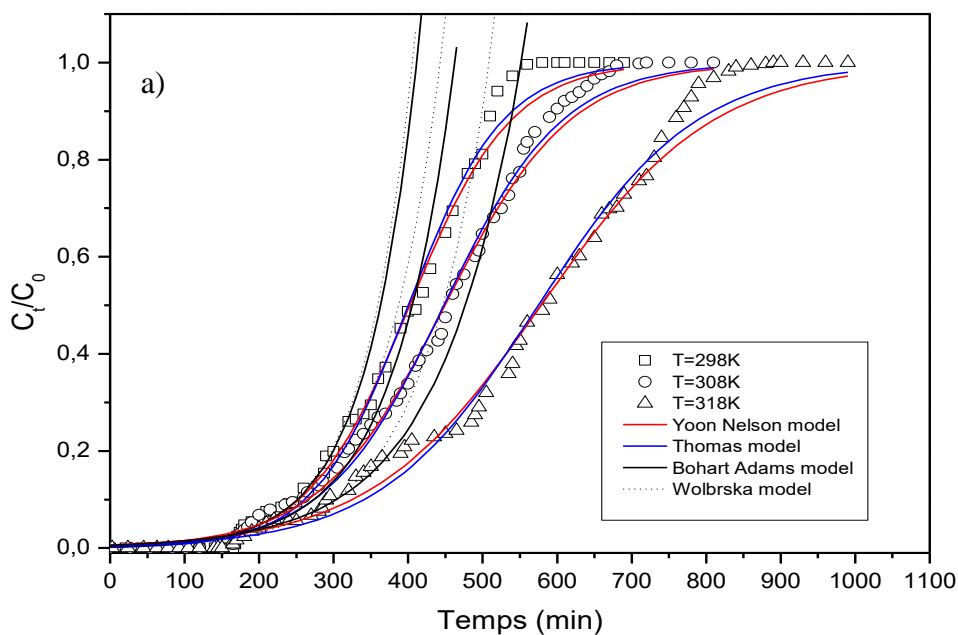


($C_0 = 10\text{mg L}^{-1}$, $Z = 25\text{mm}$, $D = 4\text{ mL min}^{-1}$, $\text{pH} = 6$ et $T = 298\text{ K}$).

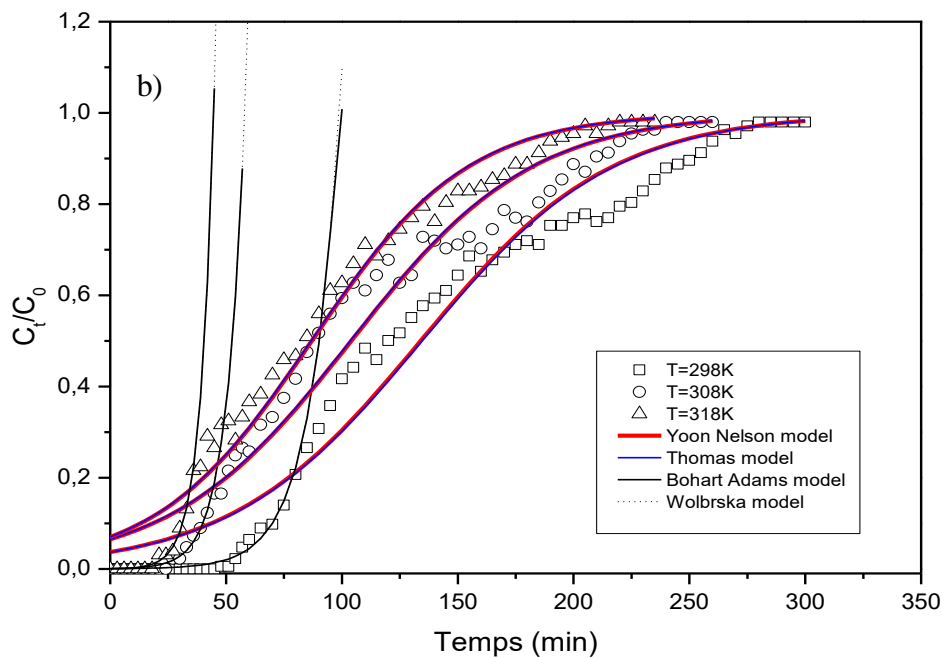


($C_0 = 10\text{mg L}^{-1}$, $Z = 25\text{mm}$, $D = 4\text{ mL min}^{-1}$, $\text{pH} = 2$ et $T = 298\text{ K}$).

Figure 76 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes concentrations de NaCl pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA.



($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$ et $\text{pH} = 6$).



($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $D = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$ et $\text{pH} = 2$).

Figure 77 : Courbes de pénétration théoriques et expérimentales à différentes températures pour l'adsorption de a) FB et b) JB sur CGA..

Tableau 33 : Paramètres des modèles de Thomas et Yoon Nelson pour l'adsorption de FB par CGA dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.

C ₀ (mg L ⁻¹)	Z (mm)	D (mL min ⁻¹)	pH	T (k)	NaCl (N)	Modèle de Thomas				Modèle de Yoon Nelson			
						K _{th} x10 ⁻³ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{th} (mg g ⁻¹)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R ²	K _{yn} x10 ⁻³ (min ⁻¹)	τ (min)	τ _{exp} (min)	R ²
10	15	4	6	298	0	1,21	41,54	40,60	0,9826	14,27	314	335	0,9776
10	25	4	6	298	0	1,58	32,03	31,94	0,9942	14,75	402	410	0,9923
10	35	4	6	298	0	1,50	29,58	29,46	0,9949	14,27	519	515	0,9925
5	25	4	6	298	0	3,14	21,39	21,29	0,9894	13,62	538	555	0,9777
15	25	4	6	298	0	1,62	42,96	42,37	0,9919	22,48	359	360	0,9802
10	25	2	6	298	0	1,24	27,04	26,80	0,9956	11,80	676	675	0,9922
10	25	3	6	298	0	1,44	30,68	29,85	0,9906	13,76	512	520	0,9807
10	25	4	8	298	0	1,63	38,43	37,30	0,9867	15,23	481	480	0,9701
10	25	4	4	298	0	1,44	19,38	19,56	0,9814	13,36	243	230	0,9834
10	25	4	6	318	0	0,94	45,98	45,13	0,9916	08,67	578	580	0,9895
10	25	4	6	308	0	1,26	35,83	35,34	0,9950	11,94	449	452	0,9784
10	25	4	6	298	0,1	2,99	06,53	06,88	0,9906	29,13	81	80	0,9906
10	25	4	6	298	0,01	1,30	28,66	27,50	0,9824	11,21	360	370	0,9834

Tableau 34 : Paramètres des modèles de Thomas et Yoon Nelson pour l'adsorption de JB par CGA dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.

C ₀ (mg L ⁻¹)	Z (mm)	D (mL min ⁻¹)	pH	T (k)	NaCl (N)	Modèle de Thomas				Modèle de Yoon Nelson			
						K _{th} x10 ³ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{th} (mg g ⁻¹)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R ²	K _{yn} x10 ³ (min ⁻¹)	τ (min)	τ _{exp} (min)	R ²
10	15	4	2	298	0	3,69	6,14	7,40	0,9686	36,85	46	36	0,9686
10	25	4	2	298	0	2,43	8,27	9,53	0,9836	24,33	141	120	0,9836
10	35	4	2	298	0	1,54	8,74	9,09	0,9834	15,44	196	185	0,9834
5	25	4	2	298	0	3,68	6,46	6,77	0,9860	18,38	194	180	0,9860
15	25	4	2	298	0	1,47	8,20	9,19	0,9674	21,99	82	65	0,9674
10	25	2	2	298	0	1,45	7,77	7,85	0,9912	14,51	233	235	0,9912
10	25	3	2	298	0	2,19	8,22	8,82	0,9903	21,86	164	160	0,9904
10	25	4	3	298	0	10,11	0,88	1,13	0,9635	101,07	13	9	0,9635
10	25	4	1	298	0	1,94	7,04	7,49	0,9833	19,36	105	90	0,9833
10	25	4	2	318	0	2,98	5,78	6,20	0,9877	29,78	87	85	0,9877
10	25	4	2	308	0	2,57	6,91	7,36	0,9811	25,70	104	90	0,9811
10	25	4	2	298	0,1	2,21	6,63	7,03	0,9795	22,08	100	80	0,9795
10	25	4	2	298	0,01	1,94	8,24	8,70	0,9755	19,39	124	95	0,9755

Tableau 35 : Paramètres des modèles de Bohart - Adams et Wolborska pour l'adsorption de FB par CGA dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.

C_0 (mg L ⁻¹)	Z (mm)	D (mL min ⁻¹)	pH	T (k)	NaCl (N)	Modèle de Bohart – Adams				Modèle de Wolborska			
						$K_{BA} \times 10^3$ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	N_0 (mgL ⁻¹)	N_{exp} (mgL ⁻¹)	R^2	β_a (min ⁻¹)	N_0 (mgL ⁻¹)	N_{exp} (mgL ⁻¹)	R^2
10	15	4	6	298	0	2,37	6328,70	6619,56	0,9158	15,22	6161,43	6619,56	0,9100
10	25	4	6	298	0	1,44	8382,67	7752,42	0,9642	12,30	8269,16	7752,42	0,9072
10	35	4	6	298	0	0,87	9026,86	7923,46	0,9397	08,05	8888,20	7923,46	0,9071
5	25	4	6	298	0	2,86	5488,01	4125,96	0,9740	15,90	5454,80	4125,96	0,9601
15	25	4	6	298	0	0,70	14009,42	12316,86	0,9443	10,03	13772,90	12316,86	0,9394
10	25	2	6	298	0	0,72	7984,51	7976,19	0,9540	05,93	7783,73	7976,19	0,9241
10	25	3	6	298	0	0,95	8030,37	7595,41	0,9001	07,68	8028,52	7595,41	0,8663
10	25	4	8	298	0	1,06	9789,63	7643,44	0,9189	10,78	9368,37	7643,44	0,9127
10	25	4	4	298	0	1,70	5036,65	6434,21	0,9264	08,64	4935,53	6434,21	0,8844
10	25	4	6	318	0	0,93	11239,30	7326,29	0,9552	11,54	10369,86	7326,29	0,9584
10	25	4	6	308	0	1,22	9140,23	7362,50	0,9628	11,25	9027,14	7362,50	0,9393
10	25	4	6	298	0.1	6,43	1201,64	5375,00	0,9570	08,12	1095,89	5375,00	0,9371
10	25	4	6	298	0.01	0,87	8113,73	6916,49	0,9215	07,07	8226,01	6916,49	0,8564

Tableau 36 : Paramètres des modèles de Bohart-Adams et Wolborska pour l'adsorption de JB sur CGA dans différentes conditions en utilisant la régression non linéaire.

C_0 (mg L ⁻¹)	Z (mm)	D (mL min ⁻¹)	pH	T (k)	NaCl (N)	Modèle de Bohart – Adams					Modèle de Wolborska			
						$K_{BA} \times 10^3$ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	N_0 (mgL ⁻¹)	N_{exp} (mgL ⁻¹)	R^2	β_a (min ⁻¹)	N_0 (mgL ⁻¹)	N_{exp} (mgL ⁻¹)	R^2	
10	15	4	2	298	0	30,78	629,80	1480	0,9896	19,38	629,73	1480	0,9896	
10	25	4	2	298	0	8,00	2014,23	1906	0,9702	16,11	2014,23	1906	0,9702	
10	35	4	2	298	0	10,25	1589,38	1818	0,9821	16,28	1589,39	1818	0,9821	
5	25	4	2	298	0	16,06	1358,77	1354	0,9878	21,81	1358,85	1354	0,9878	
15	25	4	2	298	0	13,69	1030,83	1838	0,9942	14,11	1030,77	1838	0,9942	
10	25	2	2	298	0	5,65	1438,37	1570	0,9710	8,12	1438,28	1570	0,9710	
10	25	3	2	298	0	6,43	1829,75	1764	0,9646	11,75	1829,84	1764	0,9646	
10	25	4	3	298	0	/	/	/	/	/	/	/	/	
10	25	4	1	298	0	16,00	730,67	1498	0,9803	11,69	730,62	1498	0,9803	
10	25	4	2	318	0	17,18	910,99	1240	0,9870	15,65	910,96	1240	0,9870	
10	25	4	2	308	0	12,81	1182,44	1472	0,9865	15,15	1182,37	1472	0,9865	
10	25	4	2	298	0,1	6,88	1282,59	1406	0,9596	9,18	1202,67	1406	0,9556	
10	25	4	2	298	0,01	6,02	1665,08	1740	0,9441	10,00	1667,78	1740	0,9419	

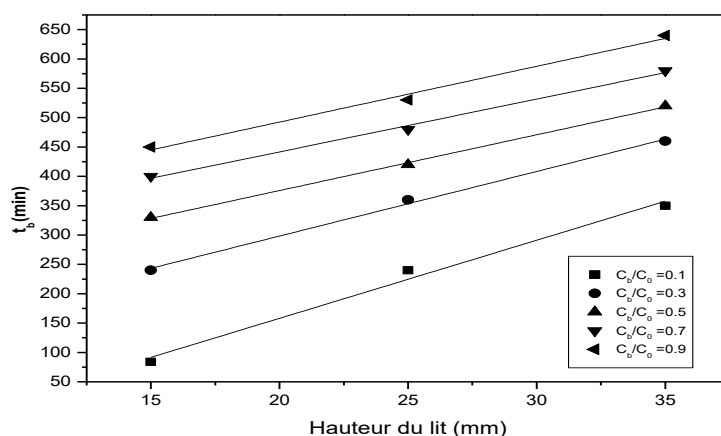
IV. 4. 3. c. Modèle de BDST

La hauteur du lit et les constantes BDST sont indiquées dans le tableau 37. Tous les coefficients R^2 ont dépassé une valeur de 0,99, ce qui indique que le modèle BDST pourrait être utilisé pour représenter l'adsorption de la FB sur CGA. A $\frac{C_b}{C_0}$ environ 0,3, 0,5, 0,7 et 0,9, K_{AB} était anormale et avait des valeurs négatives, ce qui pourrait être dû à la limitation du modèle BDST. Les résultats obtenus sont en bon accord avec des études précédentes [158].

D'autre part, toutes les valeurs des coefficients de régression linéaire R^2 sont supérieures à 0,94, ce qui indique une bonne représentation d'adsorption du JB sur CGA avec le modèle BDST ; La hauteur du lit et les constantes BDST sont indiquées dans le tableau 38 [321].

Tableau 37 : Constantes calculées du modèle BDST pour l'adsorption de la FB sur CGA.

$\frac{C_b}{C_0}$	a (min cm ⁻¹)	b (min)	$K_{AB} \times 10^3$ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N'_0 (mg L ⁻¹)	R^2
0,1	13,30	-107,833	2,037	6777,015	0,9901
0,3	11,00	78,333	-4,298	5605,050	0,9972
0,5	9,50	185,833	-2,094	4840,725	0,9990
0,7	9,00	261,666	-1,618	4585,950	0,9959
0,9	9,50	302,500	-1,483	4840,725	0,9917

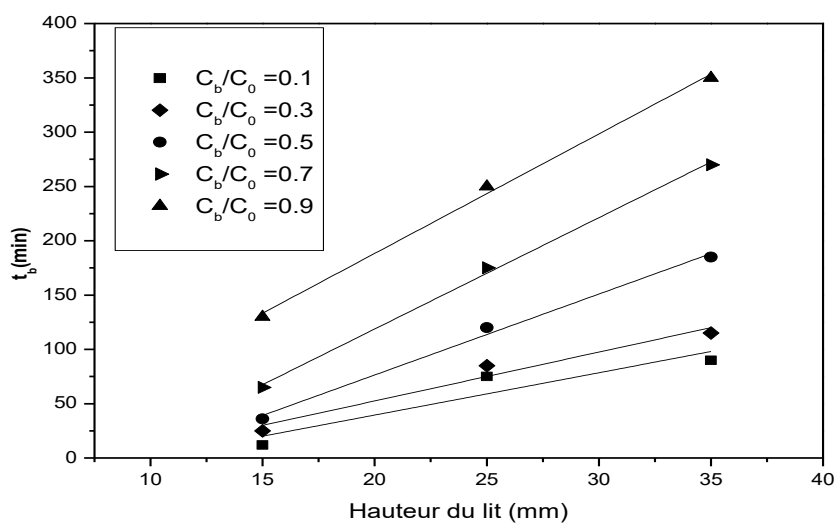


($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ et $D = 4 \text{ mL L}^{-1}$).

Figure 78 : Régression linéaire du modèle BDST à différents points de percée étudiés pour l'adsorption de la FB sur CGA.

Tableau 38 : Constantes calculées du modèle BDST pour l'adsorption de JB sur CGA.

$\frac{C_b}{C_0}$	a (min cm ⁻¹)	b (min)	K_{AB} X 10³ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N'₀ (mg L ⁻¹)	R²
0,1	3,9	-38,5	5,70	1987,24	0,9422
0,3	4,5	-37,5	8,97	2292,97	0,9819
0,5	7,4	-72,5	5,36	3770,67	0,9973
0,7	10,2	-86,2	4,90	5197,41	0,9991
0,9	11,0	-31,6	14,17	5605,05	0,9986



($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ et $D = 4 \text{ mL L}^{-1}$).

Figure 79 : Régression linéaire du modèle BDST à différents points de percée étudiés pour l'adsorption de JB sur CGA.

IV. 4. 4. Comparaison des résultats d'adsorption de FB et JB sur CGA avec la littérature

Il est important de comparer les résultats obtenus avec la littérature ; Le tableau 39 présente un bref résumé du taux d'efficacité, rendement et conditions opératoires utilisées dans un support de coquille de grain d'arachide pour l'élimination de différents polluants en mode continue par rapport à la Fuchsine Basique et le Jaune Brillant utilisés dans cette étude.

Certaines études dans la littérature ont montré un taux d'élimination élevé, comme indiqué dans le tableau 39. Cependant, ces travaux rapportés sont souvent soumis à un traitement chimique ou thermique (durée plus longue et réactions chimiques complexes pendant la synthèse qui affectent généralement la pureté des produits finaux), soit le procédé d'élimination utilisé est assez compliqué (coûteux, difficile à monter, etc.)

En tenant compte de la géométrie et la taille des deux colorants FB et JB, (1,15x1,01x0,56 nm) [322] et (2,45x1,09x0,36 nm) [323] respectivement, nous constatant que la taille de la FB est inférieur à celle du JB, de ce fait la pénétration de la FB est meilleur. Aussi si en prend en considération le poids des deux colorants FB (338 g mol⁻¹) et JB (625 g mol⁻¹) [322], nous remarquons que la molécule du JB est assez lourde, ce qui conduit à un temps d'acheminement assez rapide du colorant à travers le biosorbant, ce temps est jugé insuffisant pour le transfert de masse entre le soluté et le biosorbant; de ce fait la capacité d'adsorption de la FB est meilleur que celle du JB sur la coquille de grain d'arachide.

Tableau 39 : Comparaison des résultats d'adsorption de FB et JB sur CGA avec la bibliographie.

ADSORBANTS	Adsorbats	pH	Hauteur (Cm)	Masse (g)	C (mg L ⁻¹)	D (ml min ⁻¹)	t _B (min)	R (%)	Q (mg g ⁻¹)	Références
Coquilles d'arachide basées sur charbon activée magnétiquement	Cr(VI)	3	/	/	10	3	40H	/	131,07	[324]
Coquille de grains d'arachides modifiée avec polyethyleneamine	Cr(VI)	2	3	/	50	9	45	/	35,7	[325]
Coquille de grains d'arachides	Cr(VI)	2	7	/	15	22	/	/	23,57	[326]
Coquille de grains d'arachides	ciprofloxacine	6	4	4	80	5	/	64,5	5,59	[327]
Coque d'arachide modifiée par chloration amino-terminée	Jaune soleil	3	/	0.1	300	0,1	/	98,7	/	[328]
Coquille de grains d'arachides	CuII	5,8	7	/	15	20	/	/	30,59	[329]
adsorbant dérivé de la coque d'arachide préparé par reflux d'acide sulfurique	Blue de méthylene	7	14	2 +105 sable de thé	20	6	80H	100	/	[330]
Coquille de grains d'arachides	Fuschine basique	6	2,5	0,6	5	4	365	74,9	21,29	Présent travail
Coquille de grains d'arachides	Jaune brillant	2	2,5	0,6	5	4	105	57,2	6,77	Présent travail

IV. 5. Conclusion

Les résultats de la caractérisation ont démontré que les déchets de coquilles de grains d'arachides peuvent être utilisés comme adsorbant alternatif pour l'élimination de FB et du JB de l'eau. La FB avait des performances d'adsorption meilleures que celle du JB cela a été justifié par la différence de la taille et le poids des deux colorants.

La régénération du biomatériau a été réalisée avec de l'eau distillée et a montré une performance meilleure dans l'élimination de la solution du JB (six cycles d'adsorption-désorption) que dans l'élimination de la FB (deux cycles d'adsorption-désorption), ce qui permet un gain économique beaucoup plus important en régénérant le JB.

Les quatre modèles appliqués, Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams et Wolborska ont été jugés appropriés pour décrire le comportement dynamique de l'adsorption de la FB et du JB sur CGA. Le modèle de BDST a été adéquat pour décrire l'adsorption du JB sur CGA alors qu'il présentait des limites d'applications dans l'adsorption de la FB.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Afin d'aboutir à un environnement plus sain, le principal objectif de cette thèse est de démontrer l'intérêt de la valorisation des bio-adsorbants abondants dans la nature, dans le traitement des effluents liquides. Pour atteindre notre objectif, nous avons focalisé notre étude sur le comportement la membrane des coquilles d'œuf, les coquilles de grain d'arachide et les coquilles de grain de tournesol comme bio-adsorbants innovants et économiques.

L'efficacité chimique de la bio-adsorption et des bio-adsorbants a été prouvée au sein du laboratoire sur des solutions synthétiques, en utilisant des colonnes à lit fixe pour obtenir des modèles de conception qui seraient applicables aux systèmes commerciaux à grande échelle.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés en premier lieu à la caractérisation par des méthodes physico-chimiques pour suivre leur évolution texturale et structurale. Nous avons ensuite mise en évidence plusieurs variables opératoires importants influençant la capacité de sorption tels que le débit, la hauteur du lit, le pH, la concentration initiale etc. Nous avons également discuté et modélisé les cinétiques de sorption des adsorbats étudiés par différentes équations permettant de calculer les vitesses de sorption et les capacités d'adsorption.

L'adsorption du chrome hexavalent a été testée et comparée sur deux bio-adsorbants : la membrane de coquille d'œuf comme adsorbant amorphe, protéinique et de structure fibreuse interlacée, et la coquille de grain de tournesol comme adsorbant amorphe, lignocellulosique et poreux. la MCO avait des performances d'adsorption meilleures que la CGT avec un rendement égale à 88,10% et une capacité d'adsorption de 41,49 mg g⁻¹.

Sur le bio-adsorbant coquille de grain d'arachide, considéré comme adsorbant semi-amorphe, lignocellulosique et poreux selon les tests de caractérisation, deux polluants ont été testés : le colorant cationique Fuchsine Basique et le colorant anionique Jaune Brillant. Les déchets CGA peuvent être utilisés comme adsorbant alternatif pour l'élimination de FB et du JB de l'eau. La FB avait des performances d'adsorption meilleures que celle du JB avec un rendement égale à 74,97% et une capacité de 21,29 mg g⁻¹.

La régénération avec l'eau distillée, a montré une bonne performance dans l'élimination des adsorbats étudiés avec la MCO et la CGT qui présentaient neufs cycles d'adsorption-désorption, et la CGA qui présentait six cycles d'adsorption-désorption du JB, alors que la CGA ne prouvait être régénéré que deux fois en adsorbant de la FB.

Cinq modèles mathématiques ont été utilisés pour décrire le système à lit fixe.

Le modèle de Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams et Wolborska ont été jugés appropriés pour décrire le comportement dynamique de l'adsorption de la FB et du JB sur CGA et du Cr(VI) sur MCO. Les mêmes modèles ont été appliqués avec les résultats obtenus en adsorbant le Cr(VI) sur CGT, ces modèles ont donné de bonnes approximations du comportement expérimental, à l'exception de celui de Bohart-Adams et de Wolborska.

Le modèle de BDST a été adéquat pour décrire l'adsorption du Cr(VI) sur CGT et le JB sur CGA, alors qu'il présentait des limites d'applications dans l'adsorption du Cr(VI) sur la MCO et la FB sur CGA.

Cette étude détaillée a démontré que l'ensemble de bio-adsorbants étudiés brutes, pouvait être une alternative viable qui pourrait présenter un potentiel futur pour l'élimination d'avantage de contaminants. Une perspective intéressante serait de s'intéresser à l'activation de ces bio-adsorbants et au couplage du procédé d'adsorption avec d'autres méthodes de traitement tels que l'oxydation avancée, l'électrocoagulation etc., afin d'améliorer leur efficacité d'adsorption en vue de les appliquer dans le traitement des eaux usées.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.K. Sharma, R. Sanghi, A. Mudhoo, Green practices to save our precious water resource, in: *Adv. Water Treat. Pollut. Prev.*, 2012: pp. 1–36. doi:10.1007/978-94-007-4204-8_1.
- [2] R. Vinu, G. Madras, Kinetics of sonophotocatalytic degradation of anionic dyes with nano-TiO₂, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 473–479. doi:10.1021/es8025648.
- [3] P.K. Tyagi, Study of Potentiality of Coal Fly ash for the Removal of Cr (VI) from Industrial Wastewater : Equilibrium and Kinetic Studies, *Int. J. Eng. Technol. Sci. Res.* 4 (2017) 836–843.
- [4] M. Costa, C.B. Klein, Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans, *Crit. Rev. Toxicol.* 3 (2006) 155–163. doi:10.1080/10408440500534032.
- [5] M.H. Dehghani, M.M. Taher, A.K. Bajpai, B. Heibati, I. Tyagi, M. Asif, S. Agarwal, V.K. Gupta, Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* (2015). doi:10.1016/j.cej.2015.04.151.
- [6] S. Candra, W. Sakti, Y. Narita, T. Sasaki, S. Tanaka, *Journal of Environmental Chemical Engineering* A novel pyridinium functionalized magnetic chitosan with pH-independent and rapid adsorption kinetics for magnetic separation of Cr (VI), *Biochem. Pharmacol.* (2015). doi:10.1016/j.jece.2015.05.004.
- [7] J.B. Dima, M. Ferrari, N. Zaritzky, Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns Adsorption: Hexavalent Chromium onto Chitosan Flakes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 15378–15386. doi:10.1021/acs.iecr.0c02004.
- [8] K.Z. Setshedi, M. Bhaumik, M.S. Onyango, A. Maity, Breakthrough studies for Cr(VI) sorption from aqueous solution using exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2208–2216. doi:10.1016/j.jiec.2013.09.052.
- [9] D. Chauhan, N. Sankararamkrishnan, Modeling and evaluation on removal of hexavalent chromium from aqueous systems using fixed bed column, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 55–62. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.08.120.
- [10] J. Ali, L. Wang, H. Waseem, R. Djellabi, N.A. Oladoja, G. Pan, FeS@rGO nanocomposites as electrocatalysts for enhanced chromium removal and clean energy generation by microbial fuel cell, *Chem. Eng. J.* (2019) 123335.

doi:10.1016/j.cej.2019.123335.

- [11] A. Saeedi-jurkuyeh, A.J. Jafari, R. Rezaei, A. Esrafil, A novel synthetic thin-film nanocomposite forward osmosis membrane modified by graphene oxide and polyethylene glycol for heavy metals removal from aqueous solutions, *React. Funct. Polym.* 146 (2019) 104397. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104397.
- [12] T. Shahnaz, S.M.M. Fazil, V.C. Padmanaban, S. Narayanasamy, Surface modification of nanocellulose using polypyrrole for the adsorptive removal of Congo red dye and chromium in binary mixture Tasrin, *Int. J. Biol. Macromol.* 151 (2020) 322–332. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.02.181.
- [13] Y. Cao, W. Xiao, G. Shen, G. Ji, Y. Zhang, C. Gao, L. Han, Carbonization and ball milling on the enhancement of Pb(II) adsorption by wheat straw: Competitive effects of ion exchange and precipitation, *Bioresour. Technol.* 273 (2019) 70–76. doi:10.1016/j.biortech.2018.10.065.
- [14] J. Xia, X. Lei, Y. Lu, S. Liu, X. Luo, Coagulation mechanism of cellulose/metal Nanohybrids through a simple One-Step process and their interaction with Cr (VI), *Int. J. Biol. Macromol.* 142 (2019) 404–411. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.09.112.
- [15] R. Li, D. Hu, K. Hu, H. Deng, M. Zhang, A. Wang, R. Qiu, K. Yan, Coupling adsorption-photocatalytic reduction of Cr (VI) by metal-free N-doped carbon, *Sci. Total Environ.* 704 (2019) 135284. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135284.
- [16] C. Djelloul, O. Hamdaoui, Removal of cationic dye from aqueous solution using melon peel as nonconventional low-cost sorbent, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 7701–7710. doi:10.1080/19443994.2013.833555.
- [17] A. Bhatnagar, V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Coconut-based biosorbents for water treatment-A review of the recent literature, *Adv. Colloid Interface Sci.* 160 (2010) 1–15. doi:10.1016/j.cis.2010.06.011.
- [18] I.V. M.Macoveanu, D.Suteu, Ligno-cellulosic materials for wastewater treatment, *Environ. Eng. Manag. J.* 5 (2006) 119–134.
- [19] D. Suteu, C. Zaharia, Sawdust as Biosorbent for Removal of Dyes from Wastewaters . Kinetic and Thermodynamic Study, *Chem. Bull. “POLITECHNICA” Univ.* 56 (2011) 85–88.
- [20] A. Bhatnagar, A.K. Jain, A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 49–55. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.076.

- [21] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061–1085. doi:10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- [22] R.L. Singh, P.K. Singh, R.P. Singh, Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes - A review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 104 (2015) 21–31. doi:10.1016/j.ibiod.2015.04.027.
- [23] L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han, Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud, *Desalin. Water Treat.* 47 (2012) 31–41. doi:10.1080/19443994.2012.696412.
- [24] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review, *Sci. Total Environ.* (2020) 137222. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137222.
- [25] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *J. Water Sci.* 24 (2011) 209. doi:10.7202/1006453ar.
- [26] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels, Université de Marne la Vallée, 2008.
- [27] N. Koprivanac, H. Kusic, Hazardous organic pollutants in colored wastewaters, Nova Science, 2009.
- [28] A.R. Lang, Dyes and pigments new research, 2009.
- [29] L'industrie textile: Prévention de la pollution dans la région méditerranéenne, centre d'Activités Régionales pour la production Propre(CAR/PP), 2002.
- [30] J.L. Vignes., Données industrielles économiques géographiques sur des produits inorganiques et métaux, 5th ed., SESDIC, Cachan, Paris, 1993.
- [31] F. Edeline., Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565, 5th ed., CEDEDOC, Liège, 1993.
- [32] J.H. Block, J.M. Beale, Organic medicinal a pharmaceutical chemistry; Lippincott Williams and Wilkins, 2004.
- [33] A. BENAÏSSA, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse, Université Mentouri Constantine, 2011.
- [34] S. Zen, Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est- Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie, Thèse, Université 8 mai 1945, Guelma, 2016.

- [35] M. Capon, V. Courilleu, C. Valtte, *Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique.*, Nantes, 1999.
- [36] K. Hunguer, *Industrial dyes, Chemistry, Properties, Application*, 2003.
- [37] M. Crépy, *dermatoses professionnelles aux colorants*, Doc. Pour Le Médecin Du Trav. (2004). doi:10.1128/JCM.03251-15.Editor.
- [38] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 140 (2001) 87–92. doi:10.1016/S1010-6030(01)00391-4.
- [39] P. Cazeneuve, *Répertoire Analytique Des Matières Colorantes Artificielles.*, 1893.
- [40] N. Ripoché, *Triphenylmethyl- Based Multitopic Two-Photon Absorbers : Synthesis and Characterization*, Université Rennes 1, 2015.
- [41] W. Lemlikchi, *Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-precipitation*. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2012.
- [42] H. Bouguerria, *Synthèse et structure de complexes de métaux de transition à ligands azoïques tinctoriaux*, Thèse de Doctorat, Université de Constantine1, 2014.
- [43] S. Hamri, *Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques* Soutenue, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Telemcen, 2013.
- [44] R. Abdelbaki, *Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosant et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du Marc de café*, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [45] R. Perrin, J.-P. Scharff, *Chimie industrielle 1 MASSON, PARIS.*, (1993).
- [46] K. Winnacker, L. Küchler, *Traité de chimie appliquée - Chimie organique - 2ème partie*, EYROLLES, n.d.
- [47] H.L. Needles, *Textile Fibers, Dyes, Finishes and Processes. A Concise Guide.*, in: *Text. Fibers, Dye. Finish. Processes A Concise Guid.*, 1986: p. 80.
- [48] J.J. Donzé, *Colorants textiles; Techniques de l'Ingénieur*, *Encycl. Toxicol.* (2005) 105.
- [49] J.N. Chakraborty, *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles.*, Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., New Delhi, 2010. doi:10.1533/9780857092823.
- [50] E. Errais, *Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. Thèse de Doctorat, Université El Manar, Tunis, 2011.
- [51] V.K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, J. Mittal, *Adsorption of basic fuchsin using waste*

- materials-bottom ash and deoiled soya-as adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 30–39. doi:10.1016/j.jcis.2007.09.091.
- [52] R.W. Sabnis, *Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications*, 2010. doi:10.1002/9780470586242.
- [53] L. Le févre, *Traité des matières colorantes organiques artificielles de leur préparation industrielle et de leurs applications*, 1896.
- [54] E. De Robertis, J. De Robertis, *Biologie cellulaire et moléculaire*, 1983.
- [55] R. Coujard, J. Poirier, J. Racadot, *Précis d'histoire humaine*, 1980.
- [56] J.L. Burgot, *Chimie analytique et équilibres ioniques*, 3ème édit, 2011.
- [57] L. Van Der Schueren, K. de Clerck, The Use of pH-indicator Dyes for pH-sensitive Textile Materials, *Text. Res. J.* 80 (2010) 590–603. doi:10.1177/0040517509346443.
- [58] S. Garcia-segura, A. El-ghenemy, F. Centellas, R.M. Rodríguez, C. Arias, J.A. Garrido, P.L. Cabot, E. Brillas, Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton, *J. Electroanal. Chem.* 681 (2012) 36–43. doi:10.1016/j.jelechem.2012.06.002.
- [59] N. Sobana, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, Materials Science in Semiconductor Processing Synergism and effect of operational parameters on solar photocatalytic degradation of an azo dye (Direct Yellow 4) using activated carbon-loaded zinc oxide, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1046–1051. doi:10.1016/j.mssp.2013.01.002.
- [60] R. Pourfaraj, S.J. Fatemi, S.Y. Kazemi, P. Biparva, Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow, *J. Colloid Interface Sci.* 508 (2017) 65–74. doi:10.1016/j.jcis.2017.07.101.
- [61] S. Garcia-Segura, E. Brillas, Advances in solar photoelectro-Fenton: Decolorization and mineralization of the Direct Yellow 4 diazo dye using an autonomous solar pre-pilot plant, *Electrochim. Acta.* 140 (2014) 384–395. doi:10.1016/j.electacta.2014.04.009.
- [62] K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 189–196. doi:10.1016/S0273-1223(97)00387-9.
- [63] N. Tekin, M.A. Bayrak, E. Can, Adsorption of Brilliant Yellow onto Sepiolite: Evaluation of Thermodynamics and Kinetics and the Application of Nonlinear Isotherm Models, *J. Dispers. Sci. Technol.* 37 (2016) 1783–1792. doi:10.1080/01932691.2016.1140583.

- [64] Y. Egawa, R. Hayashida, J.I. Anzai, Multilayered assemblies composed of brilliant yellow and poly(allylamine) for an optical pH sensor, *Anal. Sci.* 22 (2006) 1117–1119. doi:10.2116/analsci.22.1117.
- [65] M. Taras, Photometric Determination of Magnesium in Water with Brilliant Yellow, *Anal. Chem.* 20 (1948) 1156–1158. doi:10.1021/ac60024a008.
- [66] M. Mascini, Enzyme-based optical-fibre biosensors, *Sensors Actuators B. Chem.* 29 (1995) 121–125. doi:10.1016/0925-4005(95)01672-4.
- [67] D. Bingol, N. Tekin, M. Alkan, Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 315–321. doi:10.1016/j.clay.2010.08.015.
- [68] G. Kaushik, M. Gopal, I.S. Thakur, Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage bioreactor, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4296–4305. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.046.
- [69] S.. Manahan, *Environmental chemistry*, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, 1994.
- [70] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere.* 15 (1986) 479–491. doi:10.1016/0045-6535(86)90542-4.
- [71] H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2004.
- [72] K. Hunger, R. Jung, On the Toxicology and Ecology of Organic Colorants, *Chim. Int. J. Chem.* 45 (1991) 297–300.
- [73] C.J. Mills, R.J. Bull, K.P. Kantor, Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration dans l'eau potable: rapport d'atelier–Santé Canada, 1998.
- [74] Santé Canada., *Sous-produits de désinfection (SPCD)*, texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, (1999).
- [75] Décret n° 06-141 du 20 Rabie Elaouel 1427 correspondant au 19 Avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets industriels., n.d.
- [76] K. Bouaziz, *Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique*, UNIVERSITÉ TOULOUSE III-PAUL SABATIER, 2014.
- [77] L. Domange., *Précis de chimie générale et de chimie minérale tome 2*, 2nd ed., Masson, Paris, 1964.
- [78] C.C. P.Duverneuil, B.Fenouillet, *Récupération des métaux lourds dans les déchets et*

- boues issues des traitements des effluents, Lavoisier, Paris-Londres, 1997.
- [79] J.H. Duffus, "heavy metals" - A meaningless term? (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 793–807. doi:10.1351/pac200274050793.
- [80] S. Traore, Mise au point d'une méthode d'analyse de trois métaux lourds dans le sel de consommation : le cadmium , le cuivre et le plomb, Faculté de Médecine de pharmacie et d'odontostomatologie(FMPOS) de Bamako, 2007.
- [81] L. Ebdon, Trace Element Speciation for Environment, Food and Health, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [82] J.A.J. Jacques Guertin, Chromium (VI) handbook, CRC Press, Boca Raton, 2004.
- [83] F. Meziane, Etude de microrésonateurs optiques polymères en anneaux en vue de leur intégration sur une plateforme de microfluidique digitale : application à la détection d'ions métalliques de Cr (VI) dans l'eau, UNIVERSITÉ DE BORDEAUX, 2016.
- [84] M. Owlad, M.K. Aroua, W.A.W. Daud, S. Baroutian, Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review, *Water. Air. Soil Pollut.* 200 (2009) 59–77. doi:10.1007/s11270-008-9893-7.
- [85] J.-C. Amiard, Les risques chimiques environnementaux: Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes., 1st ed., Lavoisier, Paris, 2011.
- [86] J. Kotaś, Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 263–283. doi:10.1016/S0269-7491(99)00168-2.
- [87] J.F. Chiffoleau, D. Cossa, D. Auger, I. Truquet, Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime, *Mar. Chem.* 47 (1994) 145–158. doi:10.1016/0304-4203(94)90105-8.
- [88] S.E. Fendorf, Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma.* 67 (1995) 55–71. doi:10.1016/0016-7061(94)00062-F.
- [89] K. Assia, Élimination du chrome du minerai de phosphate par lixiviation chimique: Étude du système binaire Cr(III)/acide carboxylique, Badji Mokhtar Annaba University, 2016.
- [90] B.R. James, R.J. Bartlett, Behavior of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms, *J. Environ. Qual.* 12 (1983) 177–181. doi:10.2134/jeq1983.00472425001200020005x.
- [91] M.M. Hoffmann, J.G. Darab, J.L. Fulton, An infrared and X-ray absorption study of the structure and equilibrium of chromate, bichromate, and dichromate in high-temperature aqueous solutions, *J. Phys. Chem. A.* 105 (2001) 6876–6885.

doi:10.1021/jp0104740.

- [92] J.O.R. Algérienne., Décret exécutif N°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels., 23 (2006).
- [93] A. Pichard, M. Bisson, R. Diderich, N. Houeix, Chrome et ses dérivés, INERIS Fiche Données Toxicol. Environnementales Des Subst. Chim. (2005) 1–80. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Chrome+et+ses+d?riv?s#0>.
- [94] B.J. Alloway, Heavy metals in soils., 2nd ed., Blackis Academic and Professional, London, 1995.
- [95] F.C. Richard, A.C.M. Bourg, Aqueous geochemistry of chromium: A review, Water Res. 25 (1991) 807–816. doi:10.1016/0043-1354(91)90160-R.
- [96] C.D. Palmer, P.R. Wittbrodt, Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites, Environ. Health Perspect. 92 (1991) 25–40. doi:10.1289/ehp.919225.
- [97] MILACIC RADMILA; JANEZ STUPAR., Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge amended soils, Environ. Sci. Technol. Sci. Technol. 29 (1995) 506–514.
- [98] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Chemistry and spectroscopy of chromium in zeolites, Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994) 965–972. doi:10.1016/S0167-2991(08)63630-7.
- [99] M.E. Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger, Biodegradation of Chromate-Contaminated Groundwater by Reduction and Precipitation in Surface Soils, J. Environ. Qual. 23 (1994) 1141–1150. doi:10.2134/jeq1994.00472425002300060003x.
- [100] J.V. Robert W. Puls, Donald A. Clark, Cynthia J. Paul, Transport and Transformation of Hexavalent Chromium Through Soils and into Ground Water, J. Soil Contam. 3 (1994) 203–224. doi:10.1080/15320389409383463.
- [101] R. Saha, R. Nandi, B. Saha, Sources and toxicity of hexavalent chromium, J. Coord. Chem. 64 (2011) 1782–1806. doi:10.1080/00958972.2011.583646.
- [102] E. Otabbong, Chemistry of Cr in some Swedish soils. 6. Native P transformation and changes in Ph and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate, Commun. Soil Sci. Plant Anal. 21 (1990) 687–703.

doi:10.1080/00103629009368263.

- [103] S. De Flora, K.E. Wetterhahn, Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity, *Life Chem. Reports*. (1989).
- [104] T. Norseth, The carcinogenicity of chromium, *Environ. Health Perspect.* 40 (1981) 121–130.
- [105] G.E. Schubert, E. Sinner, G. Otten, Resistenz des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach Folsäureinjektion, *Virchows Arch. Abteilung A Pathol. Anat.* 353 (1971) 207–220. doi:10.1007/BF00545730.
- [106] T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 124 (2005) 192–199. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.003.
- [107] A. Léonard, R.R. Lauwerys, Carcinogenicity and mutagenicity of chromium, *Mutat. Res. - Rev. Genet. Toxicol.* 76 (1980) 227–239. doi:10.1016/0165-1110(80)90018-4.
- [108] K. Mohanty, M. Jha, B.C. Meikap, M.N. Biswas, Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 3049–3059. doi:10.1016/j.ces.2004.12.049.
- [109] J.O.R. Algérienne., Décret exécutif N° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine., 13 (2014).
- [110] J.-P. Rufener, Contribution à l'étude des rhodamines, Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich, 1933. doi:https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090944.
- [111] P.B. Salunkhe, P.K. Dhakephalkar, K.M. Paknikar, Bioremediation of hexavalent chromium in soil microcosms, *Biotechnol. Lett.* 20 (1998) 749–751. doi:10.1023/A:1005338820430.
- [112] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–255. doi:10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [113] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, Reverse Osmosis and Nanofiltration, *Water Treatment Membrane Processes*. American Water Works Association, McGraw Hill, New York, USA., (1996) 183–195.
- [114] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environ. Sci. Technol.* 37

- (2003) 3733–3738. doi:10.1021/es0201754.
- [115] E. Koller., Génie chimique, 2nd ed., DUNOD, Paris, 2005.
- [116] T. Kurbus, M.Y. Slokar, The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II, *Dye. Pigment.* 54 (2002) 67–78.
- [117] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 275–293. doi:10.1016/S0304-3894(03)00002-5.
- [118] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions, *Dye. Pigment.* 36 (1998) 313–322. doi:10.1016/S0143-7208(97)00030-2.
- [119] F. Zidane, A. Rhazzar, J. Blais, K. Ayoubi, J. Bensaid, S.E.L. Basri, N. Kaba, Q. Fakhreddine, B. Lekhlif, Contribution à la dépollution des eaux usées de textile par électrocoagulation et par adsorption sur des composés à base de fer et d' aluminium, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 5 (2011) 1727–1745.
- [120] T. Ölmez, The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1371–1378. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.017.
- [121] N. Kannan, G. Karthikeyan, N. Tamilselvan, Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1803–1809. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.048.
- [122] U. Habiba, A.M. Afifi, A. Salleh, B.C. Ang, Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr(6+), Fe(3+) and Ni²⁺, *J. Hazard. Mater.* 322 (2017) 182–194. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.06.028.
- [123] N. Barka, A. Nounah, A. Assabbane, Y.A. Ichou, Evaluation Du Pouvoir Adsorbant Du Phosphate Naturel Dans Le Traitement Des Rejets Textiles : Comparaison Avec Le Charbon Actif, *COVAPHOS II Vol. 4* (2006).
- [124] S. Banerjee, M.C. Chattopadhyaya, Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1629–S1638. doi:10.1016/j.arabjc.2013.06.005.
- [125] J. Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation, Edition Te, 2001.
- [126] L.S. Oliveira, A.S. Franca, T.M. Alves, S.D.F. Rocha, Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *J. Hazard.*

- Mater. 155 (2008) 507–512. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.093.
- [127] K.R.N. Ahou Florentine Kokora, Leonce David Kouadio, Donafologo Baba Soro, Dembele Ardjouma, K.S. Traore, Élimination d'un colorant textile sur des adsorbants issus de déchet agricoles, *Rev. Ivoir. Sci. Technol.* 31 (2018) 39–54.
- [128] M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, N.S. Tabrizi, Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 371–376. doi:10.1016/j.jcis.2005.03.020.
- [129] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review, *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971. doi:10.1016/j.envint.2004.02.001.
- [130] J.F. Fiset, J.F. Blais, R. Ben Cheikh, R.D. Tyagi, Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois, *Rev. Des Sci. l'eau.* 13 (2000) 325. doi:10.7202/705397ar.
- [131] M. Nič, IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997), IUPAC Compend. Chem. Terminol. Gold B. 2 (1997) 1997–1997. doi:10.1351/goldbook.F02510.
- [132] G. Crini, Wastewater Treatment by Sorption. In: *Sorption Processes and Pollution*, Ed.: Press (2010) chapitre 2, 39-73.
- [133] R.J. Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Analyses de surface et de matériaux., Techniques de l'ingénieur*, 2003.
- [134] B. Sansey, Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental, Besançon, 2011.
- [135] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications*, 2014. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [136] M. Stéphanie, *Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail (institut national de recherche et de sécurité inrs)*, 2015.
- [137] M. Boulhout, *Etude de l'adsorption de composés organiques sur des matériaux poreux de type Metal Organic Framework (MOF)*, Université Aix-Marseille, 2012.
- [138] J. Choi, B. Pant, C. Lee, M. Park, S.J. Park, H.Y. Kim, Preparation and characterization of eggshell membrane/PVA hydrogel via electron beam irradiation technique, *Ind. Eng. Chem.* 47 (2017) 41–45.
- [139] N. Boualla, Étude expérimentale sur l' élimination des nitrates par adsorption sur des

- argiles activées et non activées de la sebkha d ' Oran Résumé, *Afrique Sci. Rev. Int. Des Sci. Technol.* 07 (2011) 56–73.
- [140] A. Dąbrowski, Adsorption - From theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93 (2001) 135–224. doi:10.1016/S0001-8686(00)00082-8.
- [141] M.F. Sun L., Adsorption- Aspects théoriques, *Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines.*, Techniques de l'ingénieur, 2003.
- [142] Z. Zulfadhly, M.D. Mashitah, S. Bhatia, Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*, *Environ. Pollut.* 112 (2001) 463–470. doi:10.1016/S0269-7491(00)00136-6.
- [143] G. Crini, P.-M. Badot, Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters., *Press. Univ. Fr. Besançon.* (2010) 493.
- [144] S. Sadaf, H.N. Bhatti, Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 541–553. doi:10.1016/j.jtice.2013.05.004.
- [145] F. Edeline, *L'épuration physico-chimique de l'eau.* 4^{ème} édition, CEBDOC Tec et Doc. Paris, 1998.
- [146] R. Chakravarty, G. Prasad, D.C. Raupainwar, Views 6 CrossRef citations 0 Altmetric Original Articles Static Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions by Hematite, *Environ. Technol.* 19–1998 (n.d.) 315–322.
- [147] D. Savova, N. Petrov, M.F. Yardim, E. Ekinci, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova, The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 1897–1903. doi:10.1016/S0008-6223(03)00179-9.
- [148] B.M. Babic, S.K. Milonjic, M.J. Polovina, S. Cupic, B. V Kaludjerovic, Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 1109–1115. doi:10.1016/S0008-6223(01)00256-1.
- [149] W.J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable.* Édition CEBEDOC, 1996.
- [150] L.-M. Sun, F. Meunier, Sun L-M., Meunier F. Adsorption. Aspects théoriques. , *J* 2730, Vol.2, (2016)., *Tech. l'ingénieur.* 2 (2016).
- [151] B. Jean-Claud, *Traitements physico-chimiques de la pollution soluble,* *Tech. l'ingenieur.* 1 (2000).

- [152] S.A. Wasay, S. Barrington, S. Tokunaga, Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: Soil flushing in columns, *Water. Air. Soil Pollut.* 127 (2001) 301–314. doi:10.1023/A:1005251915165.
- [153] S. Tandy, K. Bossart, R. Mueller, J. Ritschel, L. Hauser, R. Schulin, B. Nowack, Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents., *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 937–944. doi:10.1021/es0348750.
- [154] M. Stéphanie, *Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux*, 2015.
- [155] S. Charola, R. Yadav, P. Das, S. Maiti, Fixed-bed adsorption of Reactive Orange 84 dye onto activated carbon prepared from empty cotton flower agro-waste, *Sustain. Environ. Res.* 28 (2018) 298–308. doi:10.1016/j.serj.2018.09.003.
- [156] J. López-Cervantes, D.I. Sánchez-Machado, R.G. Sánchez-Duarte, M.A. Correa-Murrieta, Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent, *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (2018) 215–232. doi:10.1177/0263617416688021.
- [157] H.A. Alalwan, M.N. Abbas, Z.N. Abudi, Environmental technology & innovation adsorption of thallium ion (Tl³⁺) from aqueous solutions by rice husk in a fixed-bed column : Experiment and prediction of breakthrough curves, *Environ. Technol. Innov.* 12 (2018) 1–13. doi:10.1016/j.eti.2018.07.001.
- [158] W. Zhang, L. Dong, H. Yan, H. Li, Z. Jiang, X. Kan, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 429–436. doi:10.1016/j.cej.2011.08.001.
- [159] A.R. Gouran-orimi, B. Mirzayi, Competitive adsorption of nitrate in fixed-bed column packed with bio-inspired polydopamine coated zeolite, *Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 2232–2240. doi:10.1016/j.jece.2018.01.049.
- [160] H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664–1666. doi:10.1021/ja01238a017.
- [161] O. Allahdin, *Elimination (par adsorption sur la brique activée) de polluants métalliques dans les eaux de la République Centrafricaine et les pays en voie de développement . Aspects texturaux , physico-chimiques (électro) cinétiques et thermodynamiques ., Université de l’Ile 1, 2014.*
- [162] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (1984) 509–516. doi:10.1080/15298668491400197.

- [163] G.S. Bohart, E.Q. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523–544. doi:10.1021/ja01448a018.
- [164] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.* 39 (2004) 599–613. doi:10.1016/S0032-9592(03)00132-8.
- [165] A. Wolborska, Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution, *Water Res.* 23 (1989) 85–91. doi:10.1016/0043-1354(89)90066-3.
- [166] G.S. Bohart, E.Q. Adams, Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine. 1, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523–544. doi:10.1021/ja01448a018.
- [167] E.A. El-Sofany, R.E. Hassan, E.H. Borai, Fixed Bed Column Study for Separation of Light Lanthanides by Dowex-50X8, *Environ. Eng. Sci.* 2 (2011) 101–116.
- [168] M. S.El-Geundi, Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, *Water Res.* 25 (1991) 271–273. doi:https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90006-C.
- [169] S. BRUNAUER, P.. EMMETT, E. TELLER, Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 407 (1936) 309–319.
- [170] F. Rouquerol, Textures des solides poreux ou divisés. *Technique de l'ingénieur*, 1982.
- [171] A.E. Ofomaja, Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose, *Biochem. Eng. J.* 40 (2008) 8–18. doi:10.1016/j.bej.2007.11.028.
- [172] B.H. Hameed, M.I. El-khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 237–244. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.017.
- [173] P. Taylor, S.S. Kalaivani, T. Vidhyadevi, A. Murugesan, P. Baskaralingam, C.D. Anuradha, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of Ni (II) ion from an aqueous solution using activated carbon prepared from Theobroma cacao (cocoa) shell, *Desalin. Water Treat.* 54 (2014) 1629–1641. doi:10.1080/19443994.2014.888678.
- [174] AI .Obike; JC. Igwe; CN. Emeruwa;KJ.Ewakwe, Equilibrium and Kinetic Studies of Cu (II), Cd (II), Pb (II) and Fe (II) Solution Using Cocoa (Theobroma cacao) Pod Husk, *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 22 (2018). doi:10.4314/jasem.v22i2.5.
- [175] U.P. Gnonsoro, K.M. Yao, B.L. Yao, A.M. Kouassi, A. Dembélé, Y.U. Kouakou, K. Paul, H. Ouattara, D. Diabaté, Adsorption du benzo (a) pyrène sur du charbon activé à base de coques de coco provenant de Côte d ' Ivoire Benzo (a) pyrene adsorption on activated coal based on coconut shells from Côte d ' Ivoire, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 9

- (2015) 2701–2711. doi:10.4314/ijbcs.v9i5.39.
- [176] T.C. Tan, C.K. Chia, C.K. Teo, Uptake of metal ions by chemically treated human hair, *Water Res.* 19 (1985) 157–162. doi:10.1016/0043-1354(85)90193-9.
- [177] D. Suteu, I. Volf, G. Rusu, Separation des ions métalliques polluantes de l'eau avec des matériaux naturels à base de lignine et de cellulose, *Sci. STUDY Res.* VII (2006) 435–442.
- [178] G. Crini, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, Presses Un, 2007.
- [179] G. Machado, S. Leon, F. Santos, R. Lourega, J. Dullius, M.E. Mollmann, P. Eichler, Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass, *Nat. Resour.* 07 (2016) 115–129. doi:10.4236/nr.2016.73012.
- [180] S.K. Maity, Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part i, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 1427–1445. doi:10.1016/j.rser.2014.11.092.
- [181] M.M. Jaffar, M.A. Nahil, P.T. Williams, Pyrolysis-catalytic hydrogenation of cellulose-hemicellulose-lignin and biomass agricultural wastes for synthetic natural gas production, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 145 (2020) 104753. doi:10.1016/j.jaap.2019.104753.
- [182] Raven P.H., Evert R.F., Eichhorn S.E., *Biology of plants*, 6th editio, Worth Publishers., New York, 1992.
- [183] P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3713–3729. doi:10.1021/ie801542g.
- [184] F. Li, X. Gui, W. Ji, C. Zhou, Effect of calcium dihydrogen phosphate addition on carbon retention and stability of biochars derived from cellulose, hemicellulose, and lignin, *Chemosphere.* 251 (2020) 126335. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126335.
- [185] E. Taiz, L. and Zeiger, *Plant Physiology*, 3rd ed., Inc., Sunderland, MA, USA., 2002.
- [186] F.Z. Arrakhiz, M. Elachaby, R. Bouhfid, S. Vaudreuil, M. Essassi, A. Qaiss, Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment, *Mater. Des.* 35 (2012) 318–322. doi:10.1016/j.matdes.2011.09.023.
- [187] A. Mittal, M. Teotia, R.K. Soni, J. Mittal, Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 376–387. doi:10.1016/j.molliq.2016.08.065.

- [188] M. Baláž, Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science, *Acta Biomater.* 10 (2014) 3827–3843. doi:10.1016/j.actbio.2014.03.020.
- [189] F. Momenbeik, F. Tajmir Riahi, Chemically Modified Eggshell Membrane as an Adsorbent for Solid-Phase Extraction of Morphine Followed by High Performance Liquid Chromatography Analysis, *Anal. Bioanal. Chem. Res.* 1 (2014) 108–116.
- [190] W. Stumm, *Aquatic chemistry*, 3rd edition., Wiley, New York, 1995.
- [191] C. Leon, *Chemistry and physics of carbon*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [192] B. Koumanova, S.J. Allen, Decolourisation of Water / Wastewater Using Adsorption (Review), *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 40 (2005) 175–192.
- [193] W.T. Tsai, J.M. Yang, C.W. Lai, Y.H. Cheng, C.C. Lin, C.W. Yeh, Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 488–493. doi:10.1016/j.biortech.2005.02.050.
- [194] K. Maeda, Y. Sasaki, An experience of hen-egg membrane as a biological dressing, *Burns.* 8 (1982) 313–316. doi:10.1016/0305-4179(82)90029-8.
- [195] S. Park, K.S. Choi, D. Lee, D. Kim, K.T. Lim, K.H. Lee, H. Seonwoo, J. Kim, Eggshell membrane: Review and impact on engineering, *Biosyst. Eng.* 151 (2016) 446–463. doi:10.1016/j.biosystemseng.2016.10.014.
- [196] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature.* 414 (2001) 359–367. doi:10.1109/ICUWB.2008.4653360.
- [197] A. Wang, Y. Bai, H. Gao, S. Wang, Tetracycline-Selective Fluorescent Biosensor Using Anthranilic Acid Immobilized on Glutaraldehyde-Coated Eggshell Membrane, *Anal. Methods.* 7 (2015) 6842–6847. doi:10.1039/x0xx00000x.
- [198] C.L. Wang, J.Y. Liao, S.H. Chung, A. Manthiram, Carbonized eggshell membranes as a natural and abundant counter electrode for efficient dye-sensitized solar cells, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1401524. doi:10.1002/aenm.201401524.
- [199] K. Suyama, Y. Fukazawa, Y. Umetsu, A new biomaterial, hen egg shell membrane, to eliminate heavy metal ion from their dilute waste solution, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 45–46 (1994) 871–879. doi:10.1007/BF02941856.
- [200] S.-M. Lee, G. Grass, G.-M. Kim, C. Dresbach, L. Zhang, U. Gosele, M. Knex, Low-temperature ZnO atomic layer deposition on biotemplates: flexible photocatalytic ZnO structures from eggshell membranes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3608–3614. doi:10.1039/b905768d.
- [201] C. Peyronnet, F. Pressenda, A. Quinsac, P. Carré, Impact du décorticage du tournesol

- sur la valeur nutritionnelle et l'intérêt économique des tourteaux en fabrication d'aliments composés, *OCL - Ol. Corps Gras Lipides*. 19 (2012) 341–346. doi:10.1684/ocl.2012.0486.
- [202] N. Surayah Osman, N. Sapawe, M. Adhwa'Uthaqif Sapuan, M. Farhan Mohd Fozi, M. Haikal Iskandar Fakhru Azman, A. Harith Zafrul Fazry, M. Zafri Haiqal Zainudin, M. Farhan Hanafi, Sunflower shell waste as an alternative animal feed, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 21905–21910. doi:10.1016/j.matpr.2018.07.049.
- [203] C. Menzel, C. González-Martínez, A. Chiralt, F. Vilaplana, Antioxidant starch films containing sunflower hull extracts, *Carbohydr. Polym.* 214 (2019) 142–151. doi:10.1016/j.carbpol.2019.03.022.
- [204] V.B. Il'in, G.B. Narochnyi, A.F. Zubenko, A.A. Savost'yanov, R.E. Yakovenko, Production of Motor-Fuel Hydrocarbon Fractions from Sunflower Husk Biomass, *Solid Fuel Chem.* 55 (2021) 54–61. doi:10.3103/S0361521921010043.
- [205] M.A. Perea-Moreno, F. Manzano-Agugliaro, A.J. Perea-Moreno, Sustainable energy based on sunflower seed husk boiler for residential buildings, *Sustain.* 10 (2018). doi:10.3390/su10103407.
- [206] R.I. Urrutia, C. Yeguerman, E. Jesser, V.S. Gutierrez, M.A. Volpe, J.O. Werdin González, Sunflower seed hulls waste as a novel source of insecticidal product: Pyrolysis bio-oil bioactivity on insect pests of stored grains and products, *J. Clean. Prod.* 287 (2021). doi:10.1016/j.jclepro.2020.125000.
- [207] N. Quaranta, M. Unsen, H. López, C. Giansiracusa, J.A. Roether, A.R. Boccaccini, Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products, *Ceram. Int.* 37 (2011) 377–385. doi:10.1016/j.ceramint.2010.09.015.
- [208] H. Hassannejad, A. Nouri, Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *J. Mol. Liq.* 254 (2018) 377–382. doi:10.1016/j.molliq.2018.01.142.
- [209] S. Stanković, T. Šoštarić, M. Bugarčić, A. Jančićević, K. Pantović-Spajić, Z. Lopičić, adsorption of Cu (II) ions from synthetic solution by sunflower seed husks, *Acta Period. Technol.* 50 (2019) 268–277. doi:10.2298/APT1950268S.
- [210] S.N. Jain, Z. Shaikh, V.S. Mane, S. Vishnoi, V.N. Mawal, O.R. Patel, P.S. Bhandari, M.S. Gaikwad, Nonlinear regression approach for acid dye remediation using activated adsorbent: Kinetic, isotherm, thermodynamic and reusability studies, *Microchem. J.* 148 (2019) 605–615. doi:10.1016/j.microc.2019.05.024.

- [211] A. Kumar, A. Agrawal, A review paper: Emerging conversions of food-agro waste into building & construction material, Proc. Int. Conf. Archit. Sci. Assoc. 2019-Novem (2019) 343–352.
- [212] W. Meng, J. Shi, X. Zhang, H. Lian, Q. Wang, Y. Peng, Effects of peanut shell and skin extracts on the antioxidant ability, physical and structure properties of starch-chitosan active packaging films, Int. J. Biol. Macromol. 152 (2020) 137–146. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.02.235.
- [213] M. Troiano, C. Santulli, G. Roselli, G. Di Girolami, P. Cinaglia, A. Gkrilla, DIY bioplastics from peanut hulls waste in a starch-milk based matrix, FME Trans. 46 (2018) 503–512. doi:10.5937/fmet1804503T.
- [214] A. Diedhiou, L.G. Ndiaye, A. Bensakhria, O. Sock, Thermochemical conversion of cashew nut shells, palm nut shells and peanut shells char with CO₂ and/or steam to aliment a clay brick firing unit, Renew. Energy. 142 (2019) 581–590. doi:10.1016/j.renene.2019.04.129.
- [215] B. Adhikari, S.K. Dhungana, M. Waqas Ali, A. Adhikari, I.D. Kim, D.H. Shin, Antioxidant activities, polyphenol, flavonoid, and amino acid contents in peanut shell, J. Saudi Soc. Agric. Sci. 18 (2019) 437–442. doi:10.1016/j.jssas.2018.02.004.
- [216] Q. Peng, G. Shi, Y. Yang, W. Si, Q. Li, Effect of Modified Peanut Shell on the Removal of Cu(II) in Aqueous Solution, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 621 (2021) 012116. doi:10.1088/1755-1315/621/1/012116.
- [217] R. Shan, Y. Shi, J. Gu, Y. Wang, H. Yuan, Single and competitive adsorption affinity of heavy metals toward peanut shell-derived biochar and its mechanisms in aqueous systems, Chinese J. Chem. Eng. 28 (2020) 1375–1383. doi:10.1016/j.cjche.2020.02.012.
- [218] A. Gulati, J. Malik, Mandeep, R. Kakkar, Peanut shell biotemplate to fabricate porous magnetic Co₃O₄ coral reef and its catalytic properties for p-nitrophenol reduction and oxidative dye degradation, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 604 (2020) 125328. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125328.
- [219] T. Tarawou, E. Young, D. Ere, T. Tarawou, Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution using activated carbon produced from water hyacinth in a fixed – bed column system ., Sch. Acad. J. Biosci. 2 (2014) 607–612.
- [220] R. Han, Y. Wang, X. Zhao, Y. Wang, F. Xie, J. Cheng, M. Tang, Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and

- prediction of breakthrough curves, *Desalination*. 245 (2009) 284–297. doi:10.1016/j.desal.2008.07.013.
- [221] M.E. González-López, A.A. Pérez-Fonseca, M. Arellano, C. Gómez, J.R. Robledo-Ortíz, Fixed-bed adsorption of Cr(VI) onto chitosan supported on highly porous composites, *Environ. Technol. Innov.* 19 (2020) 100824. doi:10.1016/j.eti.2020.100824.
- [222] J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, *L'Analyse de l'eau*, 9e ed., DUNOD, Paris, 2009.
- [223] A. Ouldmoumna, *Etude de la bisorption de certains colorants basiques*, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem, 2013.
- [224] A. Belhaine, *Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux*, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [225] B. Kumar Djamel, S. Kacha, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique, *Rev. Des Sci. l'eau*. 24 (2011) 131–144. doi:10.7202/1006107ar.
- [226] V. Ponnusami, V. Gunasekar, S.N. Srivastava, Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: Multivariate regression analysis, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 119–127. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.066.
- [227] A. Dbik, N. El Messaoudi, A. Lacherai, Valorisation of wood dates stones of a variety of palm tree of Tinghir region (Morocco): Application to eliminate methylene blue, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 2510–2514.
- [228] H. Pekku, I. Uzun, F. Güzel, Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2009–2017. doi:10.1016/j.biortech.2007.03.014.
- [229] G. Kamel, *Adsorption Des Co2 Sur Montmorillonite Et Matériaux Mesoporeux De Type Mcm-48 Modifiés Par Dendrimers*, These Dr. ,L'UNIVERSITÉ D'Oran. (2016).
- [230] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science (developments in clay science)*, (2006) 51–134.
- [231] A. Hadfi, S. Ben Aazza, M. Belattar, S. Mohareb, A. Driouiche, Evaluation of the irrigation water quality in Biougra circle along with highlighting the effectiveness of a scaling inhibitor, *Mediterr. J. Chem.* 7 (2018) 272–285. doi:10.13171/mjc74181121-hadfi aims.
- [232] J.V. Flores-Cano, R. Leyva-Ramos, J. Mendoza-Barron, R.M. Guerrero-Coronado, A. Aragón-Piña, G.J. Labrada-Delgado, Sorption mechanism of Cd(II) from water

- solution onto chicken eggshell, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 682–690. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.153.
- [233] M. Baláž, J. Ficeriová, J. Briančin, Influence of milling on the adsorption ability of eggshell waste, *Chemosphere.* 146 (2016) 458–471. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.12.002.
- [234] M.K. Sah, K. Pramanik, Soluble-eggshell-membrane-protein-modified porous silk fibroin scaffolds with enhanced cell adhesion and proliferation properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014). doi:10.1002/app.40138.
- [235] J. Choi, B. Pant, C. Lee, M. Park, S.J. Park, H.Y. Kim, Preparation and characterization of eggshell membrane/PVA hydrogel via electron beam irradiation technique, *J. Ind. Eng. Chem.* 47 (2017) 41–45. doi:10.1016/j.jiec.2016.11.014.
- [236] A.M.K. and A.I. Ahmad Aziz, Zahid Ali Ghazi, Muhammad Saeed, Mohammad Ilyas, Rashid Ahmade, A Comparative Study for the Removal of Cr (VI) from Synthetic Solution Using Natural Biosorbents, *Rsc.Li/Njc.* (2017) 10799–10807. doi:10.1039/C7NJ02026K.
- [237] Ossman, Mansour, Fattah, Taha, Kiros, Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *Bulg. Chem. Commun.* 46 (2014) 629 – 639.
- [238] J. Kong, L. Huang, Q. Yue, B. Gao, Preparation of activated carbon derived from leather waste by H₃PO₄ activation and its application for basic fuchsin adsorption, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 2440–2449. doi:10.1080/19443994.2013.794713.
- [239] J. Bossa, F. Borget, F. Duvernay, P. Theule, T. Chiavassa, Formation of Neutral Methylcarbamic Acid (CH₃ NHCOOH) and Methylammonium Methylcarbamate [CH₃ NH₃⁺][CH₃ NHCO₂⁻] at Low Temperature, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 5113–5120. doi:https://doi.org/10.1021/jp800723c.
- [240] A. Danon, P.C. Stair, E. Weitz, FTIR Study of CO₂ Adsorption on Amine-Grafted SBA-15: Elucidation of Adsorbed Species, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 11540–11549. doi:https://doi.org/10.1021/jp200914v.
- [241] C. Knofel, V. Hornebecq, P.L. Llewellyn, Study of Carbon Dioxide Adsorption on Mesoporous Aminopropylsilane-Functionalized Silica and Titania Combining Microcalorimetry and in Situ Infrared Spectroscopy, *Journal Phys. Chem. C.* 113 (2009) 21726–21734. doi:https://doi.org/10.1021/jp907054h.
- [242] S. Kalita, M. Pathak, G. Devi, H.P. Sarma, K.G. Bhattacharyya, A. Sarma, A. Devi,

- Utilization of: *Euryale ferox* Salisbury seed shell for removal of basic fuchsin dye from water: Equilibrium and kinetics investigation, *RSC Adv.* 7 (2017) 27248–27259. doi:10.1039/c7ra03014b.
- [243] S. Alizadeh, K. Seyyedi, Removal of C.I. Acid red 1 (AR1) dye pollutant from contaminated waters by adsorption method using sunflower seed shells and pine cone as agro-waste materials, *Appl. Chem. Res.* 13 (2019) 93–105.
- [244] A. Witek-krowiak, Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu²⁺ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process, *Chem. Eng. J.* 192 (2012) 13–20. doi:10.1016/j.cej.2012.03.075.
- [245] B. Kocadagistan, E. Kocadagistan, The effects of sunflower seed shell modifying process on textile dye adsorption: kinetic, thermodynamic and equilibrium study, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 3168–3178. doi:10.1080/19443994.2014.980329.
- [246] N. Wang, Z. Ma, S. Zhou, G. Liang, Facile fabrication of SERS substrate based on food residue eggshell membrane, *Chem. Phys. Lett.* 666 (2016) 45–50. doi:10.1016/j.cplett.2016.10.077.
- [247] M.E. Ossman, M.S. Mansour, M.A. Fattah, N. Taha, Y. Kiroso, Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *Bulg. Chem. Commun.* Vol. 46, Number. 46 (2014) 629 – 639.
- [248] P. Arromdee, V.I. Kuprianov, A comparative study on combustion of sunflower shells in bubbling and swirling fluidized-bed combustors with a cone-shaped bed, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 62 (2012) 26–38. doi:10.1016/j.cep.2012.10.002.
- [249] W. Bessashia, Z. Hattab, Y. Berredjem, R. Djellabi, R. Zerdoum, A. Allaoui, A. Gheid, K. Guerfi, Utilization of Powdered Eggshell Waste for Rhodamine B Removal: Evaluation of Adsorptive Efficiencies and Modeling Studies, *Sens. Lett.* 16 (2018) 128–136. doi:10.1166/sl.2018.3924.
- [250] M. Liang, R. Su, W. Qi, Y. Yu, L. Wang, Z. He, Synthesis of well-dispersed Ag nanoparticles on eggshell membrane of catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Mater. Sci.* 49 (2014) 1639.
- [251] C.S. Zhu, L.P. Wang, W. bin Chen, Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 739–746. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.085.
- [252] R. Gong, Y. Sun, J. Chen, H. Liu, C. Yang, Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dye. Pigment.* 67 (2005) 175–181.

doi:10.1016/j.dyepig.2004.12.003.

- [253] X. Xu, B.Y. Gao, X. Tang, Q.Y. Yue, Q.Q. Zhong, Q. Li, Characteristics of cellulosic amine-crosslinked copolymer and its sorption properties for Cr(VI) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 420–426. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.02.056.
- [254] L.C.V. Ítavo, C.M. Soares, C.C.B.F. Ítavo, A.M. Dias, H.V. Petit, E.S. Leal, A.D.V. De Souza, Calorimetry, chemical composition and in vitro digestibility of oilseeds, *Food Chem.* 185 (2015) 219–225. doi:10.1016/j.foodchem.2015.03.007.
- [255] A. Sonia, K. Priya Dasan, Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from *Hibiscus sabdariffa*, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 668–674. doi:10.1016/j.carbpol.2012.09.015.
- [256] G.F. Malash, M.I. El-Khaiary, Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock, *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010) 537–545. doi:10.1016/j.jcis.2010.05.005.
- [257] R.M. Ali, H.A. Hamad, M.M. Hussein, G.F. Malash, Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis, *Ecol. Eng.* 91 (2016) 317–332. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.03.015.
- [258] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel.* 86 (2007) 1781–1788. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [259] E. Bilgic, S. Yaman, S. Kucukbayrak, Limits of variations on the structure and the fuel characteristics of sun flower seed shell through torrefaction, *Fuel Process. Technol.* 144 (2016) 197–202. doi:10.1016/j.fuproc.2016.01.006.
- [260] J. Zhao, W. Xiuwen, J. Hu, Q. Liu, D. Shen, R. Xiao, Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG- FTIR and Py-GC / MS, *Polym. Degrad. Stab.* 108 (2014) 133–138. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006.
- [261] B.J. Tiimob, G. Mwinyelle, W. Abdela, T. Samuel, S. Jeelani, V.K. Rangari, Nanoengineered Eggshell-Silver Tailored Copolyester Polymer Blend Film with Antimicrobial Properties, *J. Agric. Food Chem.* 65 (2017) 1967–1976. doi:10.1021/acs.jafc.7b00133.
- [262] R. Djomi, L.J.R. Meva'a, J. Nganhou, G. Mbobda, A.E. Njom, Y.D.M. Bampel, J.-B.S. Tchinda, Physicochemical and thermal characterization of dura palm kernel Powder as a load for polymers: Case of polyvinyl chloride, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 06 (2018)

- 1–18. doi:10.4236/msce.2018.66001.
- [263] B.D. Zdravkov, J.J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Cent. Eur. J. Chem.* 5 (2007) 385–395. doi:10.2478/s11532-007-0017-9.
- [264] R. Li, Adsorptive removal of antibiotics from water using, *RSC Adv.* 8 (2018) 13546–13555. doi:10.1039/C7RA11796E.
- [265] L. Li, D. Xu, X. Li, W. Liu, Y.J. De, Excellent fluoride removal properties of porous hollow MgO microspheres, *R. Soc. Chem.* (2014). doi:10.1039/C4NJ01361A.
- [266] A. Lahmar, Z. Hattab, R. Zerdoum, N. Boutemine, R. Djellabi, Dynamic sorption of hexavalent chromium using sustainable low-cost eggshell membrane, *Desalin. Water Treat.* 181 (2020) 289–299. doi:10.5004/dwt.2020.25126.
- [267] O. Hamdaoui, Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 293–303. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.04.061.
- [268] M.J. Ahmed, B.H. Hameed, Ecotoxicology and environmental safety removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 149 (2018) 257–266. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.12.012.
- [269] Y. Yan, Q. An, Z. Xiao, W. Zheng, S. Zhai, Flexible core-shell/bead-like alginate@PEI with exceptional adsorption capacity, recycling performance toward batch and column sorption of Cr(VI), *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 475–486. doi:10.1016/j.cej.2016.12.099.
- [270] M. Tamez Uddin, M. Rukanuzzaman, M. Maksudur Rahman Khan, M. Akhtarul Islam, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 3443–3450. doi:10.1016/j.jenvman.2009.05.030.
- [271] R. Mazouz, N. Filali, Z. Hattab, K. Guerfi, Valorization of granulated slag of Arcelor-Mittal (Algeria) in cationic dye adsorption from aqueous solution: column studies, *J. Water Reuse Desalin.* (2015) jwr2015049. doi:10.2166/wrd.2015.049.
- [272] T. Zang, Z. Cheng, L. Lu, Y. Jin, X. Xu, W. Ding, J. Qu, Removal of Cr(VI) by modified and immobilized *Auricularia auricula* spent substrate in a fixed-bed column, *Ecol. Eng.* 99 (2017) 358–365. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.11.070.
- [273] J. Pradhan, S.N. Das, R.S. Thakur, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud, *J. Colloid Interface Sci.* 217 (1999) 137–141.

doi:10.1006/jcis.1999.6288.

- [274] S.S. Baral, S.N. Das, P. Rath, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Biochem. Eng. J.* 31 (2006) 216–222. doi:10.1016/j.bej.2006.08.003.
- [275] M. Jain, V.K. Garg, K. Kadirvelu, Bioresource technology cadmium (II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium – alginate beads, *Bioresour. Technol.* 129 (2013) 242–248. doi:10.1016/j.biortech.2012.11.036.
- [276] F. Momenbeik, F.T. Riahi, Chemically modified eggshell membrane as an adsorbent for solid-phase- extraction of morphine followed by high performance liquid chromatography analysis, *Anal. Bioanal. Chem. Res.* 1 (2014). doi:10.22036/abcr.2014.7310.
- [277] Z. Zou, Y. Tang, C. Jiang, J. Zhang, Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 898–905. doi:10.1016/j.jece.2015.02.025.
- [278] P. Cazeneuve, *Répertoire Analytique Des Matières Colorantes Artificielles.*, 1893.
- [279] R. Jobby, P. Jha, A.K. Yadav, N. Desai, Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr (VI)]: A comprehensive review, *Chemosphere.* 207 (2018) 255–266. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.05.050.
- [280] M. Jain, V. Kumar, K. Kadirvelu, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass, *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 949–957. doi:10.1016/j.jenvman.2009.12.002.
- [281] H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, X. Chen, L. Leng, H. Wang, H. Li, G. Zeng, Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide-Fe₃O₄ magnetic composites and its application for the Cr(VI) removal, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 597–606. doi:10.1016/j.cej.2014.10.020.
- [282] M. Meng, Y. Feng, M. Zhang, Y. Liu, Y. Ji, J. Wang, Y. Wu, Y. Yan, Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based imprinted adsorbent: A fixed-bed column study, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 331–339. doi:10.1016/j.cej.2013.03.080.
- [283] H. Daraei, A. Mittal, J. Mittal, H. Kamali, Optimization of Cr(VI) removal onto biosorbent eggshell membrane: Experimental & theoretical approaches, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 1307–1315. doi:10.1080/19443994.2013.787374.
- [284] H. Li, G. Huang, C. An, J. Hu, S. Yang, Removal of tannin from aqueous solution by

- adsorption onto treated coal fly ash: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15923–15931. doi:10.1021/ie402054w.
- [285] J. Yuan, F. Qiu, P. Li, Synthesis and characterization of β - cyclodextrin – carboxymethyl cellulose – graphene oxide composite materials and its application for removal of basic fuchsin, *J. Iran. Chem. Soc.* 14 (2017) 1827–1837. doi:10.1007/s13738-017-1122-0.
- [286] R. Zerdoum, Z. Hattab, Y. Berredjem, R. Mazouz, Removal of methylene blue from water using eggshell membrane fixed bed, *Desalin. Water Treat.* 81 (2017) 252–264. doi:10.5004/dwt.2017.21042.
- [287] A.B. Albadarin, C. Mangwandi, G.M. Walker, S.J. Allen, M.N.M. Ahmad, M. Khraisheh, Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits / tea-waste biomaterials, *J. Environ. Manage.* 114 (2013) 190–201. doi:10.1016/j.jenvman.2012.09.017.
- [288] C. Manera, A.P. Tonello, D. Perondi, Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics , equilibrium and thermodynamics studies, *Environ. Technol.* 40 (2018) 2756–2768. doi:10.1080/09593330.2018.1452984.
- [289] W. Bessashia, Y. Berredjem, Z. Hattab, M. Bououdina, Removal of basic fuchsin from water by using mussel powdered eggshell membrane as novel bioadsorbent : Equilibrium , kinetics , and thermodynamic studies, *Environ. Res.* 186 (2020) 109484. doi:10.1016/j.envres.2020.109484.
- [290] T. Józwiak, U. Filipkowska, S. Brym, L. Kopeć, Use of aminated hulls of sunflower seeds for the removal of anionic dyes from aqueous solutions, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17 (2020) 1211–1224. doi:10.1007/s13762-019-02536-8.
- [291] A. Singh, D. Kumar, J.P. Gaur, Continuous metal removal from solution and industrial effluents using Spirogyra biomass-packed column reactor, *Water Res.* 46 (2011) 779–788. doi:10.1016/j.watres.2011.11.050.
- [292] Z.Z. Chowdhury, S.M. Zain, A.K. Rashid, R.F. Rafique, K. Khalid, Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn(II) ions from wastewater by using Mangostana garcinia peel-based granular-activated carbon, *J. Chem.* 2013 (2013). doi:10.1155/2013/959761.
- [293] M. Talata, S. Mohan, V. Dixit, D.K. Singh, S.H. Hasan, O.N. Srivastava, Effective removal of fluoride from water by coconut husk activated carbon in fixed bed column: experimental and breakthrough curves analysis, *Groundw. Sustain. Dev.* 7 (2018) 48–

55. doi:10.1016/j.gsd.2018.03.001.
- [294] O. Hamdaoui, Removal of copper (II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns : Modeling, *J. Hazard. Mater. J.* 161 (2009) 737–746. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.016.
- [295] R.F. Oliveira, K.G.P. Nunes, I.V. Jurado, I.C.B. Amador, D.C. Estumano, L.A. Féris, Cr (VI) adsorption in batch and continuous scale: A mathematical and experimental approach for operational parameters prediction, *Environ. Technol. Innov.* 20 (2020) 101092. doi:10.1016/j.eti.2020.101092.
- [296] Y. He, L. Zhang, X. An, C. Han, Y. Luo, Microwave assistant rapid synthesis MCM-41-NH 2 from fly ash and Cr (VI) removal performance, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2019). doi:https://doi.org/10.1007/s11356-019-06255-y.
- [297] S. Kumar, C. Patra, S. Narayanasamy, P.V. Rajaraman, Performance of acid-activated water caltrop (*Trapa natans*) shell in fixed bed column for hexavalent chromium removal from simulated wastewater, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 28042–28052. doi:10.1007/s11356-020-09155-8.
- [298] S.M. Yakout, M.R. Hassan, H.A. Omar, Fixed-bed column study for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions via pyrolysis of rice husk, *Desalin. Water Treat.* 170 (2019) 128–137. doi:10.5004/dwt.2019.24468.
- [299] A. Ajmani, C. Patra, S. Subbiah, S. Narayanasamy, Packed bed column studies of hexavalent chromium adsorption by zinc chloride activated carbon synthesized from *Phanera vahlii* fruit biomass, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103825. doi:10.1016/j.jece.2020.103825.
- [300] A. Hethnawi, W. Khderat, K. Hashlamoun, A. Kanan, N.N. Nassar, Enhancing Chromium (VI) removal from synthetic and real tannery effluents by using diatomite-embedded nanopyroxene, *Chemosphere.* 252 (2020). doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126523.
- [301] Ş. Yüksel, R. Orhan, The Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Apricot, Peach Stone and Almond Shell Mixture in a Fixed-Bed Column, *Arab. J. Sci. Eng.* 44 (2019) 5345–5357. doi:10.1007/s13369-018-3618-z.
- [302] A. Kumar, H.M. Jena, Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H₃PO₄, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2032–2041. doi:10.1016/j.jece.2017.03.035.
- [303] G. Vilardi, J. Rodriguez-rodriguez, J.M. Ochando-pulido, L. Di, N. Verdone, Fixed-

- bed reactor scale-up and modelling for Cr (VI) removal using nano iron-based coated biomass as packing material, *Chem. Eng. J.* 361 (2019) 990–998. doi:10.1016/j.cej.2018.12.166.
- [304] X. Han, Y. Zhang, C. Zheng, X. Yu, S. Li, W. Wei, Enhanced Cr(VI) removal from water using a green synthesized nanocrystalline chlorapatite: Physicochemical interpretations and fixed-bed column mathematical model study, *Chemosphere*. 264 (2020) 128421. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128421.
- [305] S. Sugashini, K.M.M. Sheriffa Begum, Column adsorption studies for the removal of Cr(VI) ions by ethylamine modified chitosan carbonized rice husk composite beads with modelling and optimization, *J. Chem.* 2013 (2013). doi:10.1155/2013/460971.
- [306] F. Digiaco, D.J. Tobler, T. Held, T. Neumann, Immobilization of Cr(VI) by sulphate green rust and sulphidized nanoscale zerovalent iron in sand media: Batch and column studies, *Geochem. Trans.* 21 (2020) 1–12. doi:10.1186/s12932-020-00073-9.
- [307] Z. Fan, Q. Zhang, B. Gao, M. Li, C. Liu, Y. Qiu, Removal of hexavalent chromium by biochar supported nZVI composite: Batch and fixed-bed column evaluations, mechanisms, and secondary contamination prevention, *Chemosphere*. 217 (2019) 85–94. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.009.
- [308] E. Daneshvar, M.J. Zarrinmehr, M. Kousha, A.M. Hashtjin, G.D. Saratale, A. Maiti, M. Vithanage, A. Bhatnagar, Hexavalent chromium removal from water by microalgal-based materials: Adsorption, desorption and recovery studies, *Bioresour. Technol.* 293 (2019) 122064. doi:10.1016/j.biortech.2019.122064.
- [309] A.P. Lim, A.Z. Aris, Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons, *Biochem. Eng. J.* 87 (2014) 50–61. doi:10.1016/j.bej.2014.03.019.
- [310] M.G.A. Vieira, R.M. Oisiovici, M.L. Gimenes, M.G.C. Silva, Biosorption of chromium(VI) using a *Sargassum* sp. packed-bed column, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3094–3099. doi:10.1016/j.biortech.2007.05.071.
- [311] M. Yusuf, K. Song, L. Li, Fixed bed column and artificial neural network model to predict heavy metals adsorption dynamic on surfactant decorated graphene, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 585 (2020). doi:10.1016/j.colsurfa.2019.124076.
- [312] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X. Xu, K. Fu, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study, *Bioresour. Technol.* 113 (2012) 114–120. doi:10.1016/J.BIORTECH.2011.11.110.

- [313] J.T. Igbokwe, Adsorption Performance of Packed Bed Column for the removal of Lead (ii) using oil Palm Fibre, *Int. J. Appl. Sci. Technol.* 2 (2012) 106–115. http://ijastnet.com/journals/Vol_2_No_5_May_2012/12.pdf (accessed January 20, 2019).
- [314] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Fixed bed studies for the sorption of chromium(VI) onto tea factory waste, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 4363–4372. doi:10.1016/j.ces.2006.02.005.
- [315] L. Ai, C. Zhang, L. Meng, Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg-Al layered double hydroxide, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 4217–4225. doi:10.1021/je200743u.
- [316] A.H.H. and H.M. Magda A Akl, Abdel Fatah M Youssef, Environmental & Analytical Toxicology Synthesis , Characterization and Evaluation of Peanut Shells-Derived Activated Carbons for Removal of Methomyl from Aqueous Solutions, *Environ. Anal. Toxicol.* 6 (2016). doi:10.4172/2161-0525.1000352.
- [317] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 352–361. doi:10.1016/j.cej.2013.09.066.
- [318] R. Han, Y. Wang, P. Han, J. Shi, J. Yang, Y. Lu, Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 550–557. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.029.
- [319] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, L. Laanab, Y.A. Ichou, Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent, *Desalination.* 235 (2009) 264–275. doi:10.1016/j.desal.2008.01.015.
- [320] R. Zerdoum, Z. Hattab, Y. Berredjem, R. Mazouz, R. Djellabi, N. Filali, A. Gheid, K. Guerfi, Removal of methylene blue from water using eggshell membrane fixed bed Desalination and Water Treatment, *Desalin. Water Treat.* 81 (2017) 252–264.
- [321] S. Deng, C. Yu, X. Liu, F. Wu, H. Lin, J. Liao, F. Liu, Efficient and enhanced Hg²⁺ removal from water using a thio functionalized fibrous adsorbent prepared with microwave irradiation: Batch and fixed-bed column study, *J. Clean. Prod.* 267 (2020) 122163. doi:10.1016/j.jclepro.2020.122163.
- [322] H. Zhang, X. Li, G. He, J. Zhan, D. Liu, Preparation of magnetic composite hollow microsphere and its adsorption capacity for basic dyes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 16902–16910. doi:10.1021/ie402404z.
- [323] C. Qi, L. Xu, M. Zhang, M. Zhang, Fabrication and application of hierarchical porous

- carbon for the adsorption of bulky dyes, *Microporous Mesoporous Mater.* 290 (2019) 109651. doi:10.1016/j.micromeso.2019.109651.
- [324] W. Cai, Z. Li, J. Wei, Y. Liu, Synthesis of peanut shell based magnetic activated carbon with excellent adsorption performance towards electroplating wastewater, *Chem. Eng. Res. Des.* 140 (2018) 23–32. doi:10.1016/j.cherd.2018.10.008.
- [325] J. Ma, J. Li, Q. Guo, H. Han, S. Zhang, R. Han, Waste peanut shell modified with polyethyleneimine for enhancement of hexavalent chromium removal from solution in batch and column modes, *Bioresour. Technol. Reports.* 12 (2020) 100576. doi:10.1016/j.biteb.2020.100576.
- [326] M. Banerjee, N. Bar, R.K. Basu, S.K. Das, Comparative study of adsorptive removal of Cr(VI) ion from aqueous solution in fixed bed column by peanut shell and almond shell using empirical models and ANN, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 10604–10620. doi:10.1007/s11356-017-8582-8.
- [327] N. Dhiman, N. Sharma, Removal of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solution using vertical bed and sequential bed columns, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 4391–4398. doi:10.1016/j.jece.2018.06.064.
- [328] B. Lin, S. Li, L. Fang, M. Zhu, C. Xiong, Synthesis and Characterization of Amino-Terminated Chloration Modified Peanut Shell and Its Application to Preconcentrate and Detect the Concentration of Sunset Yellow in Drink and Jelly Samples, *Food Anal. Methods.* 11 (2018) 2158–2171. doi:10.1007/s12161-018-1175-4.
- [329] M. Banerjee, R.K. Basu, S.K. Das, Cu(II) removal using green adsorbents: kinetic modeling and plant scale-up design, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 11542–11557. doi:10.1007/s11356-018-1930-5.
- [330] M.T. Islam, A.G. Hyder, R. Saenz-Arana, C. Hernandez, T. Guinto, M.A. Ahsan, B. Alvarado-Tenorio, J.C. Noveron, Removal of methylene blue and tetracycline from water using peanut shell derived adsorbent prepared by sulfuric acid reflux, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102816. doi:10.1016/j.jece.2018.102816.

RÉSUMÉS

RESUME

La valorisation des déchets agricoles et industriels pour des applications environnementales telles que l'assainissement de l'eau est un grand gain environnemental et économique. Le but de ce travail était la préparation et l'application de bio-adsorbants innovants tels que la membrane de coquille d'œuf (MCO) et les coquilles de grain de tournesol (CGT) pour l'élimination du Cr(VI), ainsi que les coquilles de grain d'arachide (CGA) pour l'élimination du colorant Fuchsine Basique (FB) et Jaune Brillant (JB), de l'eau en mode dynamique. Afin de comprendre le comportement d'adsorption des bio-adsorbants étudiés et leurs caractéristiques de surface, la poudre de chaque adsorbant a été entièrement caractérisée à l'aide de plusieurs techniques, MEB, BET, IR-TF, DRX, potentiel zêta, ATG et DSC. Il a été constaté que la MCO présente une morphologie fibreuse entrelacée qui convient à la fixation des ions métalliques alors que la CGT et la CGA étaient poreux et de nature lignocellulosique. Dans des conditions optimisées de pH, hauteur du lit, température etc., des taux de traitement considérables en Cr(VI) et en colorants ont été obtenus. En effet, 88,10% et 66,10% d'adsorption du Cr(VI) sur MCO et CGT, et 74,97% de FB et 58,20% du JB sur CGA respectivement. L'étude de régénération a montré que les trois bio-adsorbants étudiés pouvaient être réutilisés plusieurs fois, à l'exception de la FB sur CGA. La modélisation des résultats expérimentaux, a montré des divergences de compatibilité en rapport avec le type de modèle testé, la nature du bio-sorbant et les colorants ou le Cr(VI) appliqués.

Mots clés : Adsorption, dynamique, Bio-adsorbant, colorant, Cr(VI), modélisation.

ABSTRACT

The valorization of agricultural and industrial wastes for environmental applications such as water purification is a great environmental and economic gain. This work aims to the preparation and application of innovative bio-adsorbents like eggshell membrane (ESM) and sunflower seed shells (SSS) for the removal of Cr(VI), as well as peanut seed shells (PSS) to eliminate Basic Fuchsin (BF) and Brilliant Yellow (BY) dyes, from water in dynamic mode. In order to understand the adsorption behavior of the studied bio-adsorbents and their surface characteristics, the powder of each adsorbent was fully characterized using several techniques, SEM, BET, FTIR, XRD, zeta potential, TGA and DSC. It was found that ESM exhibits an interlaced fibrous morphology suitable for metal ion uptake while SSS and PSS were porous and lignocellulosic in nature. Under optimized conditions of pH, bed height, temperature etc., considerable Cr(VI) and dye treatment rates were obtained. In fact, 88.10% and 66.10% Cr(VI) adsorption on ESM and SSS, and 74.97% of BF and 58.20% of BY on PSS respectively. The regeneration study showed that the three studied bio-adsorbents could be reused several times, except for BF on PSS. The modeling of the experimental results, showed discrepancies of compatibility related to the type of model tested, the nature of the bio-adsorbent and the dyes or Cr(VI) applied.

Key words: Adsorption, dynamics, Bio-adsorbent, dye, Cr(VI), modeling.

ملخص

يعد تـمـيـن النـفـايات الزراعيـة والصناعيـة من أجل التـطـبـيـقات البيئيـة مثل معالـجـة مياـه الصـرف الصـحـي مكسبـا بيئيـا واقتصاديا كبيرا. الـهـدف من هـذا العـمـل هو تحضـير وتطـبـيـق مواد مدمـصـة طـبـيـعيـة مثل غشـاء قشـرة البـيـض و قشـرة بذور عباد الشمس لإدمصاص الكروم سداسي التكافؤ، تم أيضا استخدام قشـرة حبـوب الفول السوداني لإدمصاص صبة الفوشسين القاعدي والأصفر الامع من الماء ديناميكيـا. من أجل فهم سلوك امتزاز المواد المدمصة المدروسة وخصائصها السطحية، تم تمييز مسحوق كل مادة مدمصة بشكل كامل باستخدام عدة تقنيات ، الأشعة السينية و تحت الحمراء، المجهر الإلكتروني الماسح، التحليل الترموغرافي، المساحة الخاصة، الجهد زيتا، التحليل الترموغرافي و المسح التفاضلي المسعر. لقد وجد أن غشـاء قشـرة البـيـض تتكون مورفولوجيا من الياف متشابكة مناسبة لتثبيت الأيونات المعدنية اما قشـرة بذور عباد الشمس و قشـرة حبـوب الفول السوداني فهما ذوا طابع مسامي لجنوسيليلوزي. في ظل الظروف المثلى للأس الهيدروجيني، ارتفاع السرير، درجة الحرارة إلخ، تم الحصول على معدلات معالجة كبيرة من الكروم سداسي التكافؤ والأصباغ. في الواقع، تم إدمصاص 88.10% و 66.10% من الكروم سداسي التكافؤ على غشـاء قشـرة البـيـض و قشـرة بذور عباد الشمس، و 74.97% من صبة الفوشسين القاعدي و 58.20% من صبة الأصفر الامع على قشـرة حبـوب الفول السوداني على التوالي. أظهرت دراسة الانتزاز - اعادة الإدمصاص أنه يمكن إعادة استخدام الممتزات الطبيعيـة الثلاثة التي تمت دراستها عدة مرات ، باستثناء صبة الفوشسين القاعدي على قشـرة حبـوب الفول السوداني. أظهرت نمذجة النتائج التجريبية وجود اختلافات في التوافق فيما يتعلق بنوع النموذج الذي تم اختياره، طبيعة المادة المدمصة والأصباغ أو الكروم سداسي التكافؤ المطبق.

الكلمات المفتاحية: ادمصاص، ديناميكي، الممتزات الطبيعيـة، الصبغة، الكروم سداسي التكافؤ ، نمذجة.

PUBLICATIONS

Dynamic sorption of hexavalent chromium using sustainable low-cost eggshell membrane

Amina Lahmar^a, Zhour Hattab^{a,*}, Radia Zerdoum^b, Nabila Boutemine^a, Ridha Djellabi^a, Naima Filali^a, Kamel Guerfi^a

^aLaboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Badji-Mokhtar University, B.P.12, Annaba 23000, Algeria, emails: zoumourouda20012000@yahoo.fr (Z. Hattab), anima.lahmar@gmail.com (A. Lahmar), bouteminehabila@gmail.com (N. Boutemine), ridha.djellabi@yahoo.com (R. Djellabi), filali_naima@yahoo.com (N. Filali), k_guerfi@yahoo.fr (K. Guerfi)

^bScience and Technology Laboratory of Water and Environment, Faculty of Science and Technology, Mohammed Cherif Messadia University, Souk Ahras 41000, Algeria, email: environnement2004@yahoo.fr (R. Zerdoum)

Received 29 May 2019; Accepted 4 November 2019

ABSTRACT

The valorization of agricultural and industrial wastes for water remediation is a great environmental and economic gain. The purpose of this work was the preparation and application of the eggshell membrane (ESM) for the recovery of hexavalent chromium from water in the dynamic adsorption system. To understand the adsorptive behavior of ESM and its surface characteristics, the powder was fully characterized using several techniques such as scanning electron microscopy, Brunauer–Emmett–Teller, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, Zeta potential, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry. It was found that the ESM is rich with amides, amines, and carboxylic groups and exhibits a porous and interlaced fibrous morphology which is suitable for the fixation of metal ions. The specific surface area was $13.38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ while the pH_{pzc} of ESM is 7.51. Several operating parameters were investigated such as the bed height, Cr(VI) concentration, pH, ionic strength and temperature. Overall, the best adsorption capacity was found to be 41.49 mg g^{-1} under the following conditions: flow rate of 2 mL min^{-1} , Cr(VI) concentration of 5 mg L^{-1} , bed height of 20 mm, pH 3 and a temperature of 298 K. The regeneration of ESM was studied, wherein, the results showed that the ESM can be reused much time for Cr(VI) removal. The adsorption rate decreased from 57.70% to 44.24% after the tenth adsorption for the removal of Cr(VI) at 10 ppm. Five models were applied including Thomas, Yoon–Nelson, Bohart–Adams, Wolborska, and BDST to model the experimental dynamic adsorption of Cr(VI) on ESM.

Keywords: Egg-shell membrane; Hexavalent chromium; Dynamic adsorption; Regression; Modeling

1. Introduction

Water pollution is reconsidered as one of the biggest environmental issues which we are facing today, due to the dramatic population growth and the large industrial activities, resulting in high discharge of domestic/industrial wastewaters. Heavy metals are one of the major types of

pollutants that can be found in a range of industrial wastewater because of the large use of such elements in different industries. Because heavy metals are not biodegradable in the environment, they tend to accumulate in the living organisms which results in different types of diseases that ultimately threaten the life of people. Of these metals, chromium is widely used in different industrial activities

* Corresponding author.

including alloys/metallurgy, textile, electroplating, textile dyeing and leather tanning, which results in large contaminated water with chromium. Cr(VI) is potentially toxic, carcinogenic and mutagenic [1–4]. The tolerance level for chromium Cr(VI) in drinking water is fixed at 0.5 mg L^{-1} according to the World Health Organization [5].

Several techniques have been applied for the removal of heavy metal, including Cr(VI), from water consist usually of chemical/electrochemical precipitation, membrane filtration, adsorption, ion-exchange, coagulation/flocculation and photocatalysis [6–16]. However, these methods exhibit some drawbacks such as low efficiency, the use of large quantities of chemicals and energy. Of these techniques, the adsorption system is very convenient and easy to operate for the removal of heavy metals from water. Since the activated carbon, the most adsorbent used is quite expensive and requires a high cost of regeneration, recently a huge attention has been paid to the valorization and use of effective low-cost agricultural and industrial wastes, and lignocellulosic materials as bioadsorbents for water purification [17–22]. In bio-adsorption, the removal of metal ions species is involved in the physicochemical fixation/binding of such ions onto the surface of the adsorbent which is of bio origin via functional groups. Cationic metal can be fixed by amine groups as chelating agents, while, the electrostatic absorption of anionic metals can occur. Recently, eggshell membrane (ESM) waste has been used widely for the removal of Cr(VI) from water as a biosorbent due to its efficiency and chelating propriety [23–25]. It contains many functional groups in its surface such as amines, amides, and carboxylic groups. Bin and Huang [25] reported that a part of adsorbed Cr(VI) onto the surface of ESM was reduced to less toxic Cr(III) in Cr_2O_3 or $\text{Cr}(\text{OH})_3$ during the adsorption process. They suggested that HCrO_4^- firstly is adsorbed on the surface of ESM via the electrostatic interaction with amide groups followed by reduction reaction on the surface ESM, afterward, the Cr(III) is adsorbed/deposited on the surface via chelation or precipitation.

Herein, the removal of Cr(VI) was carried dynamically in a fixed bed column system which contains ESM as an adsorbent. ESM powder was prepared and characterized by different techniques. The effect of some operating parameters was investigated.

2. Materials and methods

ESM was collected from egg waste. Hydrogen chloride (HCl), sodium hydroxide (NaOH), sodium chloride (NaCl), sulphuric acid H_2SO_4 , 1,5-diphenylcarbazide and potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) were purchased from Sigma-Aldrich-Fluka (Saint-Quentin, Fallavier, France).

2.1. Preparation of ESM adsorbent

Eggshell waste was collected from local restaurants. The material was cleaned several times with water and then it was boiled in distilled water for 15 min to remove impurities. Afterward, the eggshell membrane was manually separated from the egg waste and dried for 24 h at room temperature. The material was ground in an electric mill and then sieved using a sieve (Afnor, London, UK). Only particles

with diameters between 315 and 500 μm were used for the experimental adsorption tests.

2.2. Characterization of ESM

The morphology of ESM was characterized using scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM 6390LU, Freising, Germany). Surface functional groups of ESM were checked by Fourier transform infrared analysis (FTIR) using IR⁻¹ affinity in combination with a single attenuated total reflectance reflection. The crystal structure of ESM was characterized on X-ray diffraction (XRD) (Rigaku Ultima IV, Neu-Isenburg, Germany) using copper radiation $K\alpha$ ($\lambda = 1.5460 \text{ \AA}$), a generator setting of 40 kV, 40 mA, scanning speed 0.01 min^{-1} and an angle of 2θ between 0 and 70. Zeta potential was carried out with an instrument (Zetasizer 2000, Malvern Co., England) equipped with a microprocessor at a temperature of 21°C and a pH of 6.03. Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface was performed using (NOVA Quantachrome, Boynton Beach, US), at 77 K. Before analysis, each sample was degassed at 150°C for 1 h in a nitrogen atmosphere. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using (METTLER TOLEDO, Columbus, Ohio, US) (STARE TGA/DSC 3 + System), at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ (30 mL min^{-1}) to 600°C under N_2 . Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on a METTLER TOLEDO (STARE DSC 3 + System) at a heating rate from $10^\circ\text{C min}^{-1}$ (30 mL min^{-1}) to 500°C under N. The point of zero charge (PZC) value were calculated from the curve representing the $\text{pH}_f\text{--pH}_i$ values as a function of initial suspension pH of ESM. The value of PZC corresponds to the intersection value with the abscissa axis where $\Delta\text{pH} = 0$ [26].

2.3. Column adsorption experiments

Adsorption was carried out in a glass column (diameter: 11 mm, length: 300 mm). The residual Cr(VI) concentration was determined at a wavelength of $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$ using a UV-Vis spectrophotometer (JENWAY 7315, Staffordshire, England) after complexation with 1,5-diphenylcarbazide [27].

2.4. Analysis of experimental data

Breakthrough curves profiles of Cr(VI) adsorption were obtained from $C_t/C_0 = f(t)$, where C_t and C_0 are effluent and initial concentrations, respectively, t is service time.

The set of equations used in this work are summarized in Table 1 [28].

2.5. Models and kinetic tests of fixed-bed column adsorption

Five theoretical models were applied in this study, the set of equations used in this work are summarized in Table 2: (i) Thomas, it can be used where external and internal diffusion limitations are absent [29]. (ii) Yoon–Nelson, it is based on the hypothesis that the rate of decrease in the probability of the adsorbate molecule is proportional to the probability of penetration of the adsorbate on the adsorbent [30]. (iii) Bohart–Adams describes the initial part of the breakthrough curve [31]. (iv) Wolborska is based on the general mass transfer equations for the scattering mechanism in the range of the low concentration breakthrough curve which can be

Table 1
Table of equations used for fixed-bed analyses

Volume of treated effluent	$V_{\text{eff}} = F(t_e)$	(1)
Total amount of Cr(VI) adsorbed	$Q_{\text{total}} = \frac{F}{1000} A = \frac{F}{1000} \int_0^{t=\text{total}} C_{\text{ads}} dt$	(2)
Experimental absorption amount	$Q_{\text{exp}} = \frac{Q_{\text{total}}}{m}$	(3)
Maximum adsorption capacity	$N_{\text{exp}} = Q_{\text{exp}} \frac{m}{V}$	(4)
Quantities of adsorbate passed in the column	$W_{\text{total}} = \frac{C_0 Q_{\text{total}}}{1,000}$	(5)
Percentage of removal	$R\% = \frac{Q_{\text{total}}}{W_{\text{total}}} \times 100$	(6)

applied to experimental data for describing the initial part of the breakthrough curve [32]. (v) BDST, proposed by Bohart and Adams [31] and it is based on the assumption that the adsorption rate is controlled by the surface reaction between the adsorbate and the unused capacity of the adsorbent, it is employed usually to estimate the bed depth required for a given service time [33].

3. Results and discussion

3.1. Characterization of ESM

3.1.1. SEM analysis

SEM images of the ESM sample are shown in Fig. 1. It can be seen the ESM exhibits an interlaced fibrous structure (compact network like with smooth protein fibers) [34]. This porous structure could be suitable for the retention of pollutants.

3.1.2. FTIR analysis

Fig. 2 shows the FTIR spectrum for ESM. Different peaks were detected which are attributed to various functional groups and bands.

The band at $3,366 \text{ cm}^{-1}$ is assigned to N–H and –OH. Bands at $3,070$; $2,927$ and $2,858 \text{ cm}^{-1}$ are attributed to C–H present in =C–H and =CH₂. The peak at $1,630 \text{ cm}^{-1}$ is due to C=O amide stretching. The absorption peak appearing at around $1,525 \text{ cm}^{-1}$ is attributed to N–H amide bonding. Bands at $1,450$; $1,190$; and 610 cm^{-1} are due to CH₂ scissoring, C–N amine stretching and C–S, respectively [35].

3.1.3. X-ray diffraction

The X-ray diffraction spectrum of ESM shown in Fig. 3 indicates that ESM is an amorphous material [36]. Furthermore, a large peak at 2θ , 22° was detected which is assigned to the amides, amines and carboxylic groups in ESM.

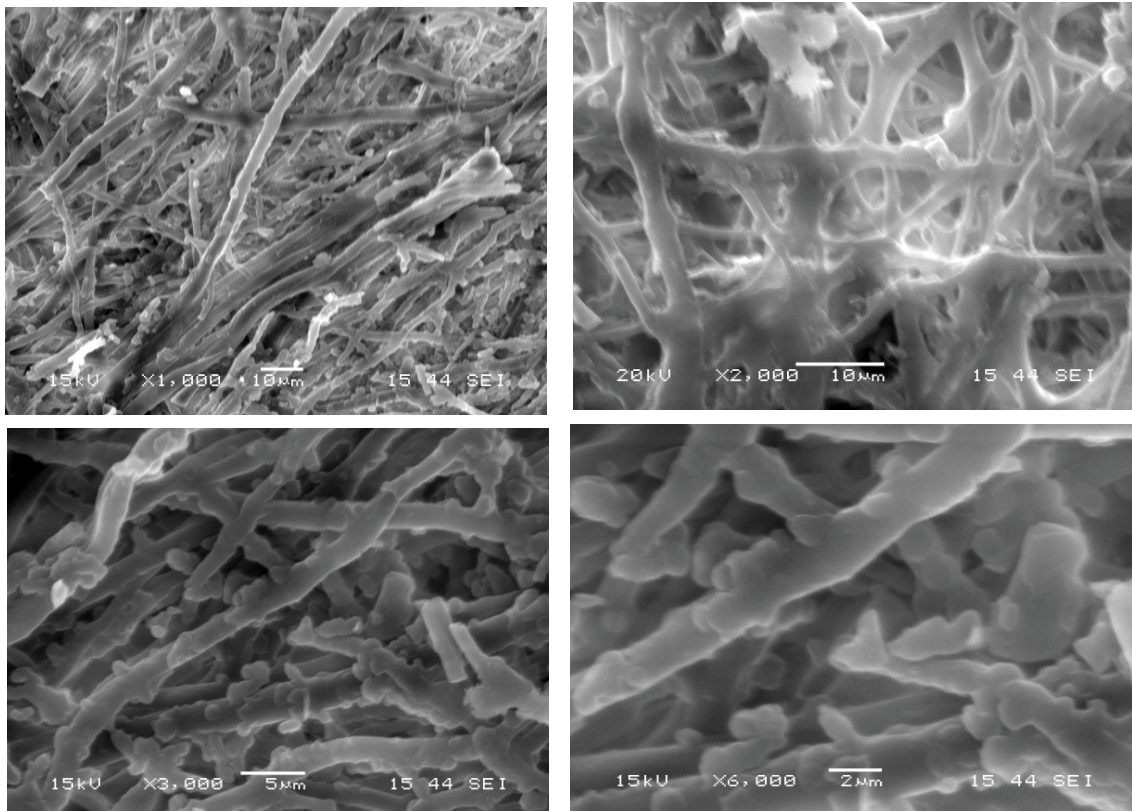


Fig. 1. SEM images of the ESM sample.

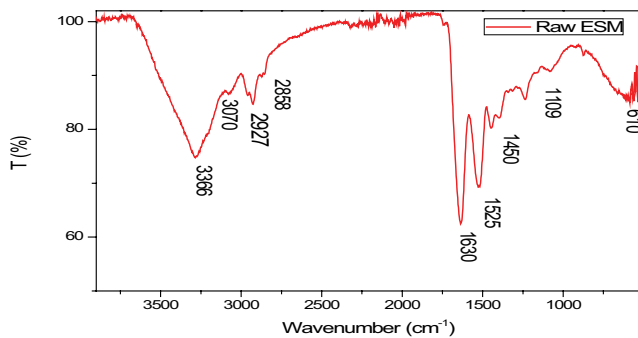


Fig. 2. FTIR spectra of ESM before Cr(VI) adsorption.

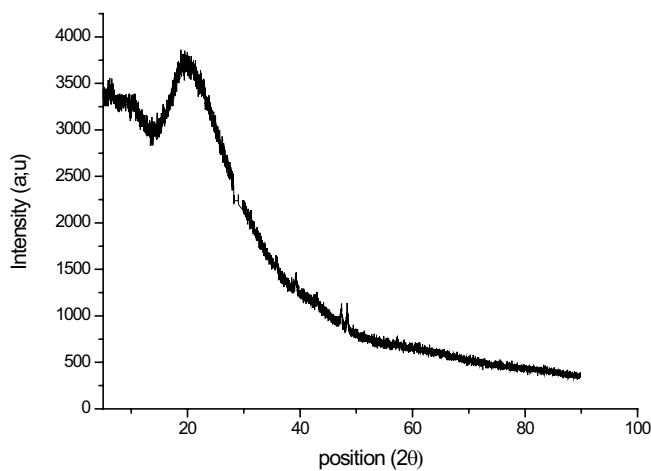


Fig. 3. XRD spectrum of ESM before adsorption.

3.1.4. Zeta potential and BET analysis

The results showed that the zeta potential of ESM was found to be 2.30 (mV), while the particle density was 68.880 g cm^{-3} . The zeta potential measurement reflects the electrical potential at the interface between ESM particles and adjacent liquid. The membrane surface carries positively charged sites produced by basic lateral chains of amino acids. It possesses a surface with special functional groups such as hydroxyl ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NH}_2$), carboxyl ($-\text{COOH}$), amide ($-\text{CONH}_2$), thiol ($-\text{SH}$), etc. Due to the presence of various functional groups, ESM can be used as a potential adsorbent [37].

Table 3 depicts the results of the BET specific surface area. ESM exhibits a surface area of $13.38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a pore diameter of 22.13 (Å) (mesoporous type according to International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) [38].

3.1.5. TGA analysis

TGA of ESM is shown in Fig. 4. Three phases of weight loss are distinct in the curve. The first phase 25°C – 120°C corresponds to a rapid loss of about 6.92% of the sample weight (dehydration) due to water molecules held at the surface by hydrogen bonding [39]. The second weight loss is 50.38% in the temperature range of 220°C – 400°C . This could contribute to the degradation of collagen and glycane chains, the

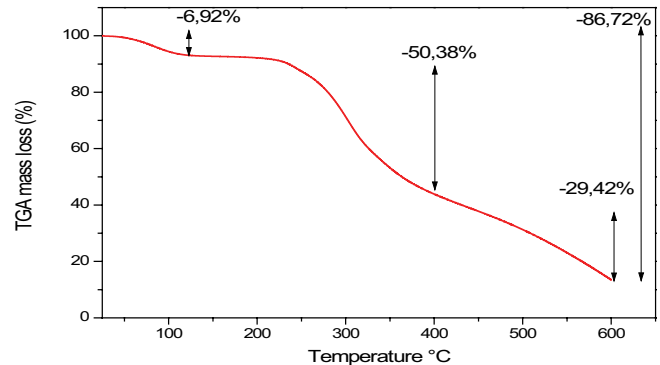


Fig. 4. TGA analysis of ESM.

third phase 400°C – 600°C is that of membrane degradation 29.42% [35].

3.1.6. DSC analysis

The DSC is represented in Fig. 5 which shows an endothermic heat peak at 120°C probably due to the loss of moisture and residual protein [40]. It can be noted that the inflammation temperature is 200°C . The degradation of collagen chains, glycane chains and membrane takes place at 220°C – 300°C , 300°C – 400°C and 400°C – 500°C , respectively. These results are in agreement with the results of TGA.

3.1.7. Point of zero charge (PZC)

Fig. 6 shows that the ESM's pH_{pzc} is equal to 7.51, which implies that its surface is negatively charged at $\text{pH} > 7.51$ and positively charged at $\text{pH} < 7.51$.

3.2. Effect of flow rate

Different flow rates of 1, 2 and 3 mL min^{-1} were tested using a peristaltic pump (ISMATEC A39494, Wertheim, Germany) to adsorb Cr(VI) by ESM. According to Fig. 7 and Tables 2 & 4, the increase of flow rate reduces the operating times and results in a decrease in the adsorption capacity. This behavior can be explained by the insufficient contact time for mass transfer between the adsorbate and ESM biomass, diffusion of solute into the pores of the biosorbent and a limited number of active sites and ionic biomass groups for matrix biosorption [41].

3.3. Effect of bed height

Different quantities of ESM, 0.06, 0.12 and 0.18 g corresponding to bed heights of 10, 20 and 30 mm, respectively, were used.

When the mass of sorbent forming homogeneous fixed bed, which is proportional to the height of the bed, increases, the number of sorption sites increases, therefore it increases the penetration and exhaustion times and sorption capacity (Fig. 8 and Tables 2 & 4) [42].

3.4. Effect of initial concentration

The adsorption of Cr(VI) at concentrations of 5, 10 and 15 ppm was carried out and the results are shown in

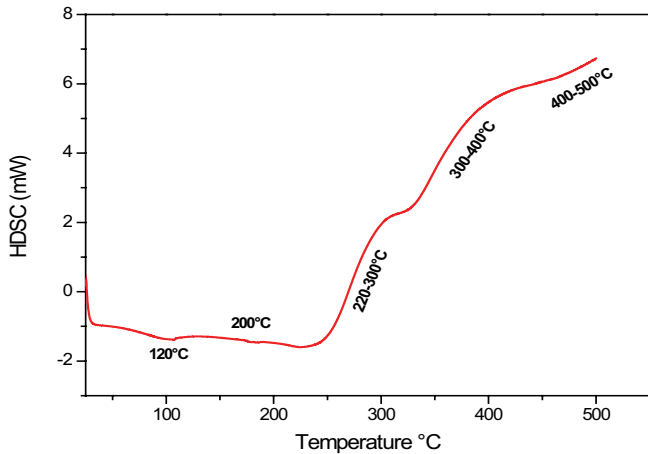


Fig. 5. DSC analysis of ESM.

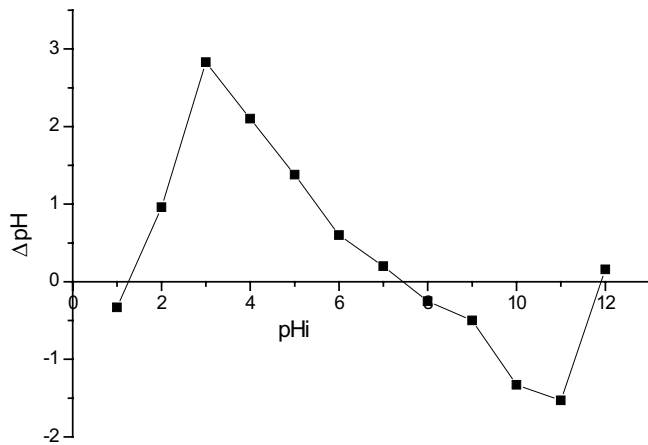


Fig. 6. Point of zero charge of ESM.

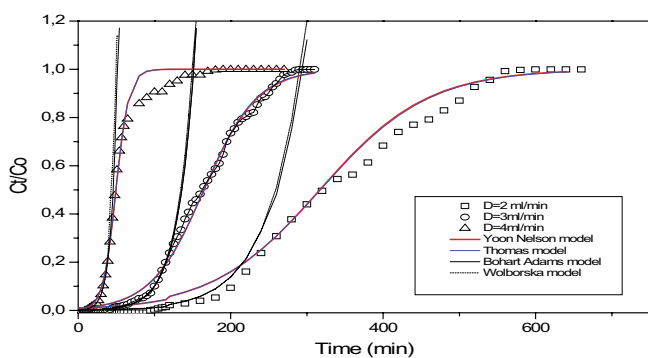


Fig. 7. Comparison of theoretical and experimental penetration curves at different flow rates according to the models studied for Cr(VI) adsorption by ESM ($Z = 20$ mm, $C_0 = 10$ mg L⁻¹, pH = 3 ± 0.1, and $T = 298$ K).

Fig. 9. The removal rates were found to be 88.91%, 57.7%, and 45.42% for Cr(VI) concentration of 5, 10 and 15 ppm, respectively. While, the adsorption capacity values were 41.49, 27.89, 20.44 for Cr(VI) concentration of 5, 10 and 15 ppm, respectively.

Table 2
Five models used for fixed-bed analyses

Model of Thomas	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th} m Q}{U} - C_0 K_{th} t\right)}$	(7)
Model of Yoon-Nelson	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{K_{yn}(\tau-t)}}$	(8)
Model of Bohart-Adams	$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(K_{BA} C_0 t - K_{BA} N_0 \frac{Z}{U}\right)$	(9)
Model of Wolborska	$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(\frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U}\right)$	(10)
Model of BDST	$t_b = \frac{N'_0}{C_0 U} Z - \frac{1}{K_{BA} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right)$	(11)

The adsorbent slowly attains saturation at low concentrations of influents; a low concentration gradient leads to slow down the transport of species due to the reduced diffusion rate [43–46]. As the concentration of Cr(VI) is higher, the breakthrough is steeper [47]. In addition, a decrease in the percentage of adsorption with a higher concentration of adsorbate indicates that the adsorption is dependent upon the availability of the binding sites [48] and it may be due to competition of the Cr(VI) ions for the sites available [49]. The quantity of ESM was fixed, the available sites for adsorption remained constant and a limited amount of Cr(VI) particles decreased the duration of reductive reaction, which then led to low removal efficiency under a high Cr(VI) concentration [49].

3.5. Effect of pH

The effect of pH of the solution on the adsorption of Cr(VI) was studied in the range of 2–4. The results are shown in Fig. 10 and listed in Tables 3 and 4.

It was found that the adsorption capacity is more pronounced at pH = 3, this is explained by the charge on the surface of the adsorbent and the charge of the pollutant studied (attraction-repulsion between adsorbate-adsorbent) [50]. As a function of pH, Cr(VI) can be found in different ionic forms in water such as H₂Cr₂O₇ at pH < 1, HCrO₄⁻ at 1 < pH < 6 and CrO₄⁻² at pH > 6. Among these anions, the HCrO₄⁻ is the predominant species of Cr(VI) at pH = 3 [51], therefore, an increase of electrostatic attraction is obtained between HCrO₄⁻ species and the positively charged surface of ESM at pH < 7.51 according to results of PZC diagram (Fig. 6).

3.6. Effect of ionic strength

It is essential to study the competitive influence of coexisting NaCl ions during Cr(VI) adsorption. As shown in Fig. 11 and Tables 2 & 4, the Cl⁻ coexisting ions have a significant competitive influence on the adsorption of Cr(VI) which considerably reduces the removal efficiency of Cr(VI).

Cl⁻ consumes surface sites of adsorbent and thus reduces the available adsorption surface sites for Cr(VI). During this time, the occupied sites decrease the surface charge and thus increase the electrostatic repulsion between surface and anions (HCrO₄⁻). A similar tendency has been reported by Wang et al [52].

3.7. Effect of temperature

According to Tables 2 and 4, the exhaustion time is reduced at high temperatures, this observation can be explained by the fact that a high functioning temperature favors the diffusion of Cr(VI) molecules in the adsorbent, which permits

a short passage time and a rapid saturation of the bed [53], and according to Fig. 12, the efficiency rate and adsorption capacity of Cr(VI) decrease at higher temperatures. This may be due to the failure of some active and internal bonds in sorbent surface sites [24]. Therefore, the adsorption of Cr(VI) on ESM bed was favored at low temperature, indicating an exothermic process.

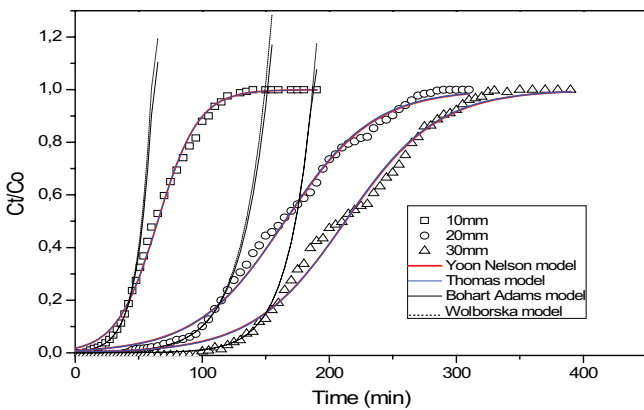


Fig. 8. Comparison of theoretical and experimental penetration curves at different bed height according to the models studied for Cr(VI) adsorption by ESM ($F = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3 \pm 0.1$, and $T = 298 \text{ K}$).

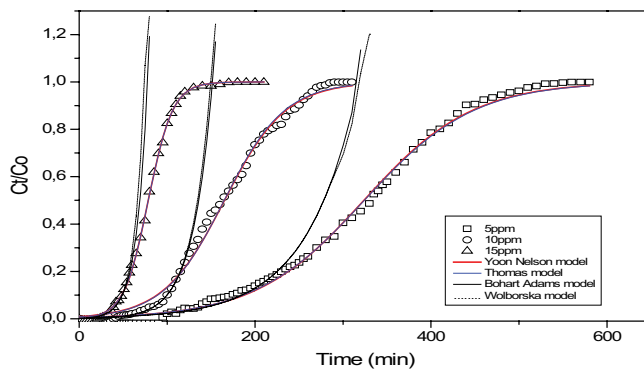


Fig. 9. Comparison of theoretical and experimental penetration curves at different Cr(VI) concentrations according to the models studied for Cr(VI) adsorption by ESM ($F = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $\text{pH} = 3 \pm 0.1$, and $T = 298 \text{ K}$).

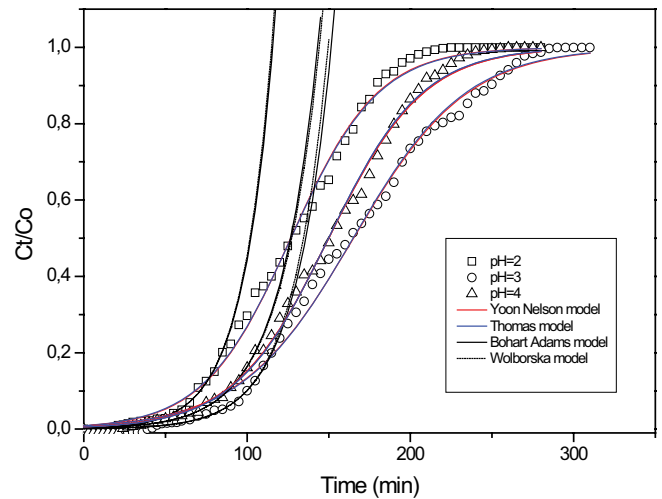


Fig. 10. Comparison of theoretical and experimental penetration curves at different pH according to the models studied for Cr(VI) adsorption by ESM ($F = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, and $T = 298 \text{ K}$).

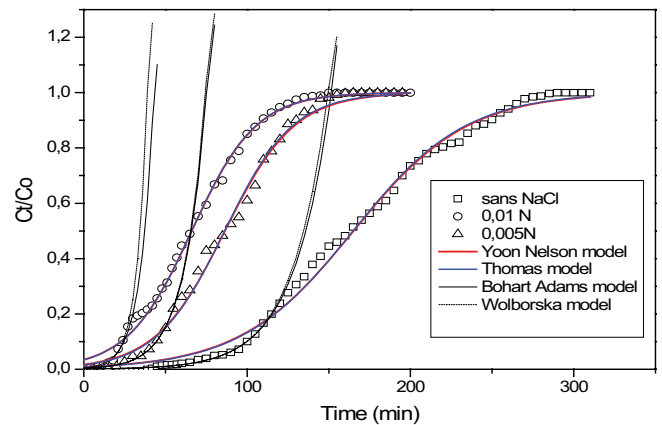


Fig. 11. Comparison of theoretical and experimental penetration curves at different pH concentrations according to the models studied for Cr(VI) adsorption by ESM ($F = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3 \pm 0.1$, and $T = 298 \text{ K}$).

Table 3
Pore properties of eggshell membrane

Parameters	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Pore diameter (\AA)	Particle density (g cm^{-3})
	13.38	0.0138	22.13	0.25

Table 4
Conditions and results for fixed-column Cr(VI) adsorption experiments

C_0 (mg L ⁻¹)	Z (mm)	F (mL min ⁻¹)	pH	T (k)	NaCl (N)	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R (%)
10	10	2	3	298	0	36	110	220	7.80	1.37	22.88	17.60
10	20	2	3	298	0	100	250	500	5.80	3.34	27.89	57.70
10	30	2	3	298	0	145	290	580	7.00	5.88	32.66	84.01
5	20	2	3	298	0	235	450	900	5.60	4.98	41.49	88.91
15	20	2	3	298	0	42	110	220	5.40	2.45	20.44	45.42
10	20	1	3	298	0	210	520	520	6.00	3.50	29.17	58.34
10	20	3	3	298	0	33	100	300	5.70	1.78	14.88	31.32
10	20	2	4	298	0	35	260	520	5.40	3.00	25.02	55.61
10	20	2	2	298	0	21	225	450	4.70	2.54	21.24	54.23
10	20	2	3	318	0	93	170	340	5.00	2.67	22.33	53.59
10	20	2	3	308	0	97	200	400	5.60	3.05	25.43	54.49
10	20	2	3	298	0.01	24	110	220	3.1	1.37	11.48	44.47
10	20	2	3	298	0.005	45	130	260	3.30	1.77	14.78	53.77

4. Regeneration

The desorption of Cr(VI) species adsorbed onto the ESM bed column was realized by washing with distilled water. The regenerated ESM bed column was reused to adsorb Cr(VI). As can be seen in Figs. 13 and 14, the ESM showed a good performance in removing Cr(VI) from the solution during the ninth adsorption–desorption cycles. It was found that the adsorption capacity for Cr(VI) was reduced after each cycle. The decrease in removal efficiency can be attributed to the loss of partial reduction property of ESM during adsorption–desorption processes. The adsorption efficiency decreased from 57.70% to 44.24% after the tenth adsorption [54].

5. Modeling

5.1. Model of Thomas and Yoon–Nelson

According to Table 5, it is interesting to observe that the R² coefficient values for the two models Thomas and Yoon–Nelson are greater than 0.98 for all parameters, also

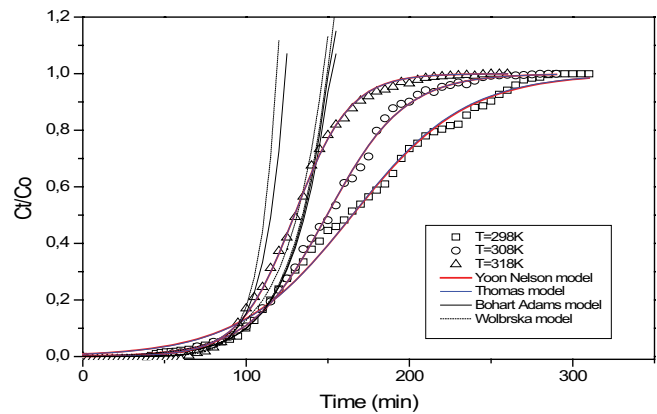


Fig. 12. Comparison of theoretical and experimental penetration curves at different temperature according to the models studied for Cr(VI) adsorption by ESM ($F = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, and $\text{pH} = 3 \pm 0.1$).

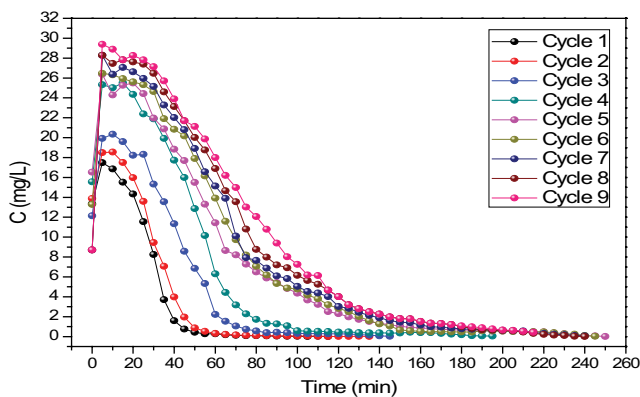


Fig. 13. Desorption of Cr(VI) from ESM column using distilled water ($F = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, and $T = 298^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$).

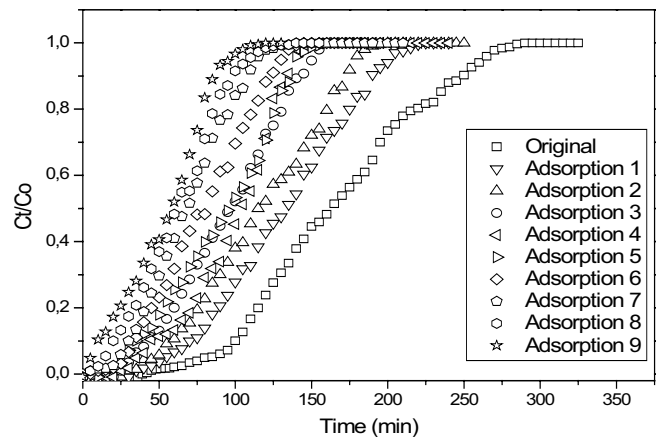


Fig. 14. Breakthrough curves for regenerated ESM ($F = 2 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 20 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, and $T = 298^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$).

Table 5
Parameters of Thomas and Yoon–Nelson models for Cr(VI) adsorption by ESM at different conditions using non-linear regression

C_0 (mg L ⁻¹)	Z (mm)	F (mL min ⁻¹)	pH	T (k)	NaCl (N)	Thomas model				Yoon–Nelson model			
						$K_{th} \times 10^3$ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_{th} (mg g ⁻¹)	q_{exp} (mg g ⁻¹)	R^2	$K_{YN} \times 10^3$ (ml min ⁻¹)	τ (min)	τ_{exp} (min)	R^2
10	10	2	3	298	0	6.22	21.64	22.88	0.9959	62.05	64.95	65	0.9923
10	20	2	3	298	0	2.90	27.48	27.89	0.9958	28.62	165.14	165	0.9939
10	30	2	3	298	0	2.77	23.61	32.66	0.9935	27.37	212.77	215	0.9905
5	20	2	3	298	0	3.23	26.97	41.49	0.9963	15.98	324.13	330	0.9947
15	20	2	3	298	0	4.82	19.66	20.44	0.9993	72.39	78.63	80	0.9987
10	20	1	3	298	0	1.42	28.09	29.17	0.9930	14.02	337.76	335	0.9889
10	20	3	3	298	0	11.78	12.39	14.88	0.9915	117.79	49.57	51	0.9844
10	20	2	4	298	0	3.49	24.97	25.02	0.9976	34.40	149.96	150	0.9972
10	20	2	2	298	0	3.77	21.12	21.24	0.9971	37.23	126.82	125	0.9959
10	20	2	3	318	0	5.88	21.59	22.33	0.9989	59.06	129.53	130	0.9981
10	20	2	3	308	0	4.23	24.91	25.43	0.9987	42.28	149.49	150	0.9979
10	20	2	3	298	0.01	5.08	11.00	11.48	0.9966	50.51	66.10	65	0.9934
10	20	2	3	298	0.005	4.80	14.36	14.78	0.9952	46.99	86.39	85	0.9924

the adsorption capacities and τ values calculated by the two models and the value obtained experimentally are close enough. The rate constant of Thomas and Yoon–Nelson increases with increasing flow rate, however τ decreases accordingly. This is due to the driving force of adsorption [41] and on the fact that a higher flow rate would permit an early achievement of the adsorption equilibrium. It can be argued that both models studied are appropriate to describe Cr(VI) adsorption [55].

5.2. Model of Bohart–Adams and Wolborska

For both models, according to Table 6, the correlation coefficient is greater than 0.90 for all the parameters studied, reflecting the applicability of these two models.

Table 6
Parameters of Bohart–Adams and Wolborska models for Cr(VI) adsorption by ESM at different conditions using non-linear regression

C_0 (mg L ⁻¹)	Z (mm)	F (mL min ⁻¹)	pH	T (k)	NaCl (N)	Bohart–Adams model				Wolborska model			
						$K_{BA} \times 10^3$ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	N_0 (mg L ⁻¹)	N_{exp} (mg L ⁻¹)	R^2	β_a (min ⁻¹)	N_0 (mg L ⁻¹)	N_{exp} (mg L ⁻¹)	R^2
10	10	2	3	298	0	8.80	1,557.78	1,598.85	0.9915	14.05	1,526.76	1,598.85	0.9851
10	20	2	3	298	0	4.46	1,929.86	1,948.95	0.9818	8.80	1,905.13	1,948.95	0.9744
10	30	2	3	298	0	5.16	2,380.29	2,249.62	0.9901	12.28	2,380.29	2,249.62	0.9901
5	20	2	3	298	0	3.47	2,025.63	2,899.32	0.9033	7.02	2,025.11	2,899.32	0.9033
15	20	2	3	298	0	5.35	1,486.90	1,428.34	0.9815	8.53	1,418.71	1,428.34	0.9707
10	20	1	3	298	0	2.18	1,979.56	2,038.39	0.9667	4.32	1,979.51	2,038.39	0.9664
10	20	3	3	298	0	12.68	981.52	1,039.81	0.9903	12.95	956.29	1,039.81	0.9836
10	20	2	4	298	0	4.18	1,824.20	1,723.37	0.9821	7.56	1,837.23	1,723.37	0.9677
10	20	2	2	298	0	5.19	1,474.45	1,463.01	0.9821	7.70	1,465.46	1,463.01	0.9706
10	20	2	3	318	0	7.78	1,581.20	1,560.42	0.9640	13.98	1,513.37	1,560.42	0.9572
10	20	2	3	308	0	4.63	1,913.22	1,777.04	0.9702	8.18	1,874.35	1,777.04	0.9575
10	20	2	3	298	0.01	12.54	546.49	802.22	0.9673	7.66	495.79	802.22	0.9799
10	20	2	3	298	0.005	7.54	957.01	1,032.82	0.9852	7.29	949.06	1,032.82	0.9606

Due to the predominance of external mass transfer activities, the mass transfer coefficient increases with increasing flow rate [56].

5.3. Model of BDST

According to Fig. 15 and Tables 5 & 7, all R^2 determination coefficients exceeded 0.98, indicating that the BDST model perfectly represents Cr(VI) adsorption. At C_t/C_0 about 0.7 and 0.9, the constant K_{AB} has negative abnormal values, indicating a certain limitation of the BDST model [57].

6. Conclusion

In this work, ESM was valorized and used as an adsorbent for the removal of Cr(VI) from water in a dynamic system.

Table 7
Calculated constants of BDST model for Cr(VI) adsorption

C_t/C_0	a (min cm ⁻¹)	b (min)	$K_{AB} \times 10^3$ (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N'_0 (mg L ⁻¹)	R^2
0.1	5.70	-18.66	11.77	1,452.189	0.9950
0.3	6.00	-3.33	101.11	1,528.62	0.9976
0.5	7.50	-1.66	234.44	1,910.77	0.9941
0.7	8.75	3.33	-127.15	2,229.23	0.9868
0.9	9.00	36.66	-12.24	2,292.93	0.9838

Table 8
Comparison of Cr(VI) adsorption performances by ESM adsorbents

Adsorbent	Adsorption mode	Bed	Amount of adsorbent (g)	Removal of Cr(VI) (%)	References
ESM	Batch		0.05	47	[25]
			3.78	81.47	[51]
	Dynamic	2.2 cm × 3 cm	/	100	[23]
		1 cm × 2 cm	0.12	88.91	This study

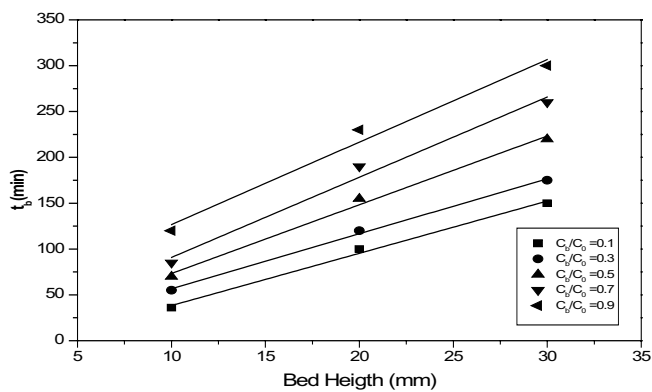


Fig. 15. Linear regression of BDST model at different breakthrough points ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ and $F = 2 \text{ mL L}^{-1}$).

To understand better the adsorptive proprieties of ESM, the material was fully characterized using different methods. ESM is rich with amides, amines and carboxylic groups and exhibits a porous and interlaced fibrous morphology. The specific surface area was $13.38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. pH_{pzc} of ESM was found to be 7.51. Several operating parameters were investigated. Overall, the best adsorption capacity was found to be 41.49 mg g^{-1} under the following conditions: flow rate of 2 mL min^{-1} , Cr(VI) concentration of 5 mg L^{-1} , bed height of 20 mm , pH 3 and a temperature of 298 K .

The five models applied, Thomas, Yoon–Nelson, Bohart–Adams, Wolborska, and BDST were considered appropriate to describe the dynamic behavior for Cr(VI) adsorption.

Symbols

- C_0 — Initial Cr(VI) concentration, mg L^{-1}
- C_t — Effluent Cr(VI) concentration, mg L^{-1}

- V_{eff} — Effluent volume, mL
- F — Influent flow rate, mL min^{-1}
- t_e — Time of exhaustion, min
- t_b — Time at breakthrough, min
- q_{total} — Total weight of Cr(VI) adsorbed by adsorbent in column, mg
- q_{exp} — Weight of Cr(VI) adsorbed per g of adsorbent from experiment, mg g^{-1}
- m — Adsorbent mass, g
- N_{exp} — Experimental maximum sorption capacity, mg L^{-1}
- V — Volume of solution, mL
- R — Percentage of removal, %
- W_{total} — Total amount of Cr(VI) sent to column, mg
- C_{ads} — Adsorbed Cr(VI) concentration, mg L^{-1}
- t — Service time of the column, min
- K_{th} — Kinetic constant of Thomas model, $\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- U — Linear velocity, mm min^{-1}
- K_{YN} — Kinetic constant of Yoon–Nelson model, min^{-1}
- K_{BA} — Kinetic constant of Bohart–Adams model, $\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- Z — Height of the bed, mm
- N_0 — Maximum sorption capacity, mg L^{-1}
- C_b — Breakthrough concentration, mg L^{-1}
- N'_0 — Adsorption capacity in BDST model, mg L^{-1}
- T — Temperature, $^{\circ}\text{C}$, K
- pH_{pzc} — pH of point of zero charge
- pH_i — Initial pH of the solution
- pH_f — Final pH of the solution
- ΔpH — Difference between pH_f and pH_i

Greek

- τ — Time required for 50% adsorbate breakthrough from Yoon–Nelson model, min

β_a — Kinetic coefficient of the external mass transfer in the Wolborska model, min^{-1}

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the financial support of the Algerian Ministry of Higher Education.

References

- [1] P.K. Tyagi, Study of potentiality of coal fly ash for the removal of Cr(VI) from industrial wastewater: equilibrium and kinetic studies, *Int. J. Eng. Technol. Sci. Res.*, 4 (2017) 836–843.
- [2] M. Costa, C.B. Klein, Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans, *Crit. Rev. Toxicol.*, 3 (2006) 155–163.
- [3] M.H. Dehghani, M.M. Taher, A.K. Bajpai, B. Heibati, I. Tyagi, M. Asif, S. Agarwal, V.K. Gupta, Removal of noxious Cr(VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.*, 279 (2015) 344–352.
- [4] S.C.W. Sakti, Y. Narita, T. Sasaki, N.S. Tanaka, A novel pyridinium functionalized magnetic chitosan with pH-independent and rapid adsorption kinetics for magnetic separation of Cr(VI), *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (2015) 1953–1961.
- [5] R. Djellabi, F.M. Ghorab, S. Nouacer, A. Smara, O. Khiredine, Cr(VI) photocatalytic reduction under sunlight followed by Cr(III) extraction from TiO_2 surface, *Mater. Lett.*, 176 (2016) 106–109.
- [6] M. Moradi, A. Dehpahlavan, R. Rezaei Kalantary, A. Ameri, M. Farzadkia, H. Izanloo, Application of modified bentonite using sulfuric acid for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *Environ. Health Eng. Manage.*, 2 (2015) 99–106.
- [7] S.M. Borghe-ei, J. Goodarzi, M. Mohseni, A. Amouei, Efficiency of removing chromium from plating industry wastewater using the electrocoagulation method, *Q. Int. Arch. Health Sci.*, 2 (2015) 83–87.
- [8] R. Djellabi, B. Yang, Y. Wang, X. Cui, X. Zhao, Carbonaceous biomass-titania composites with Ti–O–C bonding bridge for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) under narrow visible light, *Chem. Eng. J.*, 366 (2019) 172–180.
- [9] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.*, 92 (2011) 407–418.
- [10] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, N.S. Thomaidis, J. Xu, Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review, *J. Hazard. Mater.*, 323 (2017) 274–298.
- [11] S. Yadav, V. Srivastava, S. Banerjee, C.H. Weng, Y.C. Sharma, Adsorption characteristics of modified sand for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Catena.*, 100 (2013) 120–127.
- [12] S. Rangabhashiyam, N. Selvaraju, B.R. Mohan, P.K.M. Anzil, K.D. Amith, E.R. Ushakumary, Hydrous cerium oxide nanoparticles impregnated *Enteromorpha* sp. for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *J. Environ. Eng.*, 142 (2016) 1–9.
- [13] M.M. Matlock, B.S. Howerton, D.A. Atwood, Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage, *Water Res.*, 36 (2002) 4757–4764.
- [14] X. Li, P.G. Green, C. Seidel, C. Gorman, J.L. Darby, Chromium removal from strong base anion exchange waste brines, *J. AWWA*, 108 (2016) E247–E255.
- [15] P.A. Vinodhini, P.N. Sudha, Removal of heavy metal chromium from tannery effluent using ultrafiltration membrane, *Text. Clothing Sustainable*, 2 (2017) 5.
- [16] R. Djellabi, M.F. Ghorab, T. Sehili, Simultaneous removal of methylene blue and hexavalent chromium from water using $\text{TiO}_2/\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}/\text{Sunlight}$, *CLEAN – Soil, Air, Water*, 45 (2017) 1–7.
- [17] C. Djelloul, O. Hamdaoui, Removal of cationic dye from aqueous solution using melon peel as nonconventional low-cost sorbent, *Desal. Wat. Treat.*, 52 (2014) 7701–7710.
- [18] A. Bhatnagar, V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Coconut-based biosorbents for water treatment—A review of the recent literature, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 160 (2010) 1–15.
- [19] D.S.I.V.M. Macoveanu, Ligno-cellulosic materials for wastewater treatment, *Environ. Eng. Manage. J.*, 5 (2006) 119–134.
- [20] D. Suteu, C. Zaharia, Sawdust as biosorbent for removal of dyes from wastewaters. Kinetic and thermodynamic study, *Chem. Bull. “Politehnica” Univ.*, 56 (2011) 85–88.
- [21] A. Bhatnagar, A.K. Jain, A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water, *J. Colloid Interface Sci.*, 281 (2005) 49–55.
- [22] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.*, 97 (2006) 1061–1085.
- [23] V. Nandini, P.T. Shruthi, S. Tharannum, V.K. Murthy, Study of eggshell membrane as a potent adsorbent of chromium, *Int. J. Res.*, 2 (2015) 1262–1269.
- [24] H. Daraei, A. Mittal, J. Mittal, H. Kamali, Optimization of Cr(VI) removal onto biosorbent eggshell membrane: experimental and theoretical approaches, *Desal. Wat. Treat.*, 52 (2014) 1307–1315.
- [25] B. Liu, Y. Huang, Polyethyleneimine modified eggshell membrane as a novel biosorbent for adsorption and detoxification of Cr(VI) from water, *J. Mater. Chem.*, 43 (2011) 17413–17418.
- [26] V. Ponnusami, V. Gunasekar, S.N. Srivastava, Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: multivariate regression analysis, *J. Hazard. Mater.*, 169 (2009) 119–127.
- [27] J. Zhang, L. Chen, H. Yin, S. Jin, F. Liu, H. Chen, Mechanism study of humic acid functional groups for Cr(VI) retention: two-dimensional FTIR and ^{13}C CP/MAS NMR correlation spectroscopic analysis, *Environ. Pollut.*, 225 (2017) 86–92.
- [28] A. Gupta, C. Balomajumder, Simultaneous continuous removal of Cr(VI) and phenol from binary synthetic simulated waste water in tea waste packed bed column: kinetic modeling, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 37 (2016) 656–664.
- [29] H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1664–1666.
- [30] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 45 (1984) 509–516.
- [31] G.S. Bohart, E.Q. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.*, 42 (1920) 523–544.
- [32] A. Wolborska, Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution, *Water Res.*, 23 (1989) 85–91.
- [33] E.A. El-Sofany, R.E. Hassan, E.H. Borai, Fixed Bed Column Study for Separation of Light Lanthanides by Dowex-50X8, *Environ. Eng. Sci.*, 2 (2011) 101–116.
- [34] N. Wang, Z. Ma, S. Zhou, G. Liang, Facile fabrication of SERS substrate based on food residue eggshell membrane, *Chem. Phys. Lett.*, 666 (2016) 45–50.
- [35] J. Choi, B. Pant, C. Lee, M. Park, S.J. Park, H.Y. Kim, Preparation and characterization of eggshell membrane/PVA hydrogel via electron beam irradiation technique, *J. Ind. Eng. Chem.*, 47 (2017) 41–45.
- [36] W. Bessashia, Z. Hattab, Y. Berredjem, R. Djellabi, R. Zerdoum, A. Allaoui, A. Gheid, K. Guerfi, Utilization of powdered eggshell waste for rhodamine B removal: evaluation of adsorptive efficiencies and modeling studies, *Sens. Lett.*, 16 (2018) 128–136.
- [37] A. Mittal, M. Teotia, R.K. Soni, J. Mittal, Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: a review, *J. Mol. Liq.*, 223 (2016) 376–387.
- [38] B.D. Zdravkov, J.J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, Pore classification in the characterization of porous materials: a perspective, *Cent. Eur. J. Chem.*, 5 (2007) 385–395.
- [39] S. Park, K.S. Choi, D. Lee, D. Kim, K.T. Lim, K.H. Lee, H. Seonwoo, J. Kim, Eggshell membrane: review and impact on engineering, *Biosyst. Eng.*, 151 (2016) 446–463.
- [40] B.J. Tiimob, G. Mwinyelle, W. Abdela, T. Samuel, S. Jeelani, V.K. Rangari, Nanoengineered eggshell-silver tailored copolyester

- polymer blend film with antimicrobial properties, *J. Agric. Food Chem.*, 65 (2017) 1967–1976.
- [41] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.*, 39 (2004) 599–613.
- [42] O. Hamdaoui, Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns, *J. Hazard. Mater.*, 138 (2006) 293–303.
- [43] Y. Yan, Q. An, Z. Xiao, W. Zheng, S. Zhai, Flexible core-shell/ bead-like alginate@PEI with exceptional adsorption capacity, recycling performance toward batch and column sorption of Cr(VI), *Chem. Eng. J.*, 313 (2017) 475–486.
- [44] S. Sadaf, H.N. Bhatti, Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45 (2014) 541–553.
- [45] M. Tamez Uddin, M. Rukanuzzaman, M. Maksudur Rahman Khan, M. Akhtarul Islam, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: a fixed-bed column study, *J. Environ. Manage.*, 90 (2009) 3443–3450.
- [46] R. Mazouz, N. Filali, Z. Hattab, K. Guerfi, Valorization of granulated slag of Arcelor-Mittal (Algeria) in cationic dye adsorption from aqueous solution: column studies, *J. Water Reuse Desal.*, 6 (2016) 204–213.
- [47] T. Zang, Z. Cheng, L. Lu, Y. Jin, X. Xu, W. Ding, J. Qu, Removal of Cr(VI) by modified and immobilized *Auricularia auricula* spent substrate in a fixed-bed column, *Ecol. Eng.*, 99 (2017) 358–365.
- [48] J. Pradhan, S.N. Das, R.S. Thakur, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud, *J. Colloid Interface Sci.*, 217 (1999) 137–141.
- [49] S.S. Baral, S.N. Das, P. Rath, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Biochem. Eng. J.*, 31 (2006) 216–222.
- [50] F. Momenbeik, F.T. Riahi, Chemically modified eggshell membrane as an adsorbent for solid-phase-extraction of morphine followed by high performance liquid chromatography analysis, *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, 1 (2014) 108–116.
- [51] Z. Zou, Y. Tang, C. Jiang, J. Zhang, Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (2015) 898–905.
- [52] H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, X. Chen, L. Leng, H. Wang, H. Li, G. Zeng, Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide-Fe₃O₄ magnetic composites and its application for the Cr(VI) removal, *Chem. Eng. J.*, 262 (2015) 597–606.
- [53] M. Meng, Y. Feng, M. Zhang, Y. Liu, Y. Ji, J. Wang, Y. Wu, Y. Yan, Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based imprinted adsorbent: a fixed-bed column study, *Chem. Eng. J.*, 225 (2013) 331–339.
- [54] R. Zerdoum, Z. Hattab, Y. Berredjem, R. Mazouz, Removal of methylene blue from water using eggshell membrane fixed bed, *Desal. Wat. Treat.*, 81 (2017) 252–264.
- [55] A. Singh, D. Kumar, J.P. Gaur, Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor, *Water Res.*, 46 (2011) 779–788.
- [56] Z.Z. Chowdhury, S.M. Zain, A.K. Rashid, R.F. Rafique, K. Khalid, Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn(II) ions from wastewater by using *Mangostana garcinia* peel-based granular-activated carbon, *J. Chem.*, 2013 (2013), doi: 10.1155/2013/959761.
- [57] W. Zhang, L. Dong, H. Yan, H. Li, Z. Jiang, X. Kan, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column, *Chem. Eng. J.*, 173 (2011) 429–436.



Removal of basic fuchsin from aqueous solutions by low-cost peanut shells adsorbent in a fixed bed column

Amina Lahmar^a, Zhour Hattab^{a,*}, Radia Zerdoum^b, Amina Berredjem^b, Ridha Djellabi^a, Kamel Guerfi^a

^aLaboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Badji-Mokhtar University, B.P.12, Annaba 23000, Algeria, emails: zoumourouda20012000@yahoo.fr (Z. Hattab), anima.lahmar@gmail.com (A. Lahmar), ridha.djellabi@yahoo.com (R. Djellabi), k_guerfi@yahoo.fr (K. Guerfi)

^bScience and Technology Laboratory of Water and Environment, Faculty of Science and Technology, Mohammed Cherif Messadia University, Souk Ahras 41000, Algeria, emails: environnement2004@yahoo.fr (R. Zerdoum), y_berredjem@yahoo.fr (Y. Berredjem)

Received 8 August 2019; Accepted 21 February 2020

ABSTRACT

The current study aims to valorize a raw peanut shell powder (PSP) as an innovative biomaterial for the recovery of basic fuchsin (BF) from the water via a dynamic adsorption process. In particular, the influence of some operating parameters such as flow rate, bed height, BF concentration, pH of the solution, ionic strength and temperature on the breakthrough curve was studied. The Fourier transform infrared spectroscopy analysis confirms the dominant presence of cellulose, hemicellulose, lignin and xylene in PSP which is in good agreement with the X-ray diffraction analysis. Scanning electron microscopy images show that PSP has a morphology rich with hollow cavities with a high roughness that is favorable to the binding of organic molecules. The value of the Zeta potential (2.30 mV) confirms a positive charge of the material surface which is in good agreement with the curve pH_{PZC} (PZC – point of zero charge). The adsorption tests showed that overall, an optimal adsorption efficiency of 98% can be achieved for a flow rate of 4 mL min⁻¹, an initial concentration of 5 mg L⁻¹, a bed height of 55 mm, a pH 6 and a temperature of 298 K. Four kinetic models (Thomas, Yoon–Nelson, Bohart–Adams, and Wolborska) were proposed to predict the breakthrough curves using non-linear regression and determine the characteristic parameters of the column, namely the kinetic constants of Thomas (3.14×10^{-3} ml mg⁻¹ min⁻¹) and Yoon–Nelson (13.62×10^{-3} min⁻¹), the sorption rate coefficient of Bohart–Adams (2.86×10^{-3} ml mg⁻¹ min⁻¹) and the external mass transfer kinetic coefficient of Wolborska (15.90 min⁻¹). The results indicate that the four proposed models are adequate for describing the breakthrough curve and that the data is in good agreement with the bed depth service time model with some limitations.

Keywords: Peanut shells; Basic fuchsin; Dynamic adsorption; Non-linear regression; Modeling

1. Introduction

Access to purified and safe drinking waters has become a worldwide issue. To address this challenge, industrial demand has increased for innovative and improved water treatment methods [1]. The intensive use of dyes in varying

industries often results in high polluted wastewater; and therefore, such colored wastewater can cause serious environmental and health issues [2,3].

Basic fuchsin (BF), triaminotriphenylmethane (C₂₀H₂₀ClN₃) and its chemical structure is shown in Fig. 1 [4] is widely used as a coloring agent for textile materials, muscles, collagen, leather, mitochondria, and tuberculosis bacilli [5]

* Corresponding author.

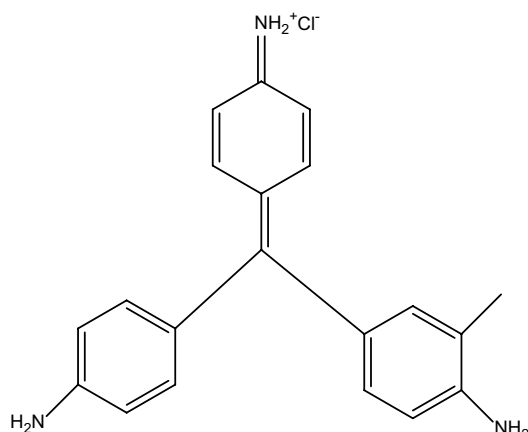


Fig. 1. Chemical structure of basic fuchsin.

which makes it one of the most common dye in industrial effluents [5]. It is important to highlight that the contact with dyes usually causes a wide range of toxicity [6] such as gastrointestinal irritation with nausea, vomiting, and diarrhea, irritation to the respiratory tract [7], severe eye and skin irritation [8] affect the nervous system with headache, dizziness, lethargy, and muscle contraction. Its toxicity includes carcinogenic and has also mutagenic effects [9], damage to the organs such as blood, liver, spleen, and thyroid [10]. It has fungicidal, anesthetic and bactericidal properties [11,12]. Various processes for removing dye from wastewater have been used [13–21], including physicochemical and biological processes that are difficult to manage and costly or less efficient. For this reason, the search for economical adsorbents, preferably derived from locally available waste, has, therefore, become one of the main axes of research [22]. Biosorption technology offers an efficient and economical alternative compared to the conventional decontamination methods [23–28]. It offers numerous advantages such as low cost, high efficiency, no additional nutrients required, minimization of chemical or biological sludge and the possibility of effluent recovery [29–36]. With regard to the elimination of BF, and to the best of authors' knowledge, little research has recently been reported in the literature using different techniques and adsorbents such as dead biomass of *Aspergillus niger* [37], biosorbent *Citrobacter* [38], treated malted sorghum mash [39], silver colloid [40], *Zizania latifolia* [41], Euryale Ferox Salisbury seed shell [42], biogenic apatite (fish bones) [43], activated leather waste [44], mesoporous carbons [45], modified cellulose [46], modified iron oxide nanoparticles [47]. The accumulation of agro-industrial waste has caused two major problems: the occupation of land space and pollution due to the dumping of this waste. In this context, the use of agro-industrial waste as adsorbents for the removal of dyes represents a beneficial combination of economic and environmental considerations.

Peanut shells are a by-product of peanut processing and have the advantages of a wide range of sources, high production volumes, low costs and are environmentally friendly. Their use as a bioadsorbent has attracted increasing interest in recent years due to their high adsorption capacity.

Only a small proportion of the peanut shells are recycled as fuel or food, while most of peanut shells are discarded or burned, resulting in a waste of resources. Several studies deal with the use of peanut shells as adsorbent materials or activated carbon made from peanut shells have been reported for the removal of dyes, heavy metals and other pollutants [48].

The objective of this work was the removal of BF from aqueous solutions by peanut shell powder (PSP) in fixed-bed columns. The influence of some influencing factors such as flow rate, bed height, concentration, temperature, pH and ionic strength were investigated during the column tests.

2. Materials and methods

Peanut shell was recovered from local agricultural fields in southern Algeria's Wadi Souf region. Hydrogen chloride (HCl), sodium hydroxide (NaOH), sodium chloride (NaCl) and BF were purchased from Sigma-Aldrich-Fluka (Saint-Quentin, Fallavier, France).

2.1. Preparation of adsorbent

Peanut shells were washed with distilled water to remove impurities, dried in open air than in an oven at 105°C for 24 h to remove residual moisture. The as-obtained sample was ground in an electric grinder and then sieved using a sieve (Afnor, London, UK). Only particles with diameters between 315 and 500 μm were used for further studies.

2.2. Characterization of peanut shell

Morphological observations were performed by scanning electron microscopy (SEM) using (Quanta 200 Field Electron and Ion Company) combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The EDX analysis was used for elemental composition present in the sample. Functional groups were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) using IR⁻¹ affinity in combination with a single attenuated total reflectance reflection. The structure and purity were checked by X-ray diffraction (XRD) using Rigaku Ultima IV, (Neu-Isenburg, Germany) diffractometer equipped with copper K α ($\lambda = 1.5460 \text{ \AA}$) radiation source, operating at 40 kV and 40 mA, with a scanning rate of 0.01 min⁻¹ and 2 θ range 0°–70°. Specific surface area Brunauer–Emmett–Teller (BET) which determines the porosity of adsorbent, was determined from nitrogen adsorption isotherm at 77 K using NOVA Quantachrome, (Boynton Beach, US) (NOVA 1000e). Before measurement, each sample was degassed at 150°C for 1 h in a nitrogen atmosphere. Zeta potential measurement which reflects the electrical potential at the interface between the adsorbent particles and the adjacent liquid was realized using a Zetasizer 2000, (Malvern Co., (England) instrument equipped at a temperature of 21°C and a pH of 5.63, in order to measure the strength of attractive/repulsive interactions between particles and to obtain information on surface properties of suspended particles. To check the thermal stability of PSP, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were carried out on METTLER TOLEDO, (Columbus, Ohio, US), STARe TGA/DSC 3 +

System, at a heating rate from $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (30 mL min^{-1}) up to 600°C under N_2 flow gas atmosphere. Point of zero charge (PZC) to determine the value at which acid or basic functional groups no longer contribute to the pH of the solution, was performed according to the method described by Ponnusami et al. [49]. The PZC value of PSP was obtained from the curve representing $\text{pH}_f\text{--pH}_i$ values as a function of pH of PSP. PZC value corresponds to the intersection value with the abscissa axis, where $\Delta\text{pH} = 0$.

2.3. Column adsorption experiments

Column experiments were performed in a glass column (diameter: 11 mm, length: 300 mm).

The residual BF concentration was determined at a wavelength of $\lambda_{\text{max}} = 546\text{ nm}$ using a UV-Vis spectrophotometer (JENWAY 7315, Staffordshire, England).

2.4. Analysis of experimental data

The adsorption failure profiles of BF are obtained from $\frac{C_t}{C_0} = f(t)$, where C_t and C_0 represent the effluent and influent concentrations, respectively, t is the service time. The volume of treated effluent is represented by the following equation [50].

$$V_{\text{eff}} = F(t_e) \quad (1)$$

where F (mL min^{-1}) and t_e (min) is the entry flow rate and saturation time.

The total amount of BF adsorbed in the PSP bed column is calculated using the following equation [51]:

$$q_{\text{total}} = \frac{F}{1,000} A = \frac{F}{1,000} \int_0^{t=\text{total}} C_{\text{ads}} dt \quad (2)$$

$C_{\text{ads}} = (C_0 - C_t)$, the breakthrough is obtained by tracing $C_{\text{ads}} = f(t)$ where A is the area under the curve $C_{\text{ads}} = f(t)$, C_0 is the initial concentration of BF and C_t is the BF concentration of the effluent, respectively.

Meanwhile, q_{exp} (mg g^{-1}) is calculated by dividing the total quantity by the mass of biosorbent m [52]:

$$q_{\text{exp}} = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (3)$$

In addition, N_{exp} (mg L^{-1}) can be calculated from the adsorption capacity as follows [53]:

$$N_{\text{exp}} = q_{\text{exp}} \frac{m}{V} \quad (4)$$

where V (mL) is the volume of the adsorbent.

The quantities of adsorbate passing through the column W_{total} (mg) are determined as follows [54]:

$$W_{\text{total}} = \frac{C_0 q_{\text{total}}}{1,000} \quad (5)$$

The adsorbate absorption percentage is calculated by:

$$R\% = \frac{q_{\text{total}}}{W_{\text{total}}} \times 100 \quad (6)$$

2.5. Kinetic adsorption models

In this study, five theoretical models, Thomas, Yoon–Nelson, Bohart–Adams, Wolborska, and bed depth service time (BDST), were applied to predict the failure curves.

2.5.1. Thomas model

This model is usually applied to the progress of adsorption where external and internal diffusion limitations are absent [55]. It is used to calculate the adsorption rate constant and the concentration in the solid phase of the dye on the adsorbent from the continuous mode studies. The model is represented by the following form:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{\text{th}} m q_{\text{th}}}{U} - C_0 K_{\text{th}} t\right)} \quad (7)$$

The kinetic coefficient K_{th} and the absorption capacity q_{th} can be determined from a graph of $\frac{C_t}{C_0} = f(t)$ for a given flow rate using a non-linear regression analysis.

2.5.2. Yoon–Nelson model

Yoon–Nelson developed a simple model of adsorption and penetration of adsorbate vapor/gas onto activated carbon [56]. It is based on the assumption that the rate of decrease in the probability of the adsorbate molecule is proportional to the probability of the adsorbate penetrating the adsorbent. This model is less complicated than the other models because it does not require detailed data on the type of adsorbent, the characteristics of the adsorbent and the physical properties of the adsorption bed. For a one-component system, it is expressed as follows [56]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{K_{\text{YN}}(\tau - t)}} \quad (8)$$

where K_{YN} is the constant of speed (min^{-1}), τ is the time required for the passage of 50% sorbate (min) and t is the time (min).

2.5.3. Bohart–Adams model

This model is used to describe the initial part of the breakthrough curve, and be defined by the following equation [57]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(K_{\text{BA}} C_0 t - K_{\text{BA}} N_0 \frac{Z}{U}\right) \quad (9)$$

where C_0 and C_t (mg L^{-1}) are the initial and critical concentrations, K_{BA} ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) is the sorption rate coefficient,

N_0 (mg L⁻¹) is the sorption capacity per unit volume, Z (mm) is the bed depth, U (mm min⁻¹) is the linear velocity and t (min) is the time.

2.5.4. Wolborska model

Wolborska proposed a model based on the general mass transfer equations for the diffusion mechanism in the range of the low-concentration breakthrough curve. It can be used to experimental data describing the initial part of the breakthrough curve and can be defined as follows [58]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(\frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U}\right) \tag{10}$$

where β_a (min⁻¹) is the external mass transfer kinetic coefficient, and N_0 (mg L⁻¹), is the saturation concentration of the fixed bed reactor.

2.5.5. BDST model

This model was proposed by Bohart–Adams in 1920 [57]. It is based on the assumption that the adsorption rate is controlled by the surface reaction between the adsorbate and the unused capacity of the adsorbent [59]. It is used to estimate the bed depth required for a given operating time. A linear relationship between bed depth and operating time is given by the following equation [59]:

$$t_b = \frac{N'_0}{C_0 U} Z - \frac{1}{K_{BA} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \tag{11}$$

where t_b (min) is the operating time and N'_0 (mg L⁻¹) the sorption capacity, C_0 (mg L⁻¹) is the initial concentration, U (mm min⁻¹) is the surface velocity of the fluid and Z (mm) the height of the fixed bed, C_b (mg L⁻¹) the specific breakthrough concentration.

2.6. Test of kinetic models

The parameters of different kinetic models were obtained using non-linear analysis. The error functions were used to determine the error distribution between the predicted and experimental values. The conformity of the model is better when the error is lower [60]. The coefficient of determination, which represents the percentage variability of the dependent variable (the variance around the mean), is used to analyze the degree of fit of isothermal and kinetic models to experimental data [61]. The mathematical formulas for the Chisquare analysis χ^2 and estimated standard deviation (ESD) are given below [62]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left[\left(\frac{C_t}{C_0}\right)_c - \left(\frac{C_t}{C_0}\right)_e\right]^2}{\left(\frac{C_t}{C_0}\right)_c} \tag{12}$$

$$ESD = 100 \times \left\{ \sum \frac{\left[\left(\frac{C_t}{C_0}\right)_c - \left(\frac{C_t}{C_0}\right)_e\right]^2}{N-1} \right\}^{1/2} \tag{13}$$

where $\left(\frac{C_t}{C_0}\right)_c$ is the ratio of effluent and influent BF concentrations according to dynamic models, and $\left(\frac{C_t}{C_0}\right)_e$ is the ratio of effluent and influent BF concentrations according to experience, respectively, and N is the number of experimental data.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

3.1.1. FTIR analysis

The peaks observed in FTIR spectra for PSP before and after adsorption are assigned to various groups and bands according to their wavenumbers (cm⁻¹), Fig. 2. The bands at 3,344 and 2,922 cm⁻¹ are attributed to –OH and C–H, respectively (groups present in the lignin) while the band at 2,160 cm⁻¹ are ascribed to C=C. The bond C=O of hemicellulose and C=C are observed at 1,745 and 1,649 cm⁻¹ whereas C=O of the aromatic ring of lignin appears at 1,586 cm⁻¹. The bands detected at 1,260 cm⁻¹ corresponds to the CO of lignin and xylene. The band at 1,024 cm⁻¹ is assigned to C–OH of hemicellulose and cellulose [63], while that at 656 cm⁻¹ is due to the vibration of the aromatic compounds of lignin. On the other hand, after the adsorption of BF, there is a decrease in the intensity of the following bonds C–H, and C=O corresponding to the bands 2,922 and 1,745 cm⁻¹, respectively. This decrease could be due to the chemical interactions between the BF dye molecules and the surface of the PSPs [64]. On the other hand, a peak at 1,360 cm⁻¹ corresponds to the stretching of C–N appeared in the PSPs spectrum after BF adsorption [44]. Additionally, it can be observed a doublet due to the primary amine –NH₂ and the secondary amine =NH appeared at 3,344 and 3,229 cm⁻¹ [65–67] which are partially masked by the OH band [42], suggesting the fixation of BF onto PSP surface.

3.1.2. EDX analysis

According to Fig. 3, the highest amounts corresponded to the carbon and the oxygen prove the organic nature of the adsorbent [68,69].

3.1.3. XRD analysis

The XRD pattern shown in Fig. 4 reveals a typical spectrum of cellulosic material. Two peaks are observed; the main peak at $2\theta = 22^\circ$ associated with the presence of highly organized crystalline cellulose, and a secondary peak at $2\theta = 16^\circ$ which is often associated with a less organized polysaccharide structure. This result is confirmed by the

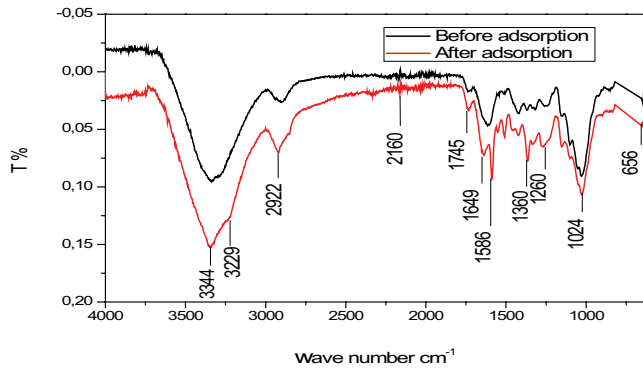


Fig. 2. FTIR spectra of PSP before and after adsorption of BF.

FTIR analysis where cellulosic peaks have been identified, it can, therefore, be concluded that PSP used is semi-amorphous, which is in good agreement with the literature [70,71].

3.2. Microstructural analysis

3.2.1. SEM observations

The textural morphology was observed by SEM analysis and the obtained images with different magnifications are shown in Fig. 5. PSP exhibits mesoporous architectures with hollow cavities which can boost the fixation of the high amount of dyes molecules [64].

3.3. Thermal analysis

3.3.1. TGA analysis

The TGA of the PSP is shown in Fig. 6. Five weight loss phases are distinct in the curve. The first phase in

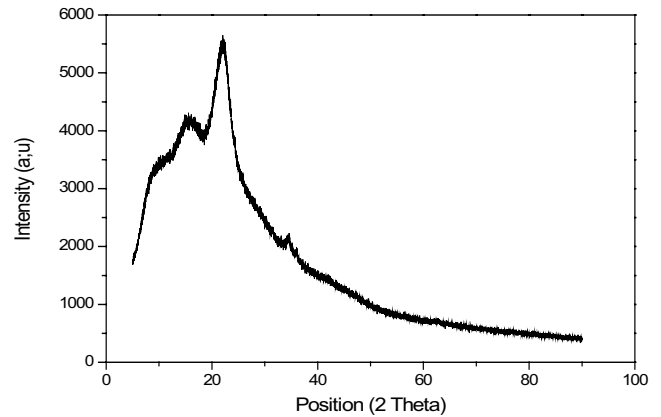


Fig. 4. XRD analysis results for the PSP before adsorption.

the temperature range (25°C–110°C) corresponds to a loss of about 8.98% of the sample weight due to physically absorbed non-dissociative water molecules as well as water maintained at the surface by hydrogen bonding (dehydration) [72]. The second weight loss is 9.02% in the temperature range of (110°C–250°C) which corresponds to the depolymerization of hemicellulose and the breakdown of glycosidic bonds [73]. The third phase is between (250°C–350°C) with the highest loss of 41.03%, it indicates the degradation of celluloses (a larger crystal structure requires a higher degradation temperature). The cleavage of the glycosidic bonds of cellulose, leading to the formation of H₂O, CO₂, alkanes and other hydrocarbon derivatives. The fourth phase corresponds to the degradation of 15.38% of the lignin at (350°C–440°C). In the temperature range (440°C–600°C), there is a fifth weight loss of 25.59%, corresponding to carbonaceous residues [74–76].

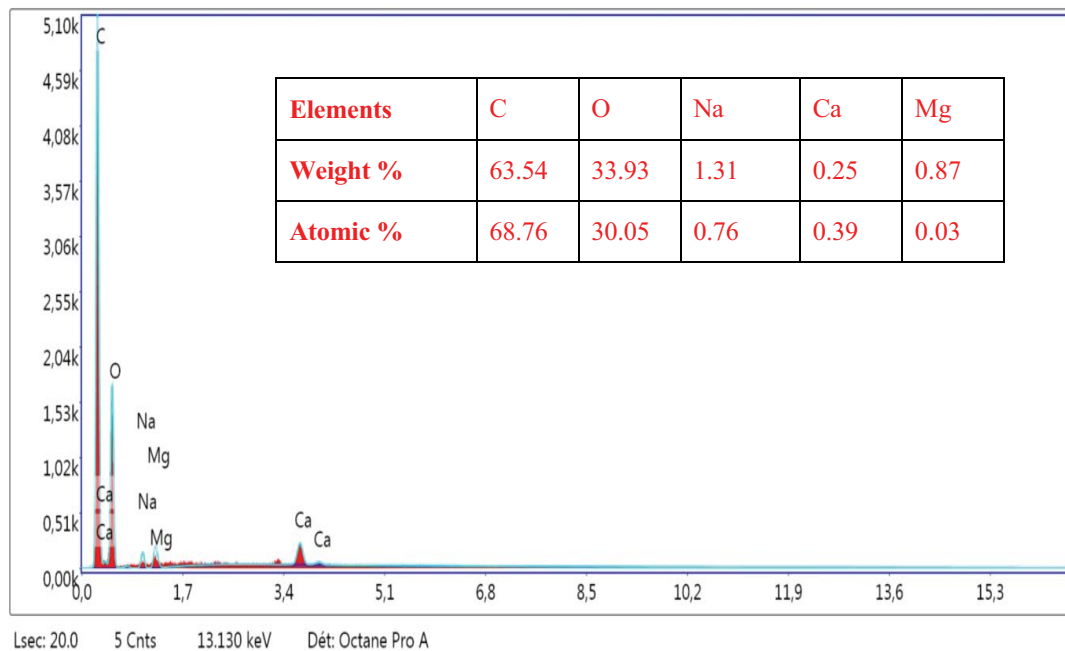


Fig. 3. EDX profile of PSP.

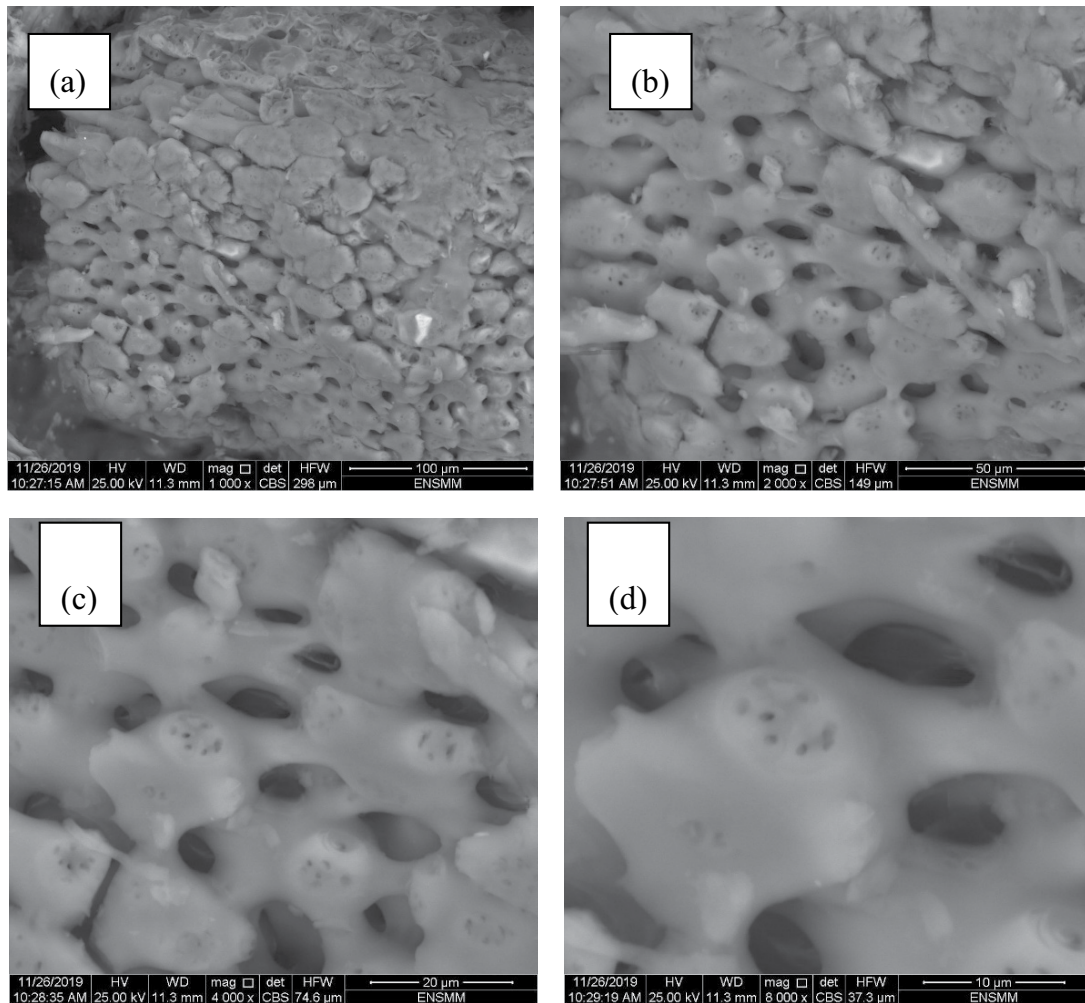


Fig. 5. SEM images of PSP before BF adsorption: (a) $\times 1,000$; (b) $\times 2,000$; (c) $\times 4,000$; and (d) $\times 8,000$.

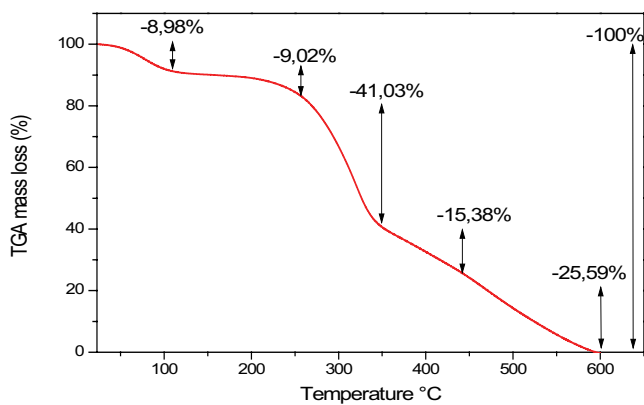


Fig. 6. TGA analysis of PSP.

3.3.2. DSC analysis

The results of DSC analysis from 10°C to 500°C are shown in Fig. 7. Different endothermic peaks were produced confirming the different losses of weights observed in TGA analysis [77].

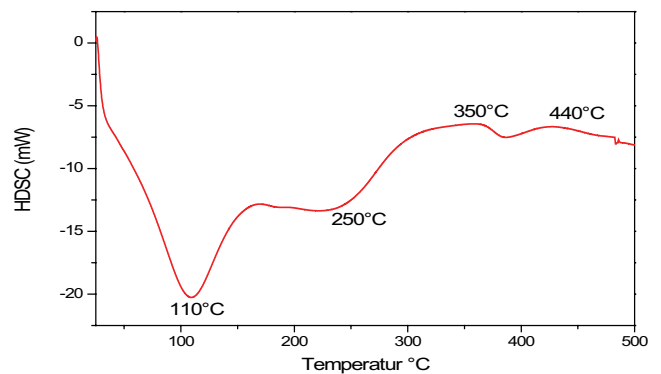


Fig. 7. DSC analysis of PSP.

3.4. BET and zeta potential measurements

The results of the specific surface area BET, the porosity measurements and the zeta potential of the PSP are presented in Table 1. The zeta potential measurement, which reflects the electrical potential at the interface between the PSP particles and the adjacent liquid, shows that PSP has a

positive zeta potential. This indicates that the PSP surface is positively charged in the water at pH 5.63, the acid pH causes the protonation of hydroxyl and carboxyl groups and would make the surface positive to a certain extent for a biomaterial containing cellulose and hemicellulose [78].

PSP exhibits a surface area of $4.92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a pore diameter of 41.22 (nm) as shown by SEM images also (mesoporous type according to UIPAC) [79].

The porous nature of PSP was determined using the N_2 adsorption–desorption isotherms, as shown in Fig. 8.

Table 1
Specific surface area and pore distribution of PSP

Parameters	PSP
BET surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	4.92
Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0.007807
Average pore diameter (nm)	41.22
Zeta potential (mV)	2.30
Particle density (g cm^{-3})	2.28

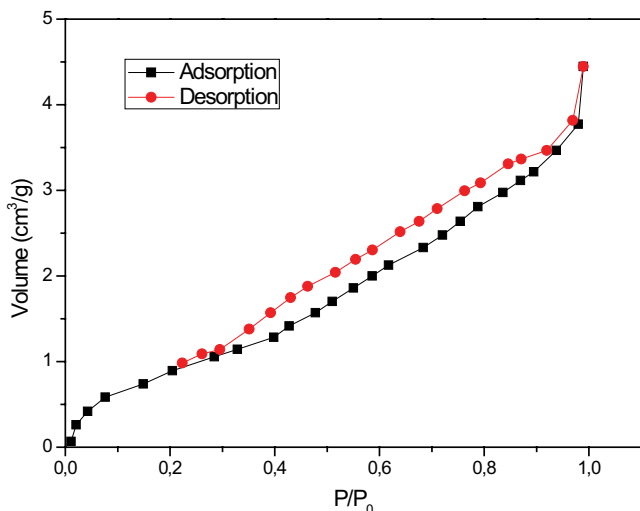


Fig. 8. N_2 adsorption–desorption isotherms of PSP.

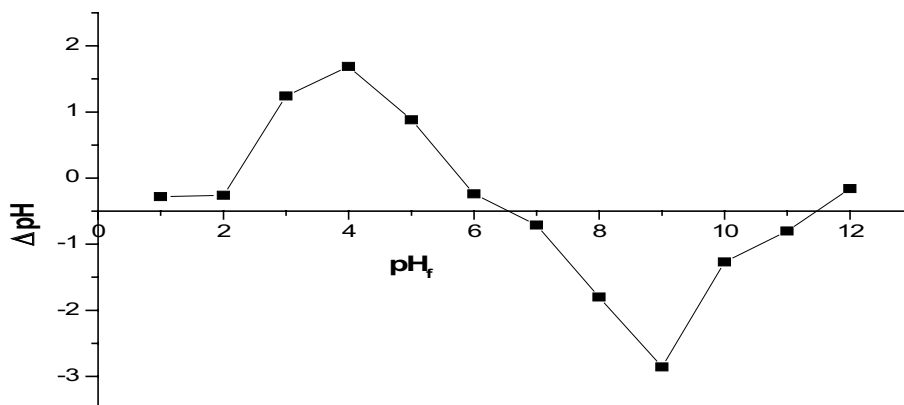


Fig. 9. Point of zero charge of PSP.

These can be classified as type IV isotherms, which are characteristic of mesoporous material [48,80].

3.5. Point of zero charge

The pH_{PZC} of an adsorbent is a very important characteristic that determines the value at which acid or basic functional groups no longer contribute to the pH of the solution [81]. Fig. 9 shows that pH_{PZC} of PSP is 6.77, which implies that its surface is positively charged at $\text{pH} < 6.77$ and negatively charged at $\text{pH} > 6.77$. This is in agreement with the results of the zeta potential.

3.6. Adsorption of BF by PSP

3.6.1. Effect of low rate

According to Fig. 10 and Table 2, the increase in flow rate causes the decrease in operating times t_b and t_e [82] and leads to the increase in volume, which in turn, increases adsorbed capacity [83], this phenomenon can be explained by the porous nature of PSP (PSP is mesoporous-type revealed in BET with structural hollow cavities in which the pollutant can be fixed), The increase in flow rate favors the mass transfer rate between the solute and the biosorbent, however, we can conclude that the contact time is sufficient for the mass transfer between the adsorbate and biomass [84].

3.6.2. Effect of bed height

The results are shown in Fig. 11 and summarized in Table 2 demonstrate that the equilibrium sorption capacity decreases with increasing bed height. This phenomenon is probably explained by the diffusion of the molecules of BF dye into the pores of the adsorbent which can be transported to the surface. These results are in good agreement with some studies in the literature [83,85,86].

3.6.3. Effect of initial concentration

The results presented in Fig. 12 indicates that with increasing the initial BF concentration the adsorption capacity increases, thereby resulting in a decrease in penetration

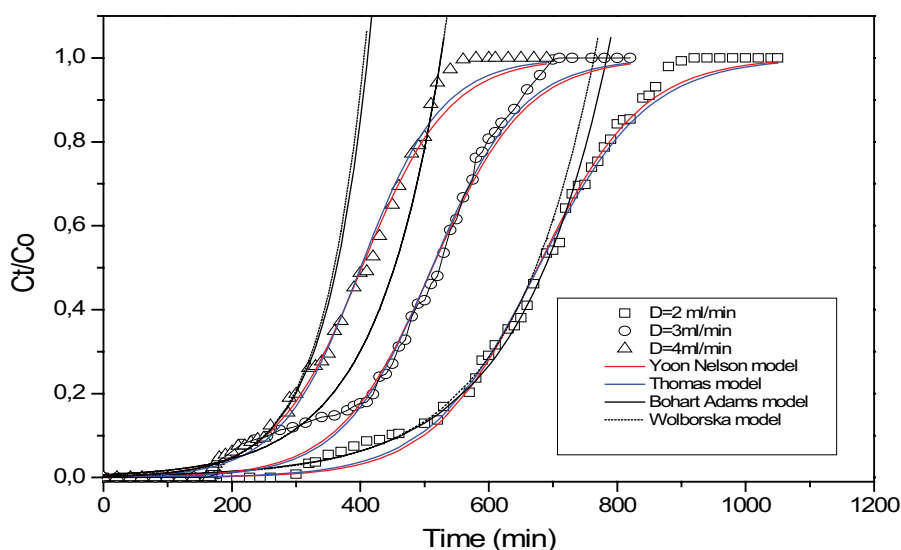


Fig. 10. Comparison of experimental and predicted penetration curves obtained at different flows according to the models studied for BF adsorption by PSP. (pH = 6 ± 0.1 , $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, and $T = 298 \text{ K}$).

Table 2
Conditions and the results for the fixed-column experiments

C_0 (mg L^{-1})	Z (mm)	F (mL min^{-1})	pH	T (K)	NaCl (N)	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g^{-1})	R (%)
10	15	4	6	298	0	84	460	1,840	21.2	12.18	40.60	57.45
10	25	4	6	298	0	250	515	2,060	23.2	15.97	31.94	68.85
10	35	4	6	298	0	350	650	2,600	28.8	20.62	29.46	71.62
5	25	4	6	298	0	365	645	2,580	14.2	10.64	21.29	74.97
15	25	4	6	298	0	225	430	1,720	28.5	21.18	42.37	74.33
10	25	2	6	298	0	450	840	1,680	20.0	13.39	26.80	66.99
10	25	3	6	298	0	260	655	1,965	21.3	14.92	29.85	70.08
10	25	4	8	298	0	265	610	2,440	26.8	18.65	37.30	69.59
10	25	4	4	298	0	99	380	1,520	16.0	9.78	19.56	61.14
10	25	4	6	318	0	295	770	3,080	35.6	22.52	45.13	63.39
10	25	4	6	308	0	260	600	2,400	28.8	17.67	35.34	61.35
10	25	4	6	298	0.1	22	160	640	9.0	3.44	6.88	38.23
10	25	4	6	298	0.01	140	497	1,988	22.4	13.75	27.50	61.38

and saturation times. This is due to the rapid recovery of all adsorption sites [75] and a greater mass transfer in the adsorption process, which leads to the treatment of a small volume of BF solution [87].

3.6.4. Effect of initial solution pH

Fig. 13 illustrates the evolution of adsorption capacity as a function of solution pH. It can be observed that in the pH range of (4–8), a significant increase in the adsorption capacity in the basic medium is achieved. This result could be explained [88] by the cellulosic behavior of the adsorbent which, in aqueous medium and given the formation of the groups RO^- according to the acid-base reaction of the hydroxide groups of the cellulose, is negatively charged [89]:



Therefore it is clear that an increase in pH promotes the formation of the group RO^- hence the development of a negative electrical charge on the surface of the peanut shells. This charge presents with respect to the BF (R^+ , Cl^-) an electrostatic attraction due to the positive charge which it carries in solution (R^+ , $\text{Cl}^- \rightarrow \text{R}^+ + \text{Cl}^-$).



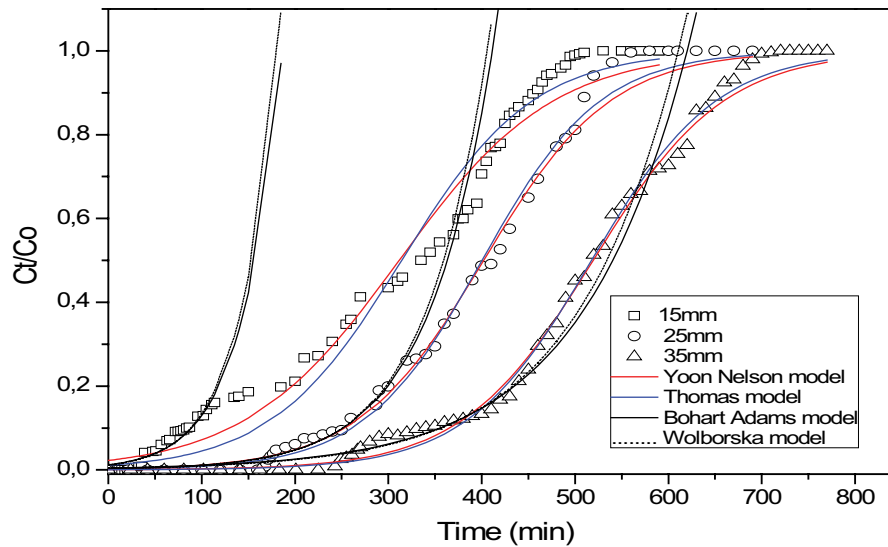


Fig. 11. Comparison of experimental and predicted penetration curves obtained at different bed heights according to the models studied for the adsorption of BF by PSP. ($\text{pH} = 6 \pm 0.1$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $F = 4 \text{ mL min}^{-1}$ and $T = 298 \text{ K}$).

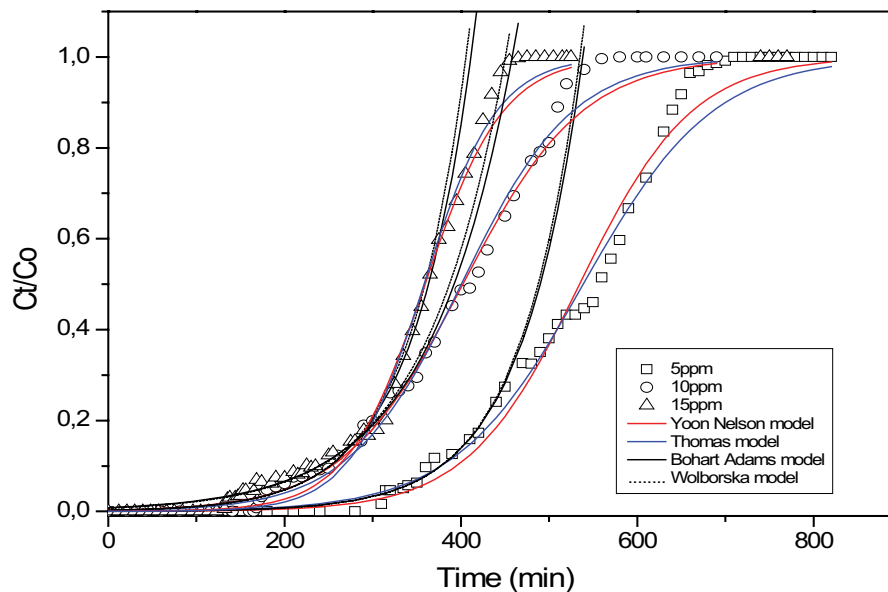


Fig. 12. Comparison of experimental and predictive breakthrough curves obtained at different BF concentrations, according to the models studied for the adsorption of BF by PSP. ($\text{pH} = 6 \pm 0.1$, $Z = 25 \text{ mm}$, $F = 4 \text{ mL min}^{-1}$, and $T = 298 \text{ K}$).

Several authors have observed similar effects of pH on the adsorption of dyes on various adsorbents [90–92].

3.6.5. Effect of ionic force

Ionic strength has a significant role in the structure of the electric double layer (EDL) of a hydrated particle. The thickness of the EDL decreases as the ionic strength increases, causing a decrease in adsorption [93].

The increase in ionic strength results in a decrease in breakthrough and saturation time. The NaCl salt releases Na^+ cations in solutions, these ions competing with BF cations to bind to the active PSP sites, which is reflected

in the decrease in adsorption capacity as shown in Fig. 14 and Table 2. These results are in agreement with the results reported in different adsorption studies using different types of bioadsorbents such as lignocellulosic, membrane and silica [61,93,94].

3.6.6. Effect of temperature

According to Fig. 15, the adsorption capacity of BF increases at higher temperatures. The increase in temperature would increase the mobility of the dye ions and produce a swelling effect in the internal structure of the natural adsorbate, allowing the dye molecules to penetrate

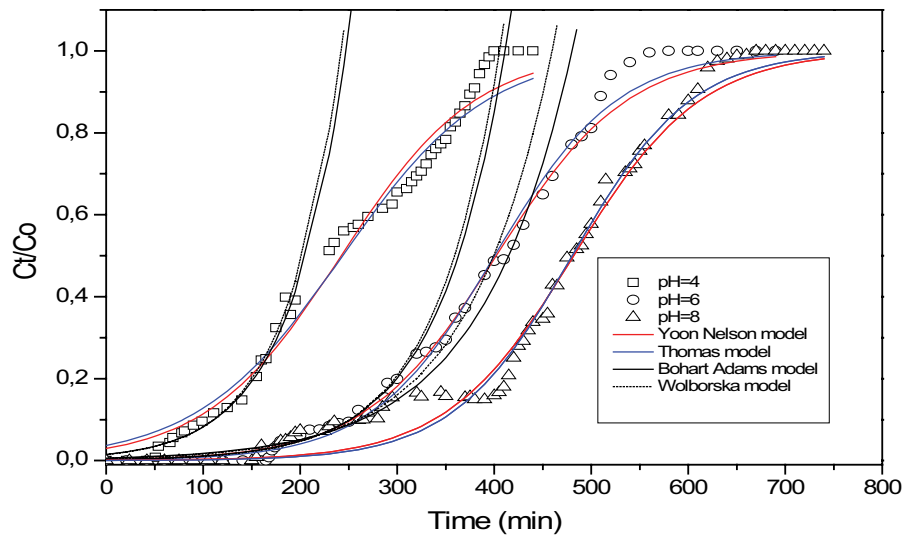


Fig. 13. Comparison of experimental and predictive breakthrough curves obtained at different pH of BF, according to the models studied for the adsorption of BF by PSP. ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $F = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, and $T = 298 \text{ K}$).

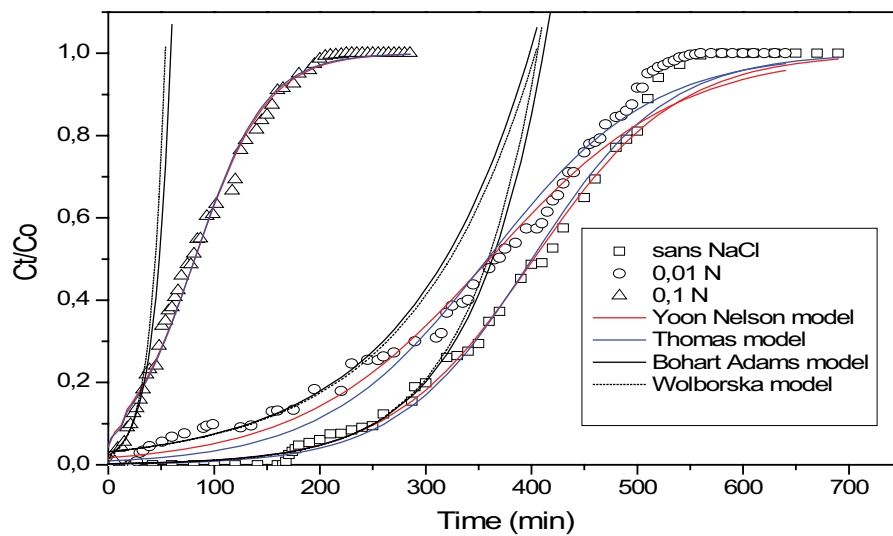


Fig. 14. Comparison of experimental and predictive breakthrough curves obtained at different NaCl concentrations, according to the models studied for BF adsorption by PSP. ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, $F = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{pH} = 6 \pm 0.1$, and $T = 298 \text{ K}$).

Table 3
Conditions and the results for the fixed-column experiment of optimization of effects

C_0 (mg L^{-1})	Z (mm)	F (mL min^{-1})	pH	T (K)	NaCl (N)	t_b (min)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	W_{total} (mg)	q_{total} (mg)	q_{exp} (mg g^{-1})	R (%)
5	25	4	6	298	0	365	645	2,580	14.2	10.64	21.29	74.97
5	45	4	6	298	0	415	700	2,800	5.0	14.48	16.09	96.54
5	55	4	6	298	0	490	740	2,960	16.8	16.48	14.98	98.13

further. Therefore, the adsorption capacity should be largely dependent on the chemical interaction between the functional groups on the surface of the adsorbent and adsorbate and should increase with the rise of temperature. This can be explained by an increase in the rate of diffusion of the

adsorbate into the pores [95]. Thus, the increase in adsorption capacity can be translated into the creation of new active sites. This indicates that the adsorption in this system is an endothermic process [96]. Similar results were observed by Ozer et al. and Song et al. [97,98].

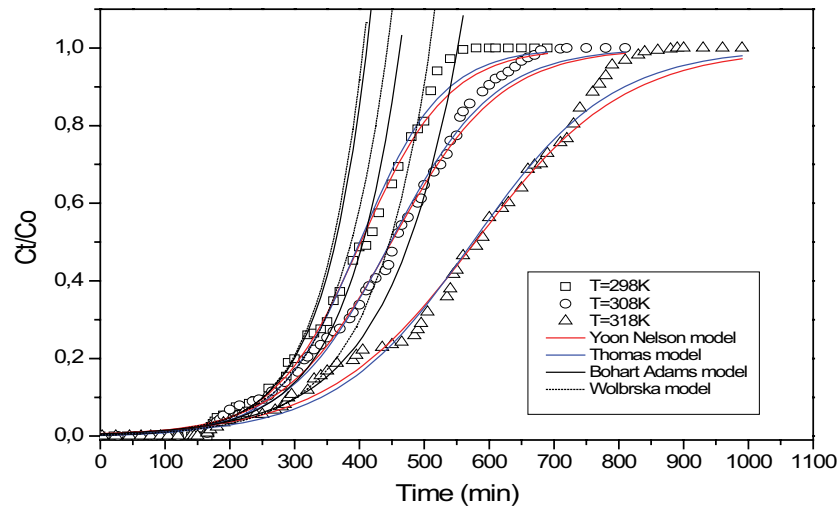


Fig. 15. Comparison of experimental and predictive breakthrough curves obtained at different BF temperatures, according to the models studied for the adsorption of BF by PSP. ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $F = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, and $\text{pH} = 6 \pm 0.1$).

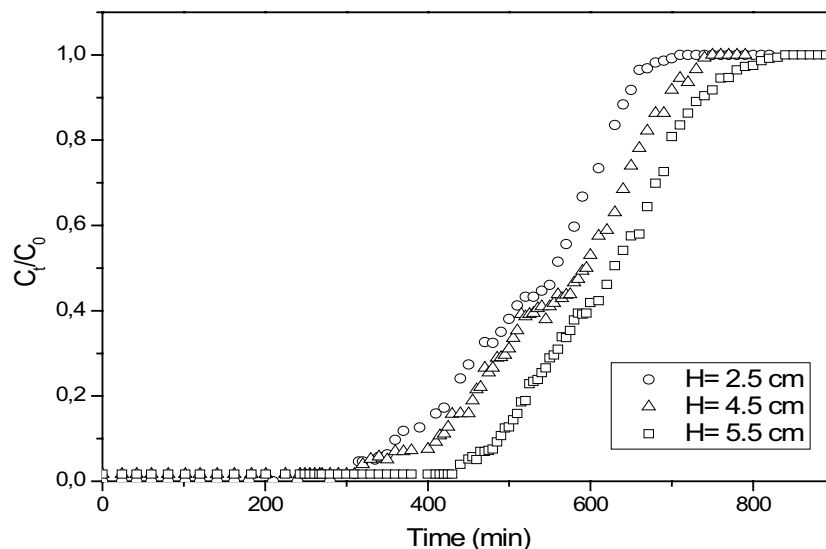


Fig. 16. Optimization of effects. ($C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $F = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{pH} = 6 \pm 0.1$, and $T = 298 \text{ K}$).

3.7. Optimization of effects

The adsorption capacity of the PSP adsorbent has been optimized by optimizing the different effects studied for the removal of basic fuchsin (Fig. 16 Table 3). The adsorption tests showed that overall, an optimal adsorption efficiency of 98% can be achieved for a flow rate of 4 mL min^{-1} , an initial concentration of 5 mg L^{-1} , a bed height of 55 mm, a pH 6 and a temperature of 298 K.

4. Modeling

4.1. Thomas and Yoon–Nelson models

According to Table 4, it can be seen that the adsorption capacities calculated from Thomas' model and τ values from Yoon–Nelson are very close to the value obtained experimentally. It is also interesting to observe that the values of R^2

coefficients for both models are greater than 0.97 as well as the error value for the total effects does not exceed 5%. $\frac{K_{YN}}{C_0}$ is equal to K_{th} which proves that the expression of Thomas's solution is equivalent to the Yoon–Nelson relationship. In addition, it should be noticed that the Thomas speed constant increases with increasing the flow rate while it decreases with increasing dye concentration. This may be due to the driving force of adsorption and the difference in concentration between the dye in the solution and the dye on the adsorbent [99]. For Yoon–Nelson's model, the speed constant increases and τ decreases with increasing the flow rate. This may be because a higher flow rate would allow the adsorption equilibrium to be reached at early stage of the adsorption process. It can be argued that Thomas and Yoon–Nelson's models are appropriate to describe the adsorption of BF in the fixed bed PSP. Similar results were reported in the literature by Singh and al [100].

Table 4
Parameters of Thomas and Yoon–Nelson models for BF adsorption by PSP at different conditions using non-linear regression

C ₀ (mg L ⁻¹)	Z (mm)	F (mL min ⁻¹)	pH	T (K)	NaCl (N)	K _{th} × 10 ³ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	Thomas model				Yoon–Nelson model						
							q _{th} (mg g ⁻¹)	q _{exp} (mg g ⁻¹)	R ²	χ ² × 10 ³	ESD (%)	τ (min)	τ _{exp} (min)	R ²	χ ² × 10 ³	ESD (%)	
10	15	4	6	298	0	1.21 ± 0.04	41.54 ± 0.49	40.60	0.9826	2.64	5.13	14.27 ± 0.33	314.18 ± 3.49	335	0.9776	1.99	4.46
10	25	4	6	298	0	1.58 ± 0.04	32.03 ± 0.16	31.94	0.9942	0.86	2.94	14.75 ± 0.39	402.12 ± 1.86	410	0.9923	0.65	2.56
10	35	4	6	298	0	1.50 ± 0.02	29.58 ± 0.07	29.46	0.9949	0.73	2.71	14.27 ± 0.33	519.35 ± 1.70	515	0.9925	0.66	2.57
5	25	4	6	298	0	3.14 ± 0.12	21.39 ± 0.11	21.29	0.9894	1.82	4.26	13.62 ± 0.63	538.87 ± 3.07	555	0.9777	1.65	4.05
15	25	4	6	298	0	1.62 ± 0.06	42.96 ± 0.21	42.37	0.9919	1.32	3.63	22.48 ± 1.91	359.11 ± 2.13	360	0.9802	1.65	4.06
10	25	2	6	298	0	1.24 ± 0.02	27.04 ± 0.07	26.80	0.9956	0.65	2.56	11.80 ± 0.31	676.86 ± 2.08	675	0.9922	0.67	2.60
10	25	3	6	298	0	1.44 ± 0.04	30.68 ± 0.14	29.85	0.9906	1.27	3.56	13.76 ± 0.55	512.22 ± 2.73	520	0.9807	1.55	3.94
10	25	4	8	298	0	1.63 ± 0.05	38.43 ± 0.17	37.30	0.9867	1.82	4.27	15.23 ± 0.65	481.94 ± 2.64	480	0.9701	2.19	4.68
10	25	4	4	298	0	1.44 ± 0.05	19.38 ± 0.23	19.56	0.9814	2.23	4.71	13.36 ± 0.42	243.73 ± 2.45	230	0.9834	1.42	3.73
10	25	4	6	318	0	0.94 ± 0.02	45.98 ± 0.24	45.13	0.9916	1.16	3.40	08.67 ± 0.21	578.44 ± 2.76	580	0.9895	0.80	2.83
10	25	4	6	308	0	1.26 ± 0.02	35.83 ± 0.13	35.34	0.9950	0.67	2.59	11.94 ± 0.24	449.27 ± 1.65	452	0.9784	0.55	2.35
10	25	4	6	298	0.1	2.99 ± 0.04	06.53 ± 0.08	06.88	0.9906	1.23	3.50	29.13 ± 1.10	81.71 ± 1.25	80	0.9906	1.64	4.05
10	25	4	6	298	0.01	1.30 ± 0.04	28.66 ± 0.23	27.50	0.9824	0.86	4.82	11.21 ± 0.35	360.24 ± 2.47	370	0.9834	1.32	3.64

4.2. Bohart–Adams and Wolborska models

The Bohart–Adams and Wolborska models offer a simple and comprehensive approach to evaluate the dynamics of the columns, meanwhile, their validity is limited to the range of conditions used. According to Table 5, the values of the Wolborska model’s kinetic constant is found to be influenced by all the studied parameters. This shows that the system is dominated by external mass transfer in the initial part of the sorption process [101]. The parameter β_a reflects the effect of mass transfer in the liquid phase and axial dispersion. The increase in flow rate from 2 to 4 mL min⁻¹ increased the value of β_a because the rise in turbulence reduces the film boundary surrounding the adsorbent particle [3]. The ratio $\frac{\beta_a}{N_0}$ is equal to K_{BA}, which proves that the expression of Wolborska’s solution is equivalent to the Bohart–Adams relationship. Moreover, the correlation coefficient is for the most part effects greater than 0.90 and the error functions not exceeding 2% which also justified the good fit with the adsorption processes and clearly reflect the applicability of the two models.

4.3. BDST model

The bed height and BDST constants are listed in Table 6. Fig. 17 shows that the plots of the service time (t_b) at 10%, 30%, 50%, 70%, and 90% breakthrough points, that is, t_b at C_t/C₀ equal to 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, and 0.9, respectively. All the R² coefficients exceeded 0.99, indicating that the BDST model could be used to represent the adsorption of BF in the PSP fixed-bed column. At $\frac{C_b}{C_0}$ about 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9, K_{AB} was abnormal and had negative values, which could be due to the limitation of the BDST model. The obtained results are in agreement with previous studies [54].

5. Regeneration

The desorption of BF molecules adsorbed in the PSP bed column was realized by washing with distilled water. The regenerated PSP bed column was reused to adsorb BF. As can be seen in Figs. 18 and 19 which represent the adsorption/desorption cycles of BF, after column adsorption, the regeneration of PSP fixed bed was carried for two cycles. It was found that the adsorption capacity for BF was reduced after each cycle. The decrease in removal efficiency can be attributed to the loss of partial reduction property of PSP during adsorption–desorption processes [63]. The adsorption efficiency decreased from 68.85% to 27.22% after the third adsorption.

6. Conclusion

PSP was valorized and used as an efficient adsorbent for the removal of BF from water in a dynamic system. The characterization showed that PSP is rich with cellulose, hemicellulose, lignin, and xylene and it exhibits a morphology of hollow cavities with a high roughness that is favorable to the binding organic molecules. Zeta potential of 2.30 mV confirms a positive charge of its surface which is in good agreement with the curve pH_{pzc}. Adsorption measurements

Table 5
Parameters of Bohart–Adams and Wolborska models for BF adsorption by PSP at different conditions using non-linear regression

C_0 (mg L ⁻¹)	Z (mm)	F (mL min ⁻¹)	pH	T (K)	NaCl (N)	$K_{BA} \times 10^3$ (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	Bohart–Adams model					Wolborska model					
							N_0 (mg L ⁻¹)	N_{exp} (mg L ⁻¹)	R^2	$\chi^2 \times 10^3$	ESD (%)	β_d (min ⁻¹)	N_0 (mg L ⁻¹)	N_{exp} (mg L ⁻¹)	R^2	$\chi^2 \times 10^3$	ESD (%)
10	15	4	6	298	0	2.37 ± 0.19	6,328.70 ± 255.89	6,619.56	0.9158	0.26	1.63	15.22 ± 0.66	6,161.43 ± 264.03	6,619.56	0.9100	0.25	1.60
10	25	4	6	298	0	1.44 ± 0.07	8,382.67 ± 143.57	7,752.42	0.9642	0.19	1.38	12.30 ± 0.68	8,269.16 ± 293.42	7,752.42	0.9072	0.20	1.42
10	35	4	6	298	0	0.87 ± 0.05	9,026.86 ± 227.78	7,923.46	0.9397	0.23	1.54	08.05 ± 0.42	8,888.20 ± 330.07	7,923.46	0.9071	0.25	1.58
5	25	4	6	298	0	2.86 ± 0.15	5,488.01 ± 75.30	4,125.96	0.9740	0.12	1.11	15.90 ± 0.84	5,454.80 ± 109.56	4,125.96	0.9601	0.12	1.13
15	25	4	6	298	0	0.70 ± 0.03	14,009.42 ± 314.15	12,316.86	0.9443	0.21	1.44	10.03 ± 0.32	13,772.90 ± 331.95	12,316.86	0.9394	0.20	1.42
10	25	2	6	298	0	0.72 ± 0.04	7,984.51 ± 204.29	7,976.19	0.9540	0.18	1.35	05.93 ± 0.34	7,783.73 ± 305.73	7,976.19	0.9241	0.18	1.36
10	25	3	6	298	0	0.95 ± 0.06	8,030.37 ± 501.67	7,595.41	0.9001	0.47	2.04	07.68 ± 0.59	8,028.52 ± 500.53	7,595.41	0.8663	0.41	2.04
10	25	4	8	298	0	1.06 ± 0.91	9,789.63 ± 379.19	7,643.44	0.9189	0.23	1.54	10.78 ± 0.60	9,368.37 ± 409.22	7,643.44	0.9127	0.22	1.48
10	25	4	4	298	0	1.70 ± 0.16	5,036.65 ± 239.61	6,434.21	0.9264	0.29	1.70	08.64 ± 0.53	4,935.53 ± 344.43	6,434.21	0.8844	0.31	1.76
10	25	4	6	318	0	0.93 ± 0.05	11,239.30 ± 244.02	7,326.29	0.9552	0.20	1.43	11.54 ± 0.37	10,369.86 ± 198.63	7,326.29	0.9584	0.10	1.04
10	25	4	6	308	0	1.22 ± 0.07	9,140.23 ± 208.27	7,362.50	0.9628	0.16	1.29	11.25 ± 0.55	9,027.14 ± 299.49	7,362.50	0.9393	0.18	1.34
10	25	4	6	298	0.1	6.43 ± 0.54	1,201.64 ± 52.21	5,375.00	0.9570	0.23	1.53	08.12 ± 0.44	1,095.89 ± 69.81	5,375.00	0.9371	0.21	1.46
10	25	4	6	298	0.01	0.87 ± 0.06	8,113.73 ± 341.51	6,916.49	0.9215	0.45	2.12	07.07 ± 0.32	8,226.01 ± 565.58	6,916.49	0.8564	0.48	2.19

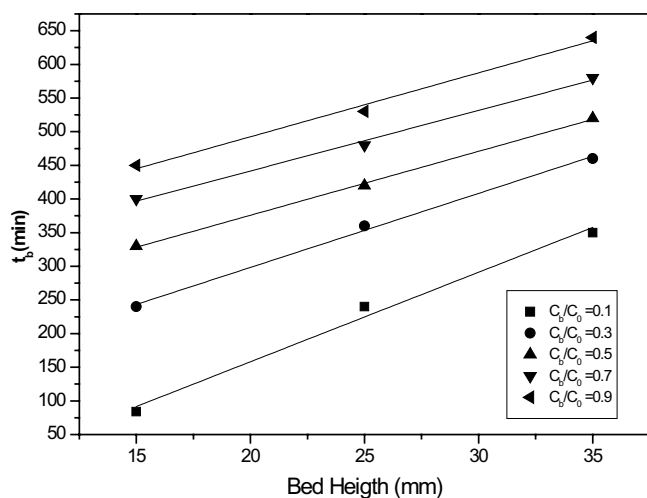


Fig. 17. Linear regression of the BDST model at different breakthrough points. ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ and $F = 4 \text{ mL L}^{-1}$).

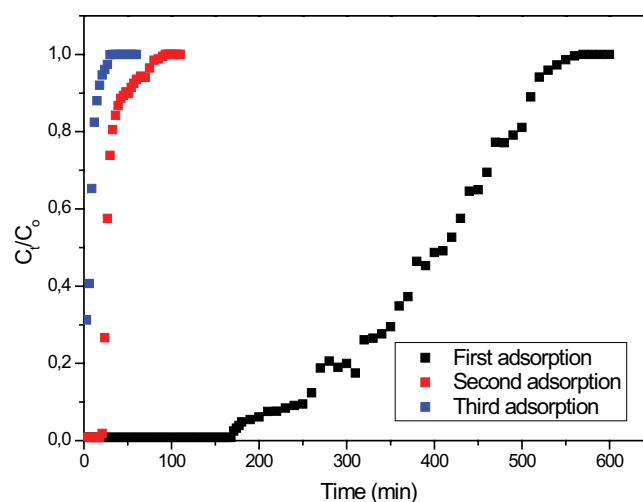


Fig. 18. Breakthrough curves for regenerated PSP. ($F = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, and $T = 298 \pm 1 \text{ K}$).

Table 6

Calculated constants of the BDST model for adsorption of BF. ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ and $F = 4 \text{ mL L}^{-1}$)

$\frac{C_b}{C_0}$	$a \text{ (min cm}^{-1}\text{)}$	$b \text{ (min)}$	$K_{AB} \times 10^3 \text{ (L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$N'_0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	R^2
0.1	13.30 ± 1.32	-107.833 ± 34.92	2.037	6,777.015	0.9901
0.3	11.00 ± 0.57	78.333 ± 15.18	-4.298	5,605.050	0.9972
0.5	9.50 ± 0.28	185.833 ± 7.59	-2.094	4,840.725	0.9990
0.7	9.00 ± 0.57	261.666 ± 15.18	-1.618	4,585.950	0.9959
0.9	9.50 ± 0.86	302.500 ± 22.77	-1.483	4,840.725	0.9917

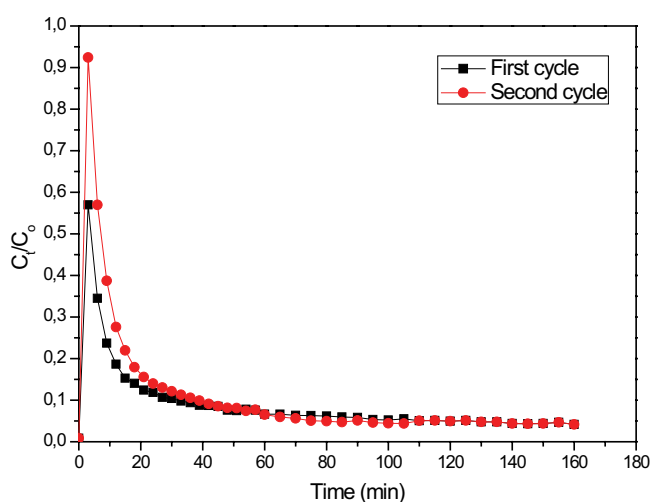


Fig. 19. Desorption of BF from PSP column using distilled water. ($F = 4 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 25 \text{ mm}$, $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, and $T = 298 \pm 1 \text{ K}$).

carried out by varying experimental conditions indicate that an optimal adsorption efficiency of 98% can be achieved at a flow rate of 4 mL min^{-1} , an initial concentration of 5 mg L^{-1} , a bed height of 55 mm , a pH 6 and a temperature of 298 K . The five adopted models, Thomas, Yoon–Nelson, Bohart–Adams,

Wolborska, and BDST were found to be appropriate to describe partially/fully curve of the dynamic behavior of the column. The obtained results highlight the importance of PSP as potential bioadsorbent and can be proposed for the removal of other organics and non-organics contaminants, such as pharmaceuticals products and dyes.

Acknowledgment

The authors acknowledge the financial support of Algerian Ministry of Higher Education.

Symbols

- C_0 — Initial BF concentration, mg L^{-1}
- C_t — Effluent BF concentration, mg L^{-1}
- V_{eff} — Effluent volume, mL
- F — Influent flow rate, mL min^{-1}
- t_e — Time of exhaustion, min
- t_b — Time at breakthrough, min
- q_{total} — Total weight of BF adsorbed by adsorbent in column, mg
- q_{exp} — Weight of BF adsorbed per g of adsorbent from experiment, mg g^{-1}
- m — Adsorbent mass, g

N_{exp}	—	Experimental maximum sorption capacity, mg L^{-1}
V	—	Volume of solution, mL
R	—	Percentage of removal, %
W_{total}	—	Total amount of BF sent to column, mg
C_{ads}	—	Adsorbed BF concentration, mg L^{-1}
t	—	Service time of the column, min
K_{th}	—	Kinetic constant of Thomas model, $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
q_{th}	—	Thomas adsorption capacity, mg g^{-1}
U	—	Linear velocity, mm min^{-1}
K_{YN}	—	Kinetic constant of Yoon–Nelson model, min^{-1}
K_{BA}	—	Kinetic constant of Bohart–Adams model, $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
Z	—	Height of the bed, mm
N_0	—	Maximum sorption capacity, mg L^{-1}
C_b	—	Breakthrough concentration, mg L^{-1}
N'_0	—	Adsorption capacity in BDST model, mg L^{-1}
T	—	Temperature, °C, K
pH_{PZC}	—	pH of point of zero charge
pH_i	—	Initial pH of the solution
pH_f	—	Final pH of the solution
ΔpH	—	Difference between pH_f and pH_i

Greek

τ	—	Time required for 50% adsorbate breakthrough from Yoon–Nelson model, min
β_a	—	Kinetic coefficient of the external mass transfer in the Wolborska model, min^{-1}

References

- [1] S. Merouani, O. Hamdaoui, Computational and experimental sonochemistry, *Process Eng. J.*, 1 (2017) 10–18.
- [2] M. El Haddad, Removal of basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *J. Taibah Univ. Sci.*, 10 (2016) 664–674.
- [3] O. Hamdaoui, Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns, *J. Hazard. Mater.*, 138 (2006) 293–303.
- [4] V.K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, J. Mittal, Adsorption of basic fuchsin using waste materials – bottom ash and deoiled soya – as adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.*, 319 (2008) 30–39.
- [5] L.G. Luna, *Manual of Histologic Staining Methods of the Armed Forces Institute of Pathology*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [6] G.H. Ball, Studies on paramecium, *Biol. Bull.*, 52 (1927) 68–78.
- [7] A.A. Fisher, Irritant and toxic reactions to phenol in topical medications, *Cutis*, 26 (1980) 363–4, 390–2.
- [8] V. Burke, C.E. Skinner, The reverse selective bacteriostatic action of acid fuchsin, *J. Exp. Med.*, 37 (1923) 1–10.
- [9] N.A. Littlefield, B.N. Blackwell, C.C. Hewitt, D.W. Gaylor, Chronic toxicity and carcinogenicity studies of gentian violet in mice, *Toxicol. Sci.*, 5 (1985) 902–912.
- [10] S.C.F. Rogers, D. Burrows, D. Neill, Percutaneous absorption of phenol and methyl alcohol in Magenta Paint B.P.C., *Br. J. Dermatol.*, 98 (1978) 559–560.
- [11] J. Crookham, J.R. Dapson, *Hazardous Chemicals in the Histopathology Laboratory*, 2nd ed., Anatech, San Diego, CA, 1991.
- [12] F.L. Carson, *Histotechnology: A Self-Instructional Text*, 2nd ed., American Society Clinical Pathology, Chicago, 1997.
- [13] W.J. Weber, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley–Interscience, New York, 1972.
- [14] M. Kornaros, G. Lyberatos, Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter, *J. Hazard. Mater.*, 136 (2006) 95–102.
- [15] R.H. Lindberg, U. Olofsson, P. Rendahl, M.I. Johansson, M. Tysklind, B.A.V. Andersson, Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006) 1042–1048.
- [16] T.-H. Kim, C. Park, J. Yang, S. Kim, Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *J. Hazard. Mater.*, 112 (2004) 95–103.
- [17] C. Chen, Q. Wang, P. Lei, W. Song, W. Ma, J. Zhao, Photodegradation of dye pollutants catalyzed by porous $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ under visible irradiation, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006) 3965–3970.
- [18] J. Zhao, C. Chen, W. Ma, Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation, *Top. Catal.*, 35 (2005) 269–278.
- [19] P. Cañizares, F. Martínez, C. Jiménez, J. Lobato, M.A. Rodrigo, Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006) 6418–6424.
- [20] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl. Catal., B*, 39 (2002) 75–90.
- [21] K. Matis, A. Zouboulis, A.I. Zouboulis, A.V. Valtadorou, Sorption of As(V) by goethite particles and study of their flocculation, *Water Air Soil Pollut.*, 111 (1999) 297–316.
- [22] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W.C. Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.*, 291 (2005) 588–592.
- [23] A. Mittal, V. Thakur, V. Gajbe, Evaluation of adsorption characteristics of an anionic azo dye Brilliant Yellow onto hen feathers in aqueous solutions, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19 (2012) 2438–2447.
- [24] A. Mittal, V. Thakur, V. Gajbe, Adsorptive removal of toxic azo dye Amido Black 10B by hen feather, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20 (2013) 260–269.
- [25] A. Mittal, V. Thakur, J. Mittal, H. Vardhan, Process development for the removal of hazardous anionic azo dye Congo red from wastewater by using hen feather as potential adsorbent, *Desal. Water Treat.*, 52 (2014) 227–237.
- [26] A. Mittal, D. Jhare, J. Mittal, Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: isotherm, kinetics and bulk removal, *J. Mol. Liq.*, 179 (2013) 133–140.
- [27] M. Suzuki, *Fundamentals of Adsorption*, Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption, Kyoto, May 17–22, 1992, Kodansha, 1993.
- [28] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Desorption Processes*, Wiley, New York, 1984.
- [29] M. Zamouche, O. Hamdaoui, Sorption of Rhodamine B by cedar cone: effect of pH and ionic strength, *Energy Procedia*, 18 (2012) 1228–1239.
- [30] E.-K. Guechi, O. Hamdaoui, Cattail leaves as a novel biosorbent for the removal of malachite green from liquid phase: data analysis by non-linear technique, *Desal. Water Treat.*, 51 (2013) 3371–3380.
- [31] N. Nasuha, B.H. Hameed, A.T.M. Din, Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.*, 175 (2010) 126–132.
- [32] O. Hamdaoui, Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound, *Desalination*, 271 (2011) 279–286.
- [33] S. Boutemedjet, O. Hamdaoui, Sorption of malachite green by eucalyptus bark as a non-conventional low-cost biosorbent, *Desal. Water Treat.*, 8 (2009) 201–210.
- [34] M. Zamouche, O. Hamdaoui, A use of cedar cone for the removal of a cationic dye from aqueous solutions by sorption, *Energy Procedia*, 18 (2012) 1047–1058.

- [35] D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review, *Bioresour. Technol.*, 99 (2008) 6017–6027.
- [36] C. Djelloul, O. Hamdaoui, Removal of cationic dye from aqueous solution using melon peel as nonconventional low-cost sorbent, *Desal. Water Treat.*, 52 (2014) 7701–7710.
- [37] B.D. Bhole, B. Ganguly, A. Madhuran, D. Deshpande, J. Joshi, Biosorption of methyl violet, basic fuchsin and their mixture using dead fungal biomass, *Curr. Sci.*, 86 (2004) 1641–1645.
- [38] S.Y. An, S.K. Min, I.H. Cha, Y.L. Choi, Y.S. Cho, C.H. Kim, Y.C. Lee, Decolorization of triphenylmethane and azo dyes by *Citrobacter* sp., *Biotechnol. Lett.*, 24 (2002) 1037–1040.
- [39] E.O. Oyelude, F. Frimpong, D. Dawson, Studies on the removal of basic fuchsin dye from aqueous solution by HCl treated malted sorghum mash, *J. Mater. Environ. Sci.*, 6 (2015) 1126–1136.
- [40] P. Duo-Hai, Z. Peng-Xiang, L. Xiang-Sheng, M. Run-Cai, H. Yi-Xian, A study on surface-enhanced hyper-raman scattering of basic fuchsin adsorbed on the silver colloid, *Acta Phys. Sin., Overseas Ed.*, 2 (1993) 925–929.
- [41] L. Huang, J. Kong, W. Wang, C. Zhang, S. Niu, B. Gao, Study on Fe(III) and Mn(II) modified activated carbons derived from *Zizania latifolia* to removal basic fuchsin, *Desalination*, 286 (2012) 268–276.
- [42] S. Kalita, M. Pathak, G. Devi, H.P. Sarma, K.G. Bhattacharyya, A. Sarma, A. Devi, Utilization of *Euryale ferox* Salisbury seed shell for removal of basic fuchsin dye from water: equilibrium and kinetics investigation, *RSC Adv.*, 7 (2017) 27248–27259.
- [43] B. Kizilkaya, Usage of biogenic apatite (Fish Bones) on removal of Basic Fuchsin dye from aqueous solution, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 33 (2012) 1596–1602.
- [44] J. Kong, L. Huang, Q. Yue, B. Gao, Preparation of activated carbon derived from leather waste by H_3PO_4 activation and its application for basic fuchsin adsorption, *Desal. Water Treat.*, 52 (2014) 2440–2449.
- [45] X. Zhuang, Y. Wan, C. Feng, Y. Shen, D. Zhao, Highly efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater on ordered mesoporous carbons, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 706–716.
- [46] Y. Zhou, Q. Jin, X. Hu, Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride, *J. Sci. Mater.*, 47 (2012) 5019–5029.
- [47] H. Tavallali, A. Daneshyar, Modified iron oxide nanoparticles as solid phase extractor for spectrophotometric determination and separation of murexide, *Int. J. ChemTech Res.*, 4 (2012) 1170–1173.
- [48] R. Li, Y. Zhang, W. Chu, Z. Chen, J. Wang, Adsorptive removal of antibiotics from water using peanut shells from agricultural waste, *RSC Adv.*, 8 (2018) 13546–13555.
- [49] V. Ponnusami, V. Gunasekar, S.N. Srivastava, Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: Multivariate regression analysis, *J. Hazard. Mater.*, 169 (2009) 119–127.
- [50] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: adsorption on a fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.*, 135 (2006) 328–336.
- [51] J. López-Cervantes, D.I. Sánchez-Machado, R.G. Sánchez-Duarte, M.A. Correa-Murrieta, Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 36 (2018) 215–232.
- [52] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, *J. Hazard. Mater.*, 175 (2010) 298–303.
- [53] W. Zhang, L. Dong, H. Yan, H. Li, Z. Jiang, X. Kan, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column, *Chem. Eng. J.*, 173 (2011) 429–436.
- [54] E. Oguz, M. Ersoy, Biosorption of cobalt(II) with sunflower biomass from aqueous solutions in a fixed bed column and neural networks modelling, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 99 (2014) 54–60.
- [55] H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1664–1666.
- [56] Y.H. Yoon, J.H. Nelson, Application of gas adsorption kinetics. A theoretical model for respirator cartridge service life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 45 (1984) 509–516.
- [57] G.S. Bohart, E.Q. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.*, 42 (1920) 523–544.
- [58] A. Wolborska, Adsorption on activated carbon of *p*-nitrophenol from aqueous solution, *Water Res.*, 23 (1989) 85–91.
- [59] R.E. Hassan, E.H. Borai, Fixed bed column study for separation of light lanthanides by dowex-50X8, *Int. J. Sci. Eng. Environ.*, 2 (2011) 101–116.
- [60] M. Auta, B.H. Hameed, Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes, *Colloids Surf., B*, 105 (2013) 199–206.
- [61] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, 156 (2010) 2–10.
- [62] R. Zerdoum, Z. Hattab, Y. Berredjem, R. Mazouz, R. Djellabi, N. Filali, A. Gheid, K. Guerfi, Removal of methylene blue from water using eggshell membrane fixed bed, *Desal. Water Treat.*, 81 (2017) 252–264.
- [63] A. Ahmad, Z.A. Ghazi, M. Saeed, M. Ilyas, R. Ahmad, A.M. Khattak, A. Iqbal, A comparative study of the removal of Cr(VI) from synthetic solution using natural biosorbents, *New J. Chem.*, 41 (2017) 10799–10807.
- [64] M.E. Ossman, M.S. Mansour, M.A. Fattah, N. Taha, Y. Kiros, Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *Bulg. Chem. Commun.*, 46 (2014) 629–639.
- [65] J. Bossa, F. Borget, F. Duvernay, P. Theule, T. Chiavassa, Formation of neutral methylcarbamic acid ($CH_3NHCOOH$) and methylammonium methylcarbamate [$CH_3NH_3^+][CH_3NHCO_2^-]$] at low temperature, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 5113–5120.
- [66] A. Danon, P.C. Stair, E. Weitz, FTIR study of CO_2 adsorption on amine-grafted SBA-15: elucidation of adsorbed species, *J. Phys.*, 115 (2011) 11540–11549.
- [67] C. Knöfel, C. Martin, V. Hornebecq, P.L. Llewellyn, Study of carbon dioxide adsorption on mesoporous aminopropylsilane-functionalized silica and titania combining microcalorimetry and in situ infrared spectroscopy, *J. Phys.*, 113 (2009) 21726–21734.
- [68] N. Quaranta, Use of wastes from the peanut industry in the manufacture of building materials, *Int. J. Sustainable Dev. Plann.*, 13 (2018) 662–670.
- [69] S. Boumchita, Y. Benjelloun, V. Nenov, F. Zerrouq, Application of Peanut shell as a low-cost adsorbent for the removal of anionic dye from aqueous solutions, *J. Mater. Environ. Sci.*, 8 (2017) 2353–2364.
- [70] C.S. Zhu, L.P. Wang, W.B. Chen, Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull, *J. Hazard. Mater.*, 168 (2009) 739–746.
- [71] R. Gong, Y. Sun, J. Chen, H. Liu, C. Yang, Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dyes Pigm.*, 67 (2005) 175–181.
- [72] L.C.V. Itavo, C.M. Soares, C.C.B.F. Itavo, A.M. Dias, H.V. Petit, E.S. Leal, A.D.V. De Souza, Calorimetry, chemical composition and in vitro digestibility of oilseeds, *Food Chem.*, 185 (2015) 219–225.
- [73] A. Sonia, K.P. Dasan, Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from *Hibiscus sabdariffa*, *Carbohydr. Polym.*, 92 (2013) 668–674.
- [74] G.F. Malash, M.I. El-Khaiary, Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock, *J. Colloid Interface Sci.*, 348 (2010) 537–545.
- [75] R.M. Ali, H.A. Hamad, M.M. Hussein, G.F. Malash, Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis, *Ecol. Eng.*, 91 (2016) 317–332.
- [76] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86 (2007) 1781–1788.

- [77] R. Djomi, L.J.R. Meva'a, J. Nghanou, G. Mbobda, A.E. Njom, Y.D.M. Bampel, J.B.S. Tchinda, Physicochemical and thermal characterization of dura palm kernel powder as a load for polymers: case of polyvinyl chloride, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, 6 (2018) 1–18.
- [78] X. Xu, B.Y. Gao, X. Tang, Q.Y. Yue, Q.Q. Zhong, Q. Li, Characteristics of cellulosic amine-crosslinked copolymer and its sorption properties for Cr(VI) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 189 (2011) 420–426.
- [79] B.D. Zdravkov, J.J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, Pore classification in the characterization of porous materials: a perspective, *Cent. Eur. J. Chem.*, 5 (2007) 385–395.
- [80] L.-X. Li, D. Xu, X.-Q. Li, W.-C. Liu, Y.J. De, Excellent fluoride removal properties of porous hollow MgO microspheres, *R. Soc. J. Chem.*, 38 (2014) 5445–5452.
- [81] A. Allaoui, Z. Hattab, R. Zerdoum, R. Djellabi, Y. Berredjem, W. Bessashia, K. Guerfi, Adsorption of hexavalent chromium by crushed brick: effect of operating parameters and modeling study, *Desal. Water Treat.*, 131 (2018) 291–304.
- [82] R. Mazouz, N. Filali, Z. Hattab, K. Guerfi, Valorization of granulated slag of Arcelor-Mittal (Algeria) in cationic dye adsorption from aqueous solution: column studies, *J. Water Reuse Desal.*, 6 (2016) 204–213.
- [83] A.P. Lim, A.Z. Aris, Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: removal of cadmium(II) and lead(II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons, *Biochem. Eng. J.*, 87 (2014) 50–61.
- [84] M.G.A. Vieira, R.M. Oisiović, M.L. Gimenes, M.G.C. Silva, Biosorption of chromium(VI) using a *Sargassum* sp. packed-bed column, *Bioresour. Technol.*, 99 (2008) 3094–3099.
- [85] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X. Xu, K. Fu, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study, *Bioresour. Technol.*, 113 (2012) 114–120.
- [86] J.T. Igbokwe, Adsorption performance of packed bed column for the removal of lead(II) using oil palm fibre, *Int. J. Appl. Sci. Technol.*, 2 (2012) 106–115.
- [87] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Fixed bed studies for the sorption of chromium(VI) onto tea factory waste, *Chem. Eng. Sci.*, 61 (2006) 4363–4372.
- [88] G. McKay, M. El Geundi, M.M. Nassar, Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith, *Water Res.*, 21 (1987) 1513–1520.
- [89] T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, Imperial Chemical Industries, Ltd., London, 1954.
- [90] G.S. Gupta, G. Prasad, V.N. Singh, Removal of chrome dye from carpet effluents using coal-I, *Environ. Technol. Lett.*, 9 (1988) 153–161.
- [91] G.S. Gupta, G. Prasad, V.N. Singh, Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal, *Water Res.*, 24 (1990) 45–50.
- [92] S.K. Khare, R.M. Srivastava, K.K. Panday, V.N. Singh, Removal of basic dye (crystal violet) from water using wollastonite as adsorbent, *Environ. Technol. Lett.*, 9 (1988) 1163–1172.
- [93] M.A. Akl, A.F.M. Youssef, A.H. Hassan, H. Maher, Synthesis, characterization and evaluation of peanut shells-derived activated carbons for removal of methomyl from aqueous solutions, *Environ. Anal. Toxicol.*, 6 (2016), doi: 10.4172/2161-0525.1000352.
- [94] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, *Chem. Eng. J.*, 237 (2014) 352–361.
- [95] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, L. Laanab, Y.A. Ichou, Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent, *Desalination*, 235 (2009) 264–275.
- [96] Y.S. Al-degs, M.I. El-barghouthi, A.H. El-sheikh, G.M. Walker, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *J. Dyes Pigment.*, 77 (2008) 16–23.
- [97] D. Ozer, A. Ozer, Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull, *J. Hazard. Mater.*, 144 (2007) 171–179.
- [98] Y. Song, S. Chen, Y. Gao, H. Xu, Fuchsin adsorption from aqueous solution by epichlorohydrin crosslinked peanut husk, *Adv. Mater. Res.*, 549 (2012) 362–365.
- [99] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochem.*, 39 (2004) 599–613.
- [100] A. Singh, D. Kumar, J.P. Gaur, Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor, *Water Res.*, 46 (2011) 779–788.
- [101] Z.Z. Chowdhury, S.M. Zain, A.K. Rashid, R.F. Rafique, K. Khalid, Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn(II) ions from wastewater by using *Mangostana garcinia* peel-based granular-activated carbon, *J. Chem.*, 2013 (2013), doi: 10.1155/2013/959761.