

Mémoire de fin de cycle

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés
Option : génie de l'environnement

Thème

*Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les
coquilles des amandes*

Soutenue le : 03 juillet 2017

Etudiants

M^{elle} BENMEZIANE Kahina

M^{elle} LEHLLALI Samira

Jury

Présidente : M^{me} A. HATTOU

Examinatrice : M^{me} L.TAKORABET

Promotrice : M^{me} : T. BELAID

Co-promotrice : M^{me} K. Boras

Année Universitaire : 2016/2017

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Madame Belaid Taous qui nous encadrés et orientée, nous le remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nous remercions également Madame Boras Kahina pour son aide et ses conseils.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Grand merci aux membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Kahina et Samira

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mon cher père

A ma très chère mère

*Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments
et la reconnaissance que je vous porte.*

A mes très chers frères Youcef et Salem

Merci pour tous ce que vous avais fait pour moi

A mes très chères sœurs Siham et Tasaadit

Que le bon dieu vous protège

A mon chéré foncé Tahar et sa famille

Qui m'a toujours soutenu

A ma binôme Samira et sa famille

A tous mes cousins

A mes chère copines Lila, Souad, Hanane, Zakia, Yamina

A tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cités

Kahina

Dédicaces

Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin le jour

Je le dédie à mes chers deux adorables et agréables parents

A mes chers sœurs Nadia et Souhila

A mes chers frères, ainsi que leurs petites familles

A ma belle famille, père, mère, frères et sœurs

A ma cher niaise Imane lehllali

A ma cher copine leila et sa famille

A ma cher binôme kahina et sa famille

A toute mes amies et mes collègues le long de mes

Études

Samira

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	3
I.1.les colorants	3
I.1.2.Utilisation des colorants	4
I.1.3. Classification des colorants	5
I.1.3.1.Classification des colorants selon leurs natures	5
I.1.3.2.Classification chimique	5
I.1.3.3.Classification tinctoriale	7
I.1.4.Bleu de Méthylène	9
I.1.4.1.Utilisation	9
I.1.4.2.Toxicité du bleu de méthylène.....	9
I.1.5.Toxicités des colorants et danger environnemental	10
I.1.6.Procédés d'élimination des colorants	10
I. 2. L' Adsorption.....	13
I.2. 1. Définition et description générale de l'adsorption	13
I.2. 2. Type d'adsorption	13
I.2. 2. 1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	13
I.2. 2. 2. Adsorption physique (ou physisorption)	13
I.2. 3. Description du mécanisme d'adsorption.....	14
I.2.4. Facteurs influents l'adsorption	15
I.2. 5. Isothermes d'adsorption	16

I.2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption	17
I.2. 6. Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption.....	20
I.2. 6. 1. Modèle de Langmuir	21
I.2. 6. 2. Modèle de Freundlich.....	21
I.2. 6. 3. Autre modèle	22
I.2 .7. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	22
I.2.7.1. Cinétique du pseudo premier ordre (équation de Lagergren).....	23
I.2.7. 2. Cinétique du second ordre	23
I.2.7.3. Modèle basé sur la diffusion.....	24
I.2.7.3.1. Modèle de diffusion externe	24
2.8. Les adsorbants les plus utilisés.....	25
I.3. Les supports naturels (biosorption).....	28
I.3.1. Définition la biosorption	28
I.3.2 Définition et origines des biosorbants	28
I.3.3.Classification des biosorbants	29
I.3.3.1. Biosorbants d'origine aquatique.....	29
I.3.3.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle.....	29
I.3.4. Propriétés des biosorbants	29
I.3.4.1. Propriétés physiques	29
I.3.4.2. Propriétés chimiques des biosorbants.....	30
I.3.4.3. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse	32
I.3. 5. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants.....	33
I.3.5.1. La capacité d'adsorption	33
I.3.5.2. La cinétique d'adsorption.....	33

I.3.6. Modification des biosorbants	34
I.3.6.1. Les procédés physico-chimiques	34
I.3.6.2. La fabrication de charbon actif	34
I.3.6.3. Les procédés biologiques.....	35
Chapitre II : procédures expérimentale et méthodes analyses.....	36
II.1. Produits utilisées.....	36
II.2. Préparation et caractérisation des adsorbants.....	39
II.2.1. Le Lavage.....	41
II.2.2. Le séchage.....	41
II.2.3. Le broyage.....	41
II.2.4. Le Tamisage.....	41
II.3. Le charbon actif.....	42
II.3.1. Définition	42
II.3.2. La fabrication de charbon actif à partir des supports naturels.....	42
II.4. Adsorption du colorant.....	44
II.4.1. Calcul de la quantité adsorbée (q_t).....	45
II.4.2. Détermination du taux d'élimination du colorant	46
II.5. Méthodes d'analyses	46
II.5.1 La spectrophotométrie UV-Visible.....	46
II.5.2. Spectroscopie infrarouge	47
Chapitre III : résultat et discussion.....	50
III.1. Caractérisation physico-chimique des adsorbants utilisés	50
III.1. 1. Analyse par spectrométrie Infrarouge	50
III.2. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption de BM.....	53
III.2.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du BM.....	53

III.2.1.1.L'nfluence de temp de contact	53
III.2.1.2. L'influence de pH sur l'adsorption	54
III.2.1.3. L'influence du diamètre des particules	56
III.2.1.4.Influence de la masse du support	57
III.2.1.5.L'influence de la vitesse d'agitation	59
III.2. 1. 6. Effet de la température	60
III.2.1.7. L'influence de la concentration	62
III. 2.1.8. Effet du support.....	63
III.2.2. Isotherme d'adsorption	64
III.2.2.1. Type d'isotherme d'adsorption	64
III.2.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	65
III.2.2.2.1. Modèle de Langmuir	65
III.2.2.2.2. L'isotherme de Freundlich	66
III.3. Etudes de la régénération de l'adsorbant (désorption)	67
III.4. La carbonisation	68
Conlusion générale	70

Réfirences bibliographique.

Liste des abréviations

BM : le bleu de méthylène

IRTF : Infrarouge transformé de Fourier

CA : Coquilles d'amandes

ND : Noyaux des dattes

NC : Noix de coco

NCarb : Non carbonisé

Carb : Carbonisé

Liste des figures

Figure (I.1) : Structure chimique du BM.....9

Figure (I.2) : Mécanisme de diffusion de l’adsorbat vers l’adsorbant15

Figure (I.3) : Classification de formes d’isothermes par Giles et col(1974).....17

Figure (I.4) Classification des isothermes selon Brunauer et Col19

Figure (II.1) Courbe d’étalonnage du bleu de méthylène.....37

Figure (II.2) : Les noyaux des dattes (A), les amandes (B) et La coquille de noix de coco (C) à l’état brute.....40

Figure (II.3): Préparation de la coquille d’amande.....40

Figure (II.4) : Les noyaux des dattes (A), les amandes (B) et la coquille des noix de coco (C) après broyage41

Figure (II.5) : Charbon actif en poudre et en grain.....42

Figure(II.6): Les étapes de fabrication du charbon actif.....43

Figure (II. 7): Schéma du dispositif utilisé pour les opérations d’adsorption.....45

Figure (II.8) : Schéma d’un spectrophotomètre47

Figure (II.9) : Schéma d’une spectroscopie infrarouge.....48

Figure (III.1) : Spectres IRTF de coquille d’amande avant et après adsorption50

Figure (III.2) : Spectres IRTF de coquille d’amande après carbonisation et après activation chimique.....51

Figure (III.3) : Evolution du rendement d’adsorption de BM par les coquilles des amandes en fonction du temps de contact à différents pH de la phase aqueuse. m=0,5g, w=200 tr/min, d=0,22mm et [BM] =10ppm, t =120min.....54

Figure (III.4) : Variation du rendement d’adsorption en fonction de pH initial. m=0,5g, [BM]=10ppm, w = 200 tr/min, T=25°C et d=0,22mm, t=120min.....55

Figure (III.5): Le point charge zéro (pH_{PZC}) de la coquille d’amande.....56

Figure (III.6) : Effet de la taille des particules des coquilles d’amande sur la cinétique d'adsorption du BM. $m=0,5$, $[BM]=10\text{ppm}$, $w=200\text{tr/min}$ et $\text{pH}=6$, $t=120\text{min}$	57
Figure (III.7) : Variation du rendement d’adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses d’adsorbant. $d=0,22\text{mm}$, $\text{pH}=6$, $[BM]=10\text{ppm}$ et $w=200\text{tr/min}$, $t=120\text{min}$	58
Figure (III.8) : Effet de la masse des coquilles des amandes sur le rendement d'élimination du BM. $d=0,22\text{mm}$, $\text{pH}=6$, $[BM]=10\text{ppm}$ et $w=200\text{tr/min}$, $t=120\text{min}$	58
Figure (III.9) : Variation du taux d’adsorption de BM en fonction du temps à différentes vitesses d’agitation. $\text{pH}=6$, $[BM]=10\text{ppm}$, $m=0,5\text{g}$ et $d=0,22\text{mm}$, $t=120\text{min}$	59
Figure (III.10) : Influence de la vitesse d’agitation sur la quantité adsorbée de BM sur l’amande. $m=0,5\text{g}$, $\text{pH}=6$, $[BM]=10\text{ppm}$ et $d=0,22\text{mm}$, $t=120\text{min}$	60
Figure (III. 11) : Variation du taux d’adsorption de BM en fonction du temps à différentes températures. $\text{PH}=6$, $w=200\text{tr/min}$, $[BM]=10\text{ppm}$, $m=0,5\text{g}$ et $d=0,22\text{mm}$, $t=120\text{min}$	61
Figure (III.12) : Influence de la température sur l’adsorption du BM par les coquilles des amandes. $m=0,5\text{g}$, $[BM]=10\text{ppm}$, $d=0,22\text{mm}$, $\text{pH}=6$ et $w=200\text{tr/min}$, $t=120\text{min}$	61
Figure(II.13) : Variation du taux d’adsorption de BM en fonction du temps à différentes concentrations. $\text{pH}=6$, $w=200\text{tr/min}$, $m=0,5\text{g}$ et $d=0,22\text{mm}$, $t=120\text{min}$	62
Figure (III.14): L’effet de la concentration initiale sur l’élimination de bleu de méthylène par L’amande. $m=0,5\text{g}$, $w=200\text{tr/min}$, $d=0,22\text{mm}$, $\text{pH}=6$ et $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	63
Figure (III.15) : Effet du support sur la quantité de BM absorbée. $m=0,5\text{g}$, $\text{pH}=6$, $[BM]=10\text{ppm}$, $d=0,22\text{mm}$, $w=200\text{tr/min}$, $t=120\text{min}$	64
Figure(III.16) : Isotherme d’adsorption du BM sur les coquilles d’amande.....	65
Figure (III.17) : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	66
Figure (III.18): Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	67
Figure (III. 19) : Variation du taux de désorption de bleu de méthylène en fonction du temps d’agitation à différentes concentrations de l’acide chlorhydrique. $[BM]=10\text{ppm}$ et $w=200\text{tr/mn}$, $t=120\text{min}$	68

Figure (III.20) : Variation du taux de d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps d'agitation avant et après carbonisation ($d=0.5\text{mm}$, $\text{pH}=6$, $m=0.5\text{g}$, $[\text{BM}] =10\text{ppm}$, $v=200\text{tr/min}$), $t=120\text{min}$68

Figure (III. 21) : Variation du taux de d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps d'agitation avant et après activation chimique ($d=0.22\text{mm}$, $\text{pH}=6$, $m=0.5\text{g}$, $[\text{BM}] =10\text{ppm}$, $v=200\text{tr/min}$, $t=120\text{min}$).....69

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	4
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants.....	6
Tableau I.3 : Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption.....	14
Tableau I.4 : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.....	30
Tableau I.5 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.....	30
Tableau II.1 : produits et propriétés.....	36
Tableau II.2 : Quelques caractéristiques du bleu de méthylène.....	37
Tableau II.3 : Composition chimique d'amandes	38
Tableau II.4 : Composition chimique de noyaux dattes.....	39
Tableau II.5 : Composition chimique de la coque des noix de coco.....	39
Tableau III. 1 : Bandes d'adsorption IRTF de coquille d'amande	52
Tableau III. 2 : Constantes et coefficients de corrélations de l'isotherme de Langmuir	65
Tableau III. 3 : Constantes et coefficients de corrélations de l'isotherme de Freundlich.....	67

INTRODUCTION

Introduction générale

Les rejets industriels contenant des produits toxiques sont devenus très préoccupants ce qui a provoqué une large prise de conscience et conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées [1]. Malgré l'amélioration continue des procédés ou des comportements humains, les techniques de traitement des pollutions inévitables se heurtent encore à des difficultés car il n'existe pas de méthodes universelles de traitement.

Parmi les effluents aqueux, ceux contenant des colorants, une fois dissout dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car la grande majorité des colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradables [2] et qui posent des difficultés technologiques spécifiques.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions et la filtration sur membrane. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés [3-4].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. L'application de la technique d'adsorption pour le traitement des colorants est très ancienne et reste la technique la plus répandue vu les avantages qu'elle présente par rapport aux autres techniques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, beaucoup de chercheurs ont montré un grand intérêt pour les adsorbants préparés à base de matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles comme : la cosse de noix de coco [5], écorce de paume et bagasse de canne à sucre [6], les noyaux de pêche [7], les noyaux des dattes [8], les noyaux d'olives [9], les coquilles d'amande, le chitosan [10] et la coquille d'œuf [11], pour

les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces bioadsorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire.

Pour que l'utilisation de ces adsorbants devienne plus effective, les recherches se sont orientées vers l'étude des mécanismes régissant la fixation des molécules de colorants sur les grains (fibres) des adsorbants. Il est évident que l'interaction entre les colorants et ces adsorbants dépend du type de groupements réactifs sur la molécule du colorant, ainsi que les fonctions de surface que renferme le solide.

Dans le présent travail, nous sommes principalement intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, qui sont un adsorbant naturel de grande disponibilité. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : pH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant température, vitesse d'agitation.....

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants (classification, impact sur l'environnement....etc.), le phénomène d'adsorption (définition, type,....etc.), et les supports naturel (la biosorption) ou les biosorbants (définitions, classification, propriétés,....etc.).

Dans le second chapitre, nous allons présenter les différents produits chimiques ,le matériel et les procédures mises en œuvre ainsi que les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées pour la préparation des biosorbants à partir des coquilles d'amande, les noyaux des dattes et les coques de noix de coco.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion;

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les colorants

La couleur et le colorant ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme depuis des époques préhistoriques. Nous devons seulement ouvrir nos yeux et regarder autour pour observer l'importance de la couleur dans nos vies quotidiennes et rendre compte qu'elle a de l'influence sur nos modes et sur nos émotions. Elle augmente généralement la manière dont nous apprécions notre environnement [12].

En outre, il y a une infinité d'exemples de couleurs synthétiques, produits de l'industrie chimique. Ces couleurs ont généralement un but purement décoratif ou esthétique, mais les couleurs dans certains cas spécifiques peuvent être employées pour donner l'information essentielle, par exemple en feux de signalisation et câbles électriques de code à couleur [13].

I.1.1. Définitions

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [14]. En générale, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques [15].

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées [16].

L'auxochromes est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur un support, peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux [16].

Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans spectre visible (380 à 750 nm) [17].

Dans l'ultraviolet, on observe une absorption associée à la présence de groupes chromophores non saturés présentant des électrons π et / ou des doublets libres d'électron dits non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaisons multiples qui

simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption [15].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [15].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Azométhine (-CH=N-)	Amine secondaire (-NHR)
Azoxy (-N=N=O)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitro(-NO ₂ ou =NO-OH)	Hydroxyl (-OH)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Métoxy (-OCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Iode (-I)
Thio (>C=S)	Brome (-Br)
Ethényle (-C=C-)	Chlore (-Cl)

I.1.2. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorants capillaires).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...
- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles [1].

I.1.3. Classification des colorants

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou Synthétique.

La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [1].

I.1.3.1. Classification des colorants selon leurs natures

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique [18].

- **Colorants naturels**

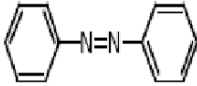
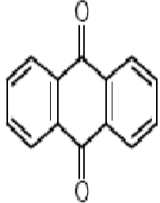
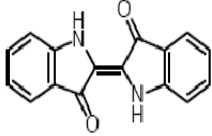
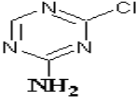
Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procédés simples comme le chauffage ou le broyage.

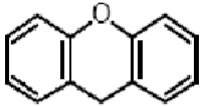
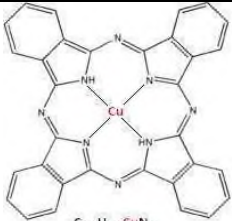
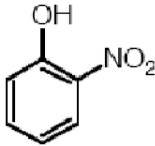
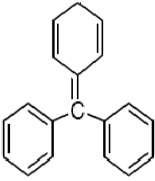
- **Colorants synthétiques** Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final.

I.1.3.2. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [1].

Tableau I.2. Classification chimique des colorants [19].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Utilisations	Structures
Azoïques	<p>-Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les mono-azoïque, diazoïque, tri-azoïques,...ect</p> <p>-Toxiques, cancérigènes et récalcitrant au traitement biologique.</p> <p>-Constituent 50% de la production mondiale des colorants.</p> <p>-Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés....ect.</p>	-Teinture des fibres cellulosiques	
Anthraquinoniques	<p>-Les plus importants après les colorants azoïques.</p> <p>-Forme générale dérive de l'anthracène.</p> <p>-Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino.</p> <p>-Couvre toute la gamme de nuance jaune-orange-rouge.</p> <p>-Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</p>	- Teinture de textile	
Indigoïdes	<p>-Forme générale dérivée de l'indigo.</p> <p>-Résistance remarquable aux traitements de lavage.</p> <p>-Faible solidité à la lumière.</p>	- Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve	
Thiazines	-Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.	<p>- Textile</p> <p>- médecine</p> <p>- pharmacie</p> <p>- peinture</p>	 <p>Monochlorotriazine</p>

Xanthènes	-Intense fluorescence. -Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines	- Teinture de textile - fongicide	
Phtalocyanines	-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. -Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.	- Colorants - pigments	 C ₃₂ H ₁₆ CuN ₈ Phtalocyanine de cuivre
Nitrés et nitrosés	-Présence d'un groupe nitro (NO ₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). -Structure simple, très limitée en nombre et relativement pas cher.	- Coloration de papier	
Polyméthinique	-Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique. -Faible résistance à la lumière bonne sensibilisatrice photographique (particulièrement les cyanines).	- Colorants textile - Indicateur de pH	

I.1.3.3. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Il ya différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [20].

a) Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau.

b) Colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leurs molécules. [5].

c) Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [5].

d) Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils possèdent une affinité élevée aux fibres textiles et ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

e) Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres et possèdent une faible résistance à la lumière.

f) Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

g) Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau et ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradations.

I.1.4. Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine Figure(I.1), de formule générale $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de point moléculaire $PM = 319,85 \text{ g/mol}$ a été pris comme polluant model pour notre étude.

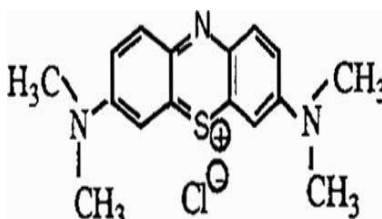


Figure (I.1) : Structure chimique du BM

I.1.4.1. Utilisation

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Quelques usages de BM:

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Antiseptique [21], un antirhumatismal [22].
- Coloration du coton, bois, soie et papier [23,24] Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [25]. Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [26].
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [27]...etc.

I.1.4.2. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit sur l'environnement et comme médicament [28], néanmoins, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [27]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [29] et les eaux [23].

I.1.5. Toxicités des colorants et danger environnemental

➤ Dangers évidents

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et d'eaux stagnantes [17].

➤ Dangers à long terme

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [17].

I.1.6. Procédés d'élimination des colorants

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas désagréable pour l'environnement mais ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques (comme la décomposition microbienne...etc.) donnent des résultats non satisfaisants, du fait que beaucoup de colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [30]. D'autres procédés physiques et chimiques, incluant l'adsorption, biosorption, coagulation/floculation, oxydation, ozonation, filtration sur membrane et l'extraction liquide-liquide...ect ; ont été largement étudiés et chaque technique présente des inconvénients, soit par rapport à la complexité, le cout élevé, la mauvaise rentabilité [5].

a) Traitement physique

-Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation): processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [5]. Par ailleurs, la coagulation -floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

-Adsorption (sur charbon actif): l'adsorption est transfère de pollution de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs, pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH [5] et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans de remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

-Osmose inverse, filtration: la filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

-Filtration sur membrane : dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

b) Traitement chimique

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [19].

Les méthodes chimiques les plus utilisées sont:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que, H_2O_2)
- Réduction ($Na_2S_2O_4$)
- Méthode complexométrique
- Résine échangeuse d'ions

c) traitement biologique

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène. Ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants [5]. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants [5].

I.2. L'adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tel que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques.

I.2. 1. Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [31].

I.2. 2. Type d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption

I.2. 2. 1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [32]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [33,34]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption.

I.2. 2. 2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [33,34]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [35.36]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau I.3

Tableau I.3: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison adsorbant - adsorbat	Vander Waals ou pont d'hydrogène	Covalente ou ionique
Nombres de couches Adsorbées	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat
Cinétique d'adsorption	Rapide	Très lente, en particulier en dessous la température d'activation

I.2. 3. Description du mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant optimale dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence les interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [37].

La figure (I.1) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

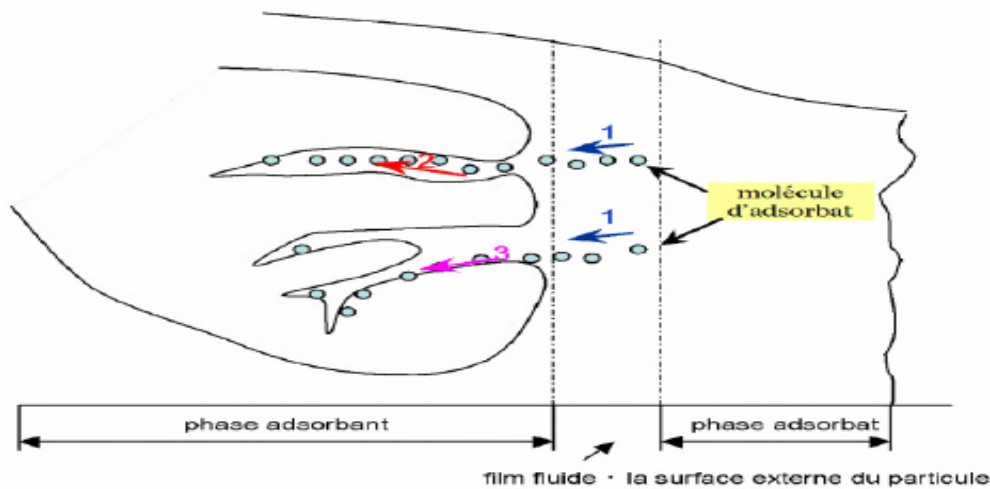


Figure (I.1) Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [38].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant figure (I.1), fait intervenir les étapes suivantes [38]

* **1^{ère} étape (Diffusion externe)** : l'adsorbat diffuse à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant.

* **2^{ème} étape diffusion interne (dans les pores)** : c'est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.

* **3^{ème} étape diffusion de surface** : c'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant.

I.2.4. Facteurs influents l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière (le solvant et le soluté) manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

- a. **La température** : L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.
- b. **La nature de l'adsorbant** : L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la

solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [39, 40].

- c. La nature de l'adsorbat:** Pour qu'il y' ait une bonne adsorption il faut qu'il y' ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [41].
- d. Orientation des molécules:** L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.
- e. Surface spécifique:** La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [41].

I.2. 5. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mise en jeu ; adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..... De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [42, 43].

I.2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration de surface du complexe formé à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, q_e en mol.g⁻¹ ou g.g⁻¹ ou unités dérivées) à la concentration en équilibre du soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e en mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹ ou unités dérivées).

La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [42]

$$q_e = m/V * (C_0 - C_e)$$

V: Volume de solution.

m: Masse de solide adsorbant.

C₀: Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse.

Les classifications des isothermes les plus connus sont :

a. Classification de Giles

Plusieurs auteurs, dont Giles et Coll. [44], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale.

En distinguant les formes d'isothermes suivantes [45].

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

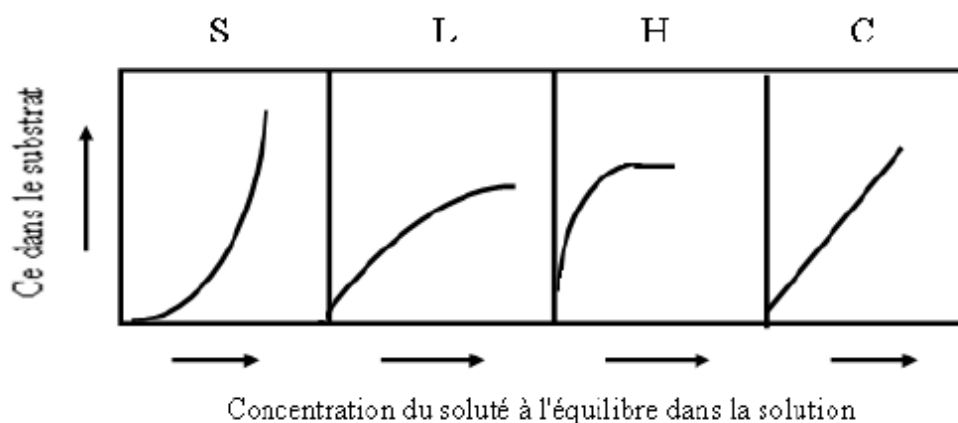


Figure (I.2) : Classification de formes d'isothermes par Giles et Col (1974), [44]

La classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [46, 47].

La classe L : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [44].

La classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [44].

La classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [48].

B. Classification de l'IUPAC

Selon la classification de l'UPAC, les isotherme d'adsorption –désorption peuvent être regroupées suivant six classe Figure (I.3) [42].

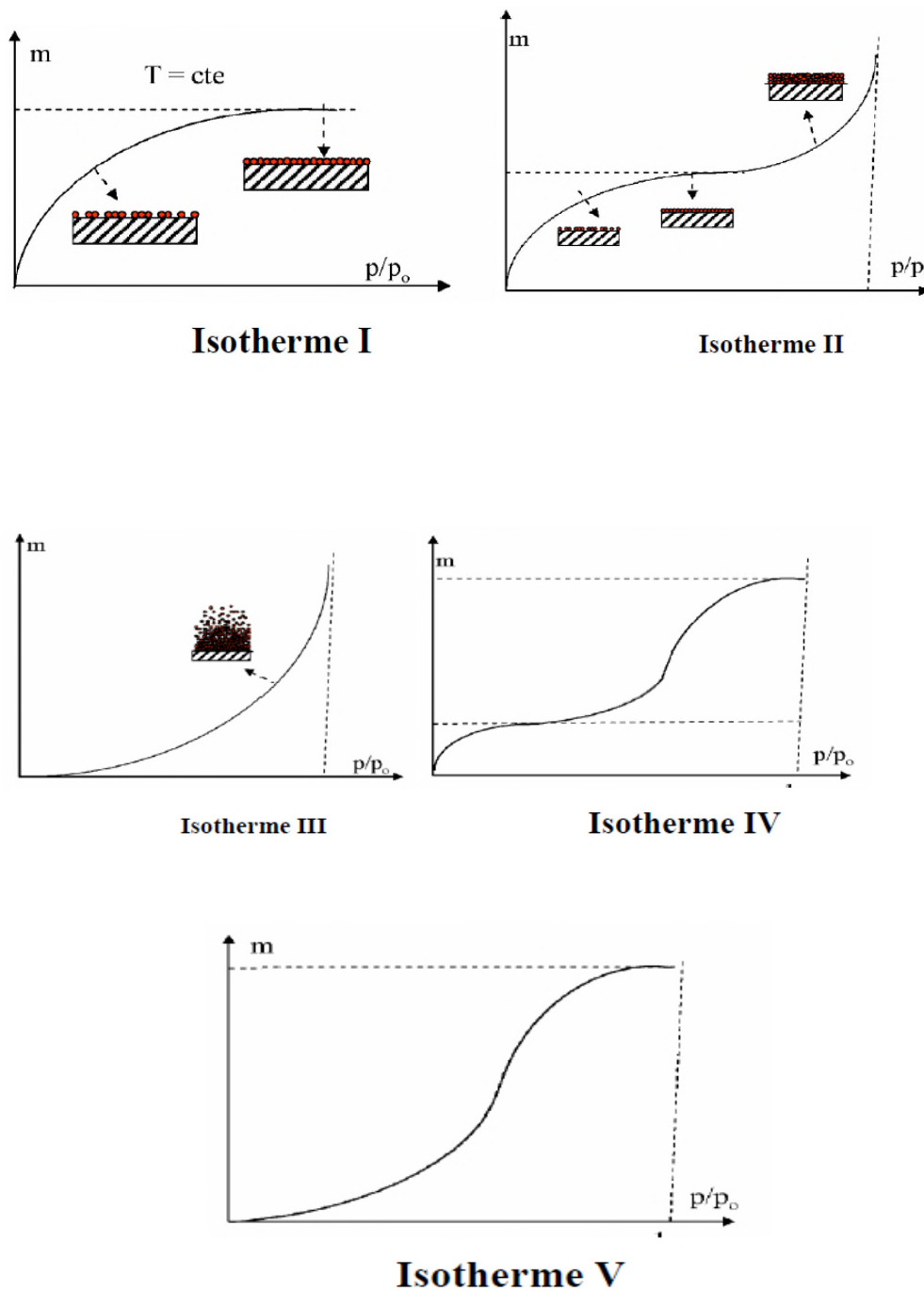


Figure (I.3): Classification des isothermes selon Brunauer et Col [42].

* Isotherme d'équilibre d'adsorption de **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant la formation d'une couche monomoléculaire sur un solide microporeux (le rayon des pores est inférieur à 25 Å). Cette isotherme se rapproche du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

* L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (le rayon des pores est supérieur à 500 Å). On observe à la surface de ces solides la formation des couches adsorbées s'épaississant progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (multicouches).

* L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour des pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å) dans lesquels se produit une condensation capillaire.

* Les isothermes d'adsorption du **type III** et **V** sont très rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions relatives les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est interprété par le fait que les interactions adsorbant/ adsorbat sont faibles.

* L'isotherme d'adsorption du **type VI** présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. Ce type d'isotherme est rarement observé.

I.2. 6. Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Les modèles dont l'utilisation est la plus répandue sont ceux de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption en monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

I.2. 6. 1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [43]

- Les sites d'adsorption a la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche entre les molécules adsorbées

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation (I.1) :

$$qe = \frac{q_m dC_e}{(1 + dC_e)} \quad (I.1)$$

Où

q_m : La capacité maximale d'adsorption dépendant des conditions expérimentales (mg.g^{-1}).

d : la constante d'adsorption de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant adsorbat ($d = d_0 \text{ Exp } E/RT$).

C_e : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1})

La linéarisation de cette équation nous donnera une droite de pente ($1/q_m$) et d'ordonnée à l'origine ($1/dq_m$).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{dq_m} \quad (I. 2)$$

I.2. 6. 2. Modèle de Freundlich

Le modelé de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (I.3) [43].

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (I.3)$$

Où

q_e : la quantité (mg) du soluté adsorbée par gramme (g) de solide.

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

n et K_f : des constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

K_f et n sont des constantes expérimentales qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température, elles sont obtenues graphiquement en traçant $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ équation (I.4).

$$\text{Log } q_e = 1/n \log C_e + \log K_f \quad (I.4)$$

La constante « n » est généralement inférieur à 1, l'adsorption est d'autant plus forte quand « n » est faible.

I.2. 6. 3. Autre modèle

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbat tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich..... Mais la plupart de ces modèles sont empirique et nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres, ce qui rend leur utilisation plus délicate.

I.2 .7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption, c'est -à- dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps a pour but l'indentification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

La littérature fournit plusieurs modèles cinétiques qui permettent de déterminer l'étape ou les étapes limitantes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle du premier ordre, le modèle du second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

I.2.7.1. Cinétique du pseudo premier ordre (équation de Lagergren)

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [49]. Son expression est de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.6})$$

$$\text{Ln} [(q_e - q_t)/q_t] = k_1 t \quad (\text{I.6})$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse du premier ordre en min^{-1} ;

t : Temps de contact en min ;

q_e : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en mg/g ;

q_t : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t en mg/g.

Les valeurs de k_1 et q_e peuvent être calculées en portant graphiquement $\text{Ln} (q_e - q_t)$ en fonction de t .

II.7. 2. Cinétique du second ordre

La vitesse d'adsorption de pseudo second ordre, établi par Blanchard, dépend de la quantité adsorbée à l'équilibre, le modèle du second ordre suit l'équation (I.7) [48]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.7})$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = 1/q_e + k_2 t \quad (\text{I.8})$$

L'équation (I.8) peut être réarrangée pour donner la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k^2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.9})$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse du second ordre en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de t/q_e en fonction de t conduit à une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 \cdot q_e$, permettant d'accéder à la constante de vitesse k_2 .

Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle première-ordre pour de nombreux systèmes d'adsorptions.

I.2.7.3. Modèle basé sur la diffusion

I.2.7.3.1. Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [50]

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -K_f \frac{A}{V} t \quad (\text{I.10})$$

Avec K_f coefficient de distribution externe ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) (notons que K_f est déterminé en traçant $\ln C_t/C_0$ en fonction de t)

A/V : Le rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume totale de la solution (cm^{-1})

I.2.7.3.2. Modèle de diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire proposée par Weber et Morris [51, 52].

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (\text{I.11})$$

Où : K_d : Coefficient de diffusion interne ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)

La représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} permet de calculer la constante de vitesse de K_d et de mettre en évidence les différents étages du processus.

La première portion de la droite est attribuée à la diffusion de l'adsorbant de la solution vers la surface de l'adsorbant ou à travers la couche limite qui entoure l'adsorbant. La deuxième

portion de cette droite décrit une adsorption graduelle ou la diffusion intra-particulaire dans le macro, méso et micro pore est l'étape limitante. Un troisième segment de cette droite peut apparaître, ce dernier est attribué à l'établissement d'un équilibre (la diffusion intra-particulaire est terminée).

I.2.8. Les adsorbants les plus utilisés

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. En général, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention).

Néanmoins, Gadd [53] et Crini [54, 55] ont montré que d'autres critères doivent être pris en compte. En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes :

- a)** être bon marché et facilement disponible ;
- b)** posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- c)** être modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- d)** présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- e)** présenter des sélectivités importantes ;
- f)** être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...) ;
- g)** être facilement régénérable si besoin.

Il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à toutes ses caractéristiques [54]. De plus, si on se place uniquement d'un point de vue des propriétés de décontamination d'un matériau donné, les performances peuvent fortement varier d'un matériau à un autre.

a. Charbons actifs

Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif (CA ou CAC pour charbon actif commercial). Ces adsorbants sont des matériaux carbonés.

Les charbons sont produits à partir de différentes ressources comme le bois (exemple le pin maritime des Landes), les coques de noix de coco, la houille bitumeuse, la tourbe ou la lignite. En fait, toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné. La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix.

Les charbons CAP et CAG sont des adsorbants hydrophobes à très large spectre qui permettent d'éliminer les micropolluants d'origine anthropique comme les pesticides, les dérivés aromatiques et phénoliques, les hydrocarbures dont les chlorés ou les tensioactifs, les minéraux dont les métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Ni, Hg, As, Zn, etc.), ou encore les molécules responsables de la couleur, du goût ou des odeurs. Les charbons interagissent également avec les dérivés soufrés et tous types de solvants [56,57].

b. Les silices

Des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre 300 et 800 m² g⁻¹. Les silices sont utilisés pour complexer les hydrocarbures dont les halogénés, et les colorants [58].

c. Les zéolites

Elles sont constituées d'un squelette cristallin alumino-silicaté et se présentent sous la forme de poudre, granulés ou extrudés. On les appelle également tamis moléculaires du fait de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules. Ces adsorbants sont hydrophiles ou hydrophobes selon les besoins et moins sensibles à la chaleur que les charbons. Ils ont un coût relativement plus intéressant que les charbons [59] et présentent également une excellente sélectivité mais des capacités d'adsorption limitées en raison notamment de surfaces spécifiques plus faibles que les charbons (~900 m² g⁻¹). Les zéolites possèdent d'excellentes propriétés de complexation des composés soufrés et des molécules de colorants [60].

d. Les alumines activées

(surface spécifique $\sim 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sont essentiellement utilisées comme déshydratant en phase gazeuse bien que certaines applications pour éliminer des ions comme le fluor sont prometteuses pour les filières industrielles. Les alumines sont utilisées pour complexer les hydrocarbures et les composés soufrés.

e. Les résines organiques commerciales

Les résines sont des matériaux à très large spectre, capable d'interagir aussi bien avec les métaux, les colorants qu'avec les molécules polycycliques aromatiques, avec une grande efficacité et d'excellentes sélectivités. Cependant, l'inconvénient présenté par ce type d'adsorbant est leur prix élevés [61].

f. Bio-Adsorbants

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans [61]. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écailles de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques. En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber.

I.3. Les supports naturels (biosorption)

Depuis la mise en évidence des matériaux adsorbant vers la fin du 18^{ème} siècle, la préparation et l'utilisation de ces matériaux dans divers domaines n'a cessé de se développer. Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à l'environnement qui constitue le cadre de vie de la population et de ce fait, on vise souvent à éliminer les déchets d'origines diverses ou plutôt à les valoriser et rendre leur recyclage possible et économique [62].

I.3.1. Définition la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants qui sont généralement coûteuses. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [63].

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [64].

I.3.2 Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature. Ils sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, noix de coco, les noyaux de dattes, les noyaux de tamarin, le sagou, les coquilles des amandes, les cosses de riz, coquilles des noix...exc [65,66].

I.3.3. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

I.3.3.1. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [66]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [66].

I.3.3.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [66]. Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle [66].

I.3.4. Propriétés des biosorbants

I.3.4.1. Propriétés physiques

a) La structure poreuse

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivement [65]. Le tableau regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

b) La surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche [65].

Tableau (I.4) : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Les biosorbants	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_t ($cm^3.g^{-1}$)	ρ (kg/m^3)
Ecorces de mandarine	119,3	0,38	/ [67]
Noyau d'olive	0,187	/	1,25 [68]
Déchet de maïs	37 – 43	0,31 – 0,65	/ [69]
Coquilles de graine	614,01	0,4722	/ [70]

I.3.4.2. Propriétés chimiques des biosorbants

a) Composition élémentaire

La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le Tableau (I.5). Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation.

Tableau (I.5) : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants

Les biosorbants	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Déchet de maïs	46,1 \pm 0,04	6,1 \pm 0,04	/	1,2 \pm 0,02 [69]
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,30 [66]
Coquilles de graine	36,623	5,785	49,501	[71]
Charbon actif	97,05	/	1,48	1,625
Charbon actif commercial	88,17	0,80	3,34	[70]

b) Chimie de surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique [72].

c) la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine, insoluble dans l'eau.

Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe ligno cellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes

Le tanin se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante. Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il provoque la coloration de l'effluent à traiter.

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention de polluants.

La cellulose est un glucide qui est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes.

La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [73]. ont d'ailleurs noté la faible efficacité du coton, constitué à 90% de cellulose pour l'adsorption de polluants métalliques.

L'hémicellulose, polysaccharide plus complexe que la cellulose, peut aussi se retrouver dans le tissu de certains végétaux.

d) Le point de charge nulle (pH_{pznpc})

La charge de surface d'un adsorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle pH_{pznpc} (point of zero net proton charge). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le pH_{pznpc} caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au pH_{pznpc} , la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au pH_{pznpc} , elle est négative (alcalinité).

I.3.4.3. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse

a) Fraction soluble

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation en traitement des eaux.

La fraction soluble des biosorbants est en générale majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT) [74], ou par la teneur en carbone organique dissous.

b) Gonflement

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec le solvant. Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu [75]. Il est exprimé par le rapport de volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement des biosorbants est de nature à entraver leur utilisation en litfixe.

c) Capacité de rétention d'eau (CRE)

La capacité de rétention d'eau (CRE) correspond à la quantité d'eau présente dans le matériau, après l'application d'une force physique de type centrifugation.

La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres intrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants.

I.3. 5. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et les polluants.

I.3.5.1. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec. L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbât, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption.

I.3.5.2. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée par un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (Modèle du premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire.

I.3.6. Modification des biosorbants

En vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports naturels, plusieurs travaux ont examiné la possibilité de modifier leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des supports naturels passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées sont :

I.3.6.1. Les procédés physico-chimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physico-chimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre. Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont des acides (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 et H_2S), des bases ($NaOH$, KOH et $Ca(OH)_2$), des sels ($CaCl_2$ et $NaCl$), des aldéhydes ($HCHO$ ou CH_2O), des alcools (CH_3CH_2OH), et pour la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO_2 , N_2 etc.

I.3.6.2. La fabrication de charbon actif

Les biosorbants modifiés en vue de la fabrication de charbons actifs passent par deux grandes étapes de modification qui sont la carbonisation et l'activation :

A- La carbonisation

La carbonisation consiste en une dégradation thermique conduite sous atmosphère inerte à environ 800 - 1000°C. Lors de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, conduisant ainsi à la formation d'une surface poreuse limitée. C'est à partir de cette surface créée durant la carbonisation que se développera, lors de l'activation, la porosité du matériau final [76].

B- L'activation

L'activation est réalisée au moyen d'un gaz oxydant, le plus souvent de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone, à une température comprise entre 800 et 1200 °C [77]. Cette gazéification partielle et sélective de la surface des fibres permet le développement d'un volume poreux uniforme et l'obtention de surfaces spécifiques élevées.

I.3.6.3. Les procédés biologiques

Les propriétés d'adsorption des biosorbants peuvent être modifiées aussi par des procédés biologiques, en vue d'augmenter la capacité d'adsorption de ces matériaux. La dégradation du substrat est réalisée par la biomasse microbienne. L'un des procédés de modification biologique employé consiste en une dégradation anaérobie du biosorbant durant 60 jours environ.

CHAPITRE II
PROCÉDURES
EXPÉRIMENTALES
ET MÉTHODES
D'ANALYSES

Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé, les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du colorant utilisé.

II.1. Produits utilisés

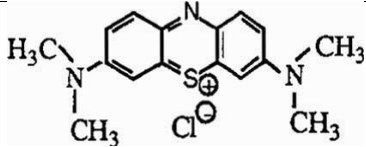
(Tableau. II 1) : produits et propriétés

Produits	Propriétés
L'acide chlorhydrique (HCl)	Densité : 1,19 Pureté : 37% Masse molaire : 36,5g/mol
La soude (NaOH)	Pureté : 97% Masse molaire : 40g/mol
L'acide nitrique (HNO ₃)	Densité : 1,33 Pureté : 52,5% Masse molaire : 63,01g/mol
Le chlorure de sodium (NaCl)	Pureté : 99,5% Masse molaire : 58,44g/mol

- **Bleu de méthylène (BM)**

Le bleu de méthylène est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-phenazathionium, soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Le bleu de méthylène est un dérivé azoté, c'est le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires, entraîner des cas d'anémie après une adsorption prolongée. Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau (II.2): Quelques caractéristiques du bleu de méthylène

Colorant	Bleu de méthylène
Structure	
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde maximale max (nm)	664

La courbe d'étalonnage est issue de la représentation graphique de la variation des différentes densités optiques en fonction de la concentration des solutions en colorant. La

Figure (II.1) : représente la courbe en question :

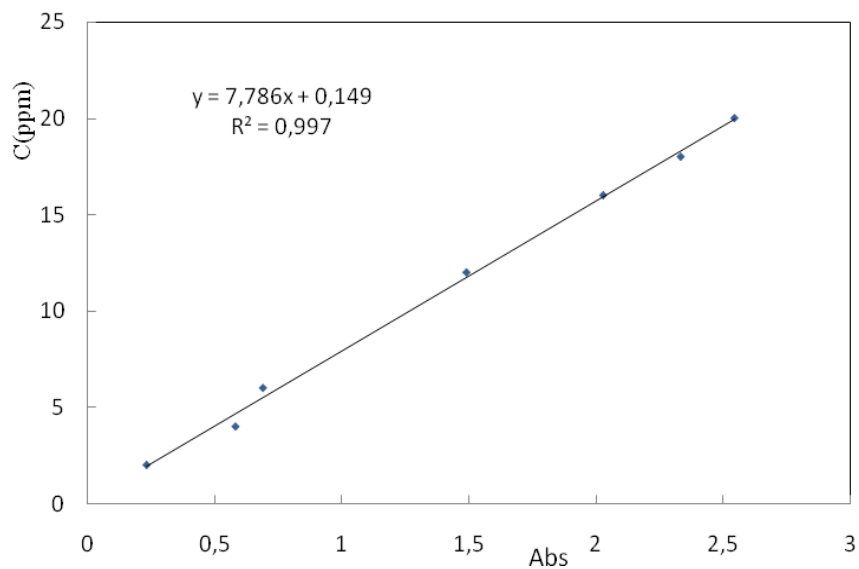


Figure (II.1): Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

- **Adsorbants**

La coquille d'Amande : La coquille d'amande est le matériel lignocellulosique formant l'endocarpe épais du fruit d'amandier qui présente plus de 50 % du poids total de la graine. Elle constitue par ce pourcentage une quantité importante de l'exploitant, par exemple comme matière première utilisée pour la préparation des charbons actifs.

Les propriétés chimiques de la coquille d'amande sont regroupées dans le tableau II.3

Tableau (II.3): Composition chimique des coquilles d'amandes [24].

Composé	Composition (g/100g)
Humidité	7,02 ± 0,5
Protéine	2,03 ± 0,06
Cendre	0,91 ± 0,04
Matière grasses	0,27 ± 0,03
Minéraux	Na : 1,88g, K : 11,16g, Ca : 130,34g, Mg : 27,8g.
Sucre réducteur	0,19 ± 0,08
Carbohydrates	89,77 ± 0,038

Les noyaux des dattes

Le noyau présente 7 à 30 % du poids de la datte. Il est composé d'un albumen blanc, dur et corné protégé par une enveloppe cellulosique, les données des travaux de recherche menés sur la composition des noyaux de certaines variétés de datte ont démontré la présence de protéines, de glucides, de lipides, et de minéraux (K, P, Ca, Na, Fe, Mn, Zn, Cu). En plus, le noyau contient des acides gras.

Le tableau (II.4) représente la composition chimique de noyaux de dattes

Tableau (II.4): Composition chimique de noyaux de dattes [78]

Composé	%
Humidité	5-10
Protéines	5-7
Huiles	7-10
Cendres	1-2
Fibre Brute	10-20
Glucides	55-65

La coque des noix de coco:

C'est une solide coque sphérique qui protège une amande blanchâtre comestible.

Tableau (II.5): Composition chimique de la coque des noix de coco [66]:

Composé	%
Humidité	4,01
Volatiles	77,17
Carbones fixe	22,46
Cendres	0,37
C	46,1
H	6,3
N	0,21

II.2. Préparation et caractérisation des adsorbants

La figure (II.2) ci-dessous représente les noyaux des dattes (A), la coq d'amandes (B) et la coquille des noix de coco (C) dans leur état brut. Des quantités de matériaux ont été préparées en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse. La préparation des matériaux se fait selon l'organigramme présenté dans la figure (II.2).



Figure (II.2) : Les noyaux des dattes (A), les amandes (B) et La coquille de noix de coco (C) à l'état brute.

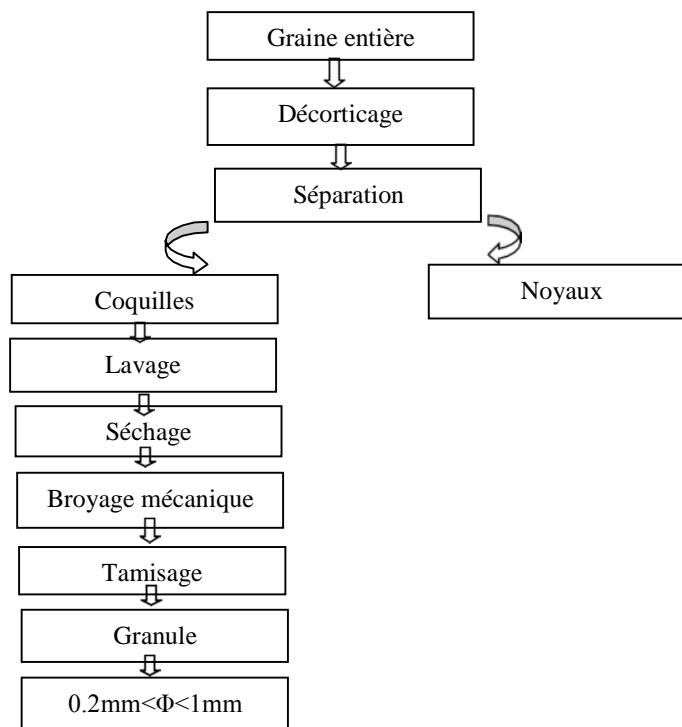


Figure (II.3) : Préparation de la coquille d'amande.

II.2.1. Le Lavage

Les coquilles obtenues sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires.

II.2.2. Le séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 110°C. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire.

II.2.3. Le broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2 mm. La figure (II-3) représente des échantillons des noyaux des dattes (A), des coquilles d'amandes (B) et des coquilles de noix de coco (C) broyées à l'aide du broyeur.



Figure (II.4) : Les noyaux des dattes (A), les amandes (B) et la coquille des noix de coco (C) après broyage.

II.2.4. Le Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à des diamètres 0, 71, 0.5 et 0.22 mm. Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les tests ultérieurs.

loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques.

II.3. Le charbon actif

II.3.1. Définition

Le charbon actif (ou activated carbon) ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse.

C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant, il existe sous forme de poudre et de grains



Figure (II.5) : Charbon actif en poudre et en grain

II.3.2. La fabrication de charbon actif à partir des supports naturels

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure II.6). La matière première une fois lavée et séchée, elle est envoyée vers l'étape de broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie; fraction en poudre et fraction en granulés; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif. La préparation des supports subit les opérations résumées dans l'organigramme ci-dessous :

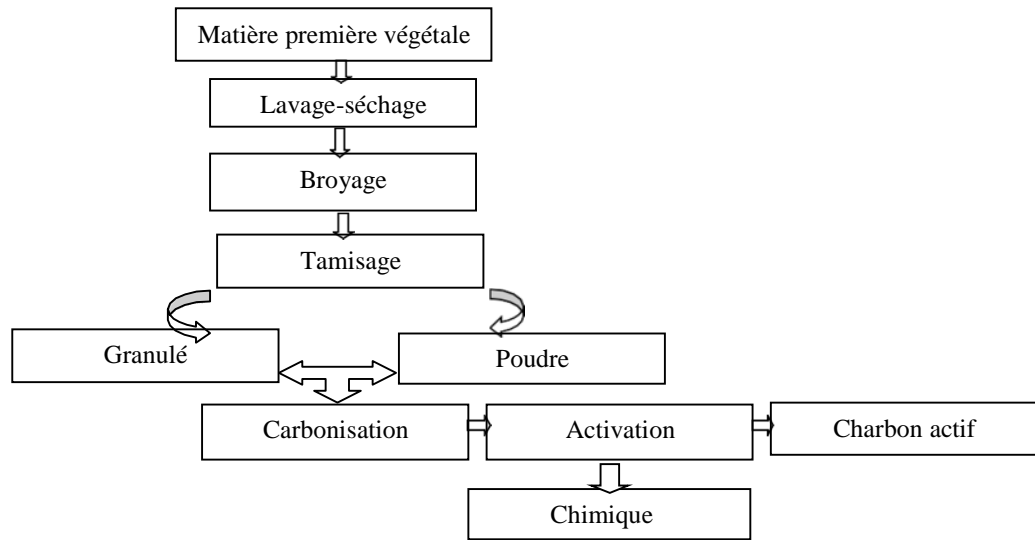


Figure (II.6): Les étapes de fabrication du charbon actif.

1. Etape de calcination (Carbonisation)

Calcination (Ou pyrolyse), cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif. Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par de la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on chauffe à haute température (700°C) dans un four rotatif ou vertical [79].

Après lavage et séchage, une partie du support (matériau) est soumise à un traitement thermique. Le matériau est carbonisé à une température de 700°C avec une montée en température de $5^{\circ}/\text{minute}$ pendant une heure dans un four à moufle. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption.

2. Etape d'activation

Cette activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores.

- **L'activation chimique**

L'activation du charbon carbonisé a été effectuée en utilisant l'acide nitrique selon le procédé suivant: une masse de charbon carbonisé a été déposée dans un erlenmeyer contenant 100 ml d'acide nitrique de concentration 4N.

a) La solution a été agitée pendant 24 heures ensuite filtrée sur un papier filtre. Le filtrat obtenu est lavé par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.

b) La masse de charbon activé a été séchée dans une étuve à 100 C° pendant 24 heures.

II.4. Adsorption du colorant

Toutes les expériences d'extraction ont été effectuées dans un système batch, dans une cellule électrochimique, où des échantillons de 0,2g d'adsorbant sont mis en contact avec des solutions aqueuses de colorant de 100 ml de volume, à un pH donné. Le mélange est soumis à une agitation mécanique d'environ 200 tr/mn et des prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps pour la détermination du rendement d'adsorption (E(%)). Ces échantillons sont analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible avec une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$. Les pH initiaux et finaux de la phase aqueuse sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre digital.

Dans cette étude, nous avons essayé d'optimiser les paramètres suivants :

- Le temps d'agitation.
- Le pH de la solution aqueuse.
- La concentration initiale de colorant.
- La masse de l'adsorbant.
- Le diamètre des particules de l'adsorbant.
- La vitesse d'agitation.

- La température de la solution aqueuse.



Figure (II. 7) : Schéma du dispositif utilisé pour les opérations d'adsorption.

II.4.1. Calcul de la quantité adsorbée (q_t)

La détermination de la concentration résiduelle du colorant est effectuée grâce à une analyse utilisant un Spectrophotomètre Ultraviolet-Visible à double faisceau "UV-2300" à la longueur d'onde 664 nm déterminée auparavant. La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante [9] :

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (\text{II.1})$$

q_t : Quantité de BM adsorbée par le biosorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du colorant dans la phase aqueuse (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle de la solution de BM à l' instant t à (mg/L).

m : Masse d'adsorbant (g)

V : Volume initial de solution de colorant (ml)

II.4.2. Détermination du taux d'élimination du colorant

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbé à l'instant t donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$E = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (\text{II.2})$$

II.5. Méthodes d'analyses

Les méthodes d'analyse qui ont été utilisées dans cette étude sont la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie infrarouge (IR)

II.5.1 La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'abondance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes ; ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet.
- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci, les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'ondes et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde (λ) traversant un milieu homogène d'épaisseur L. Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon.L.C = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II.3})$$

Avec:

A : Absorbance;

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

L : Epaisseur de la cuve (cm) ;

C: Concentration molaire du composé dosé (mol/L) ;

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée ;

I : Intensité de la lumière transmise ;

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (figure (II-6)).

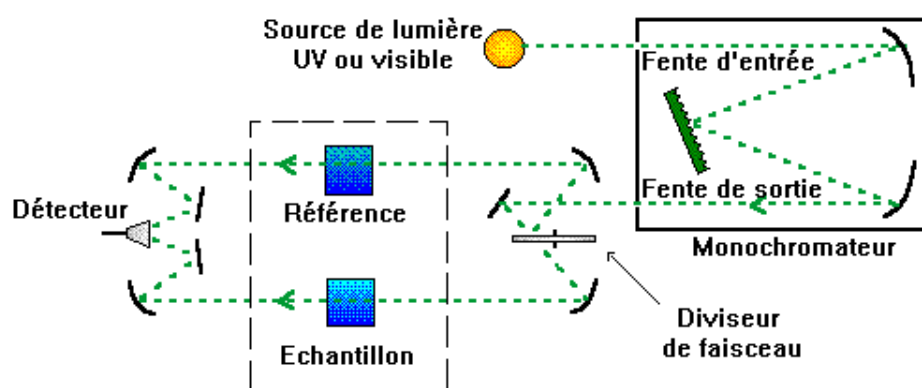


Figure (II.8): Schéma d'un spectrophotomètre

II.5.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge est compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5\text{-}25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'absorption de l'énergie dépend de la géométrie de la molécule, en particulier de sa symétrie et la position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et structure donné, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption.

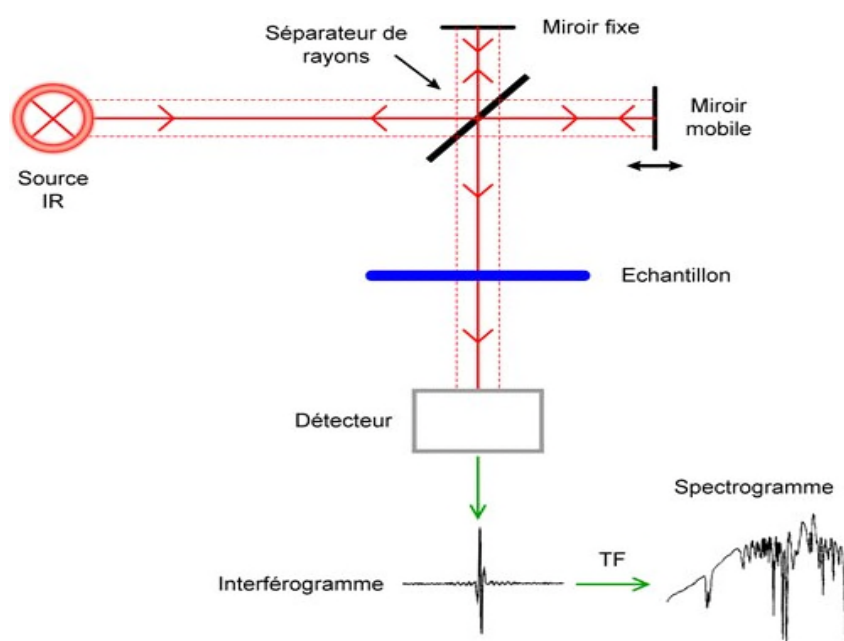


Figure (II.9) : Schéma d'une spectroscopie infrarouge

Nos analyses ont été effectuées avec spectrophotomètre de marque Shimadzu de type DR-800Z, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour procéder à l'analyse de nos échantillons, on a utilisé la méthode de pastillage avec le bromure de potassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes : 80% de KBr et 20% de matériau finement broyé.

Pastillage avec le bromure de potassium est la technique la plus utilisée pour les solides, son avantage consiste dans le fait que le bromure de potassium n'induit pas de bande IR additionnelles. Elle consiste à mélanger intimement la substance solide avec une quantité de

bromure de potassium, dans un mortier et finalement comprimée dans une presse hydraulique sous vide. Le matériau se transforme sous un flux froid en une tablette transparente (pastille). Cette pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

CHAPITR III
RÉSULTATS ET
DISCUSSION

III.1. Caractérisation physico-chimique des adsorbants utilisés

III.1. 1. Analyse par spectrométrie Infrarouge

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformé de Fourier 1720-x, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr.

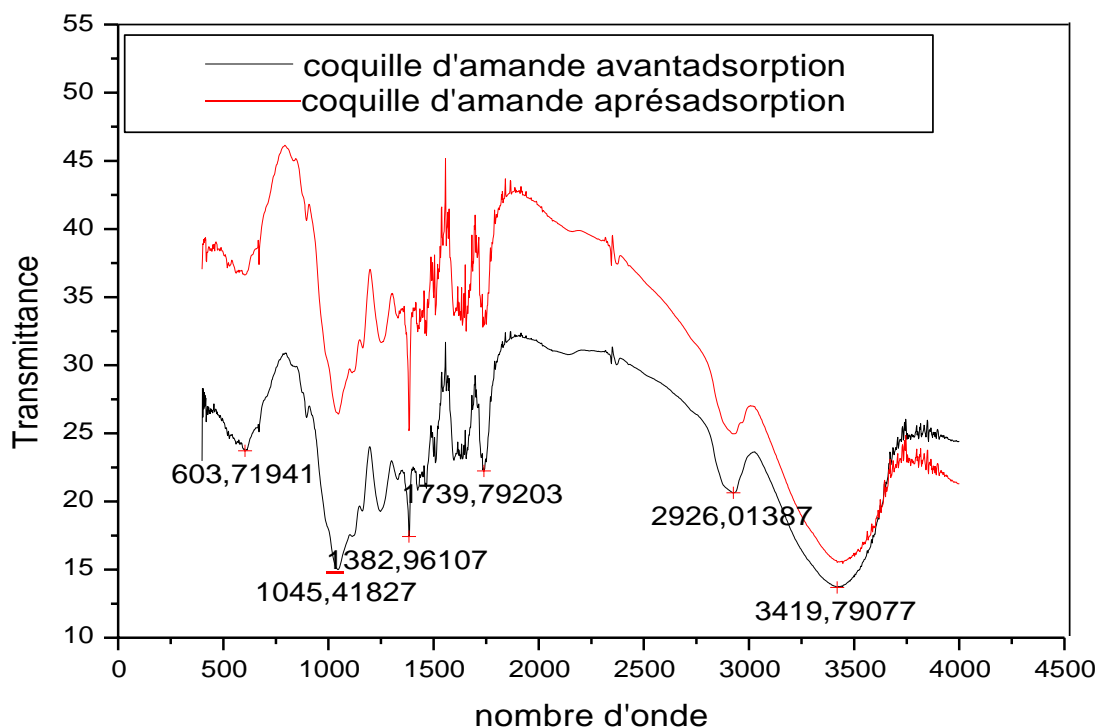


Figure (III.1) : Spectres IRTF de coquille d'amande avant et après adsorption.

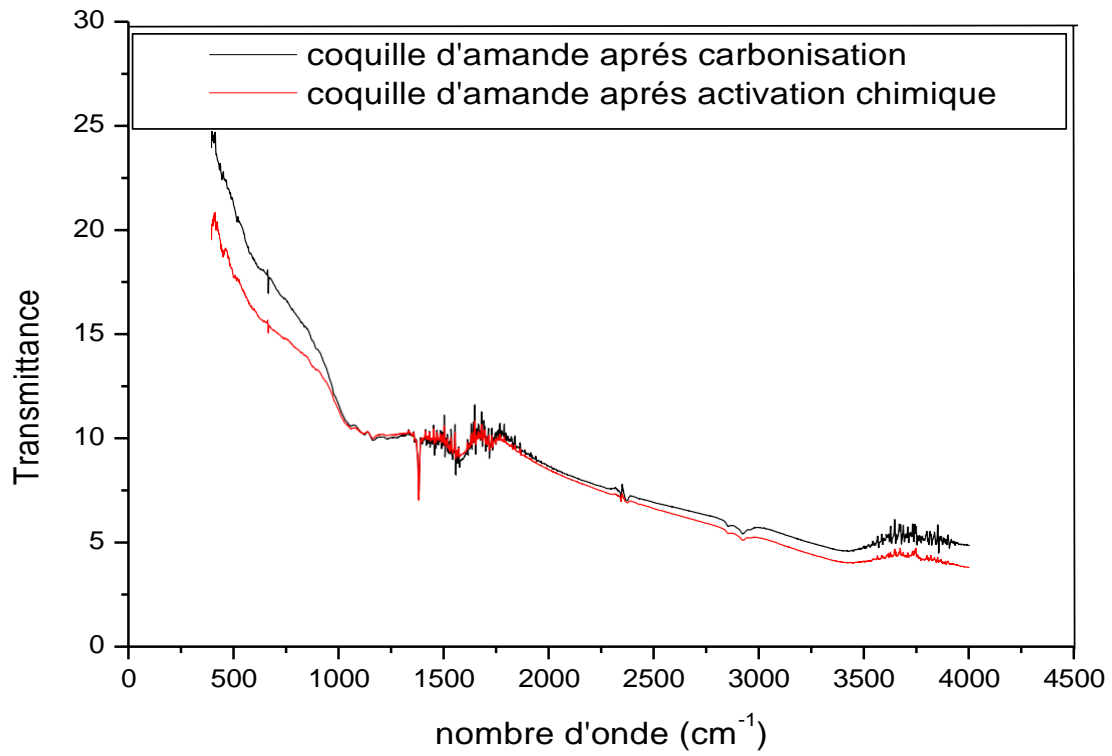


Figure (III.2): Spectres IRTF de coquille d'amande après carbonisation et après activation chimique.

Tableau III. 1: Bandes d'adsorption IRTF de coquille d'amande [80].

Nombred'onde (cm⁻¹)	Type de liaison	Mode de vibration
3420	O-H	Elongation
2926	C-H	Elongation
1739,79	C=O	Elongation
1605,68	C=C	Elongation
1383	C-H	Déformation
1045,4	C-O	Deformation
611	O-H	Vibration

La figure (III.1) montre que les spectres IR-TF ont des profils semblables, mais d'intensités de bandes différentes. Une large bande à environ 3420 cm⁻¹ correspondant à l'élongation des groupements O-H, une large bande à 2926 cm⁻¹ relative à l'élongation du groupement C-H, une bande à 1739,79 correspondant au groupement C=O, une bande à 1605 cm⁻¹ qui sont probablement caractéristiques aux élongations des liaison C=C des oléfines et des aromatiques, la bande située à 1383 cm⁻¹ est reliée à la déformations C-H dans les chaines aliphatiques, une bande située 1045 cm⁻¹ caractéristique de la déformation dans le plan des C-O aliphatiques.

Ces bandes résulteraient de la présence de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine, constituants majeurs de la coquille d'amande.

La figure (III.2) montre que les bandes décrites précédemment sont moins intenses après traitement thermique et traitement chimique.

III.2. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption deBM

Le but de cette partie consiste à optimiser les conditions d'adsorption de BM par les coquilles des amandes ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption.

III.2.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption duBM

L'opération d'adsorption de BM est basée sur l'étude des paramètres suivants:

- Le pH de la phaseaqueuse.
- La masse de l'adsorbant.
- La concentration de BM dans la solutionaqueuse.
- Le temps d'agitation.
- La température de la solutionaqueuse.
- Le diamètre des particules d'adsorbant

III.2.1. 1. Influence du temps decontact

L'obtention du temps au bout du quel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Cette étude a été réalisée pour des pH variables de la solution aqueuse. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante, qui illustre l'évolution du rendement d'adsorption de notre polluant organique en fonction du temps d'agitation.

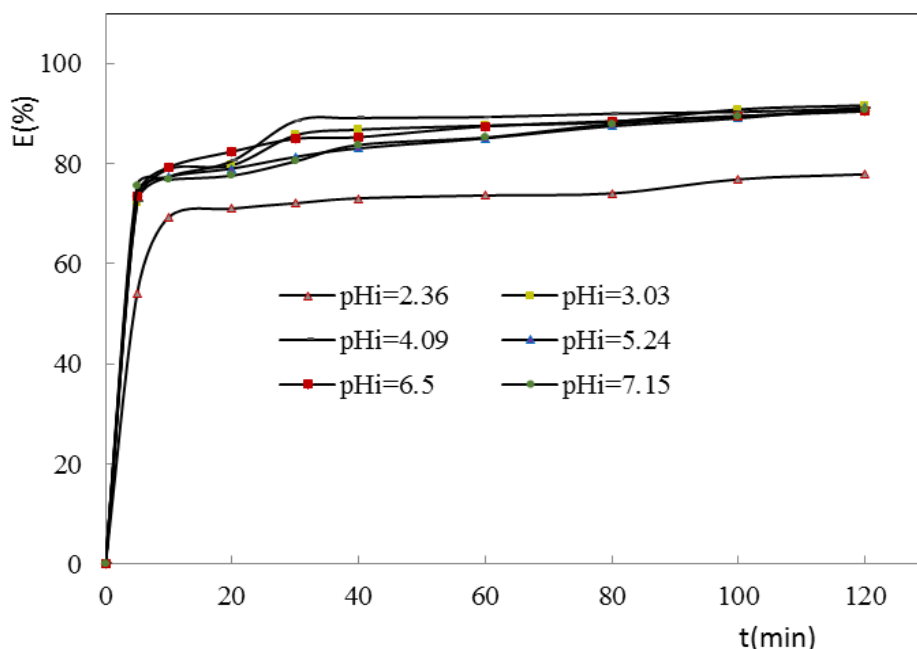


Figure (III.3) : Evolution du rendement d'adsorption de BM par les coquilles des amandes en fonction du temps de contact à différents pH de la phase aqueuse. $m=0,5g$, $w=200$ tr/min, $d=0,22mm$, $[BM] = 10ppm$ et $t=120min$.

D'après la figure (III.3), on constate que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 60min. Les résultats montrent l'existence de deux phases ; la première rapide et la deuxième lente. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres de l'adsorbant au début de l'expérience et qui devient faible au fur à mesure qu'on avance dans l'expérience.

III.2.1.2. L'influence de pH sur l'adsorption

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux, Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement de l'adsorbat (degré d'ionisation du bleu de méthylène) et le mécanisme d'interaction entre le colorant et l'adsorbant utilisé changent selon le pH de la solution.

Les pH acides et basiques obtenus sont justifiés par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier. Dans une série de flacons nous introduisons une masse constante de 0,5g d'adsorbant, nous ajoutons le même volume (100ml) d'une solution aqueuse de BM à une concentration de 10ppm et de pH différent.

L'analyse de ces résultats (figure (III. 4)) montre d'une manière générale que lorsqu'on augmente le pH de la solution, la quantité de bleu de méthylène adsorbée par le bioadsorbant augmente, puis tend à se stabiliser à partir du pH = 4.

Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre aux pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

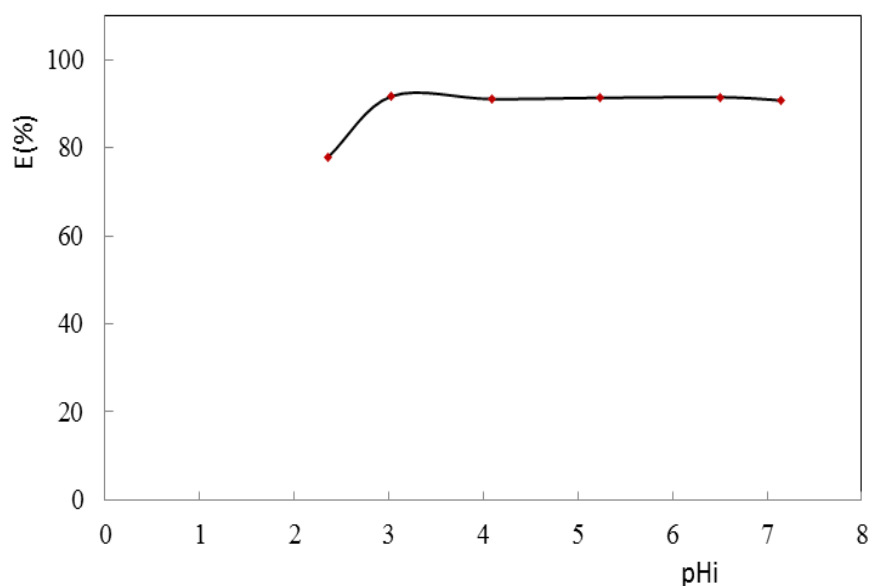


Figure (III.4): Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH initial. $m=0,5g$, $[BM]=10ppm$, $w = 200$ tr/min, $T=25^{\circ}C$ et $d=0,22mm$, $t=120$ min

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{PZC} . Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Le pH_{PZC} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les bioadsorbants. Ainsi, pour déterminer le pH_{PZC} , des échantillons de 50 ml d'une solution de NaCl à 0,01 M sont mis en contact avec 0,2g d'adsorbant. Le pH (valeurs comprises entre 2 et 12) est ajusté par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le pH_{PZC} est le point où la courbe $pH_{final} = f(pH_{initial})$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$.

La figure (III.5) montre que le pH_{PZC} des coquilles des amandes est égal à 4,8. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est

négative lorsque les pHs sont supérieurs au pH_{PZC} . Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations).

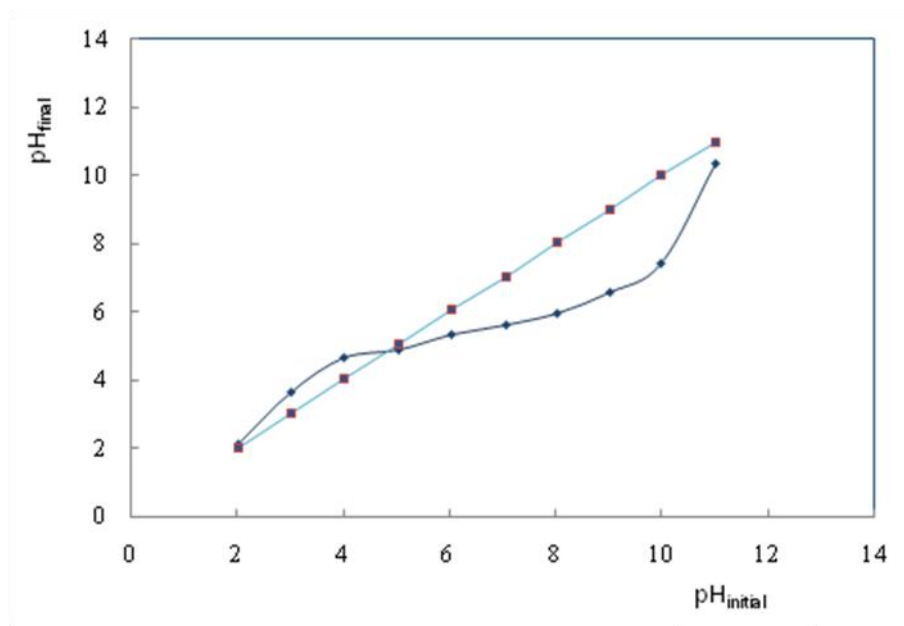


Figure III.5: Le point charge zéro (pH_{PZC}) de la coquille d'amande.

III.2.1.2. L'influence du diamètre des particules

La taille des particules est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre allant de 0,2 jusqu'à 0,7 mm. La figure (III-6) montre que, la vitesse est plus rapide pour les grains de petite taille et la quantité de BM adsorbée augmente quand la taille des particules diminue.

Ceci explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface de contact adsorbant-adsorbé augmente et plus l'adsorption augmente. En effet, la réactivité dépend avant tout de la surface de contact solide-liquide, qui est inversement proportionnelle à la taille des grains. Dans la suite de notre étude, on a fixé le diamètre des particules $d=0,22\text{mm}$

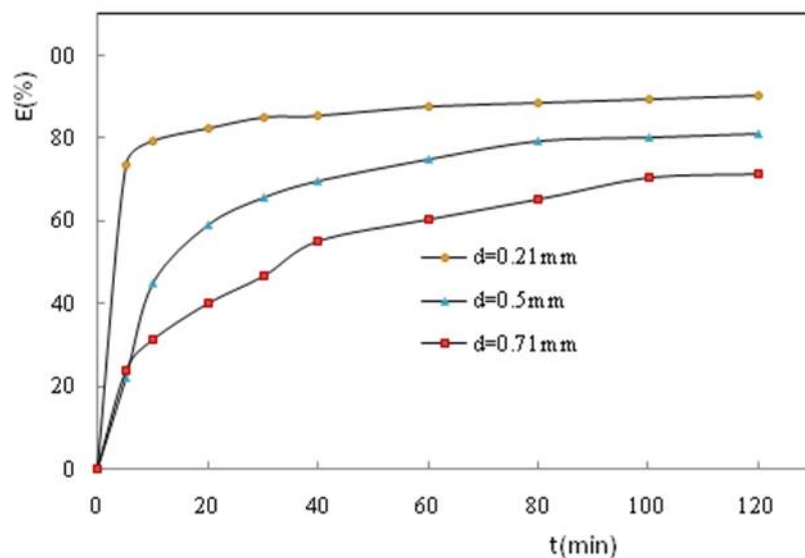


Figure (III.6): Effet de la taille des particules des coquilles d'amande sur la cinétique d'adsorption du BM. $m=0,5$, [BM] =10ppm, $w=200\text{tr/min}$ et $\text{pH}=6$.

III.2.1.3. Influence de la masse du support

L'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes a été étudiée en variant la quantité du support de 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,5 ; 1 ; 1,5g pour une concentration de 10ppm de BM. Le pH est ajusté à 6.

Dans la figure (III.7), nous présentons l'évolution du rendement d'adsorption de BM en fonction du temps de contact à différentes quantités du support. Nous constatons que les pourcentages d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant. Cela est attribué à l'augmentation de la surface de contact et à la disponibilité des sites actifs. Le maximum d'adsorption de BM est enregistré pour une masse supérieure à 0,4g ($E=90\%$).

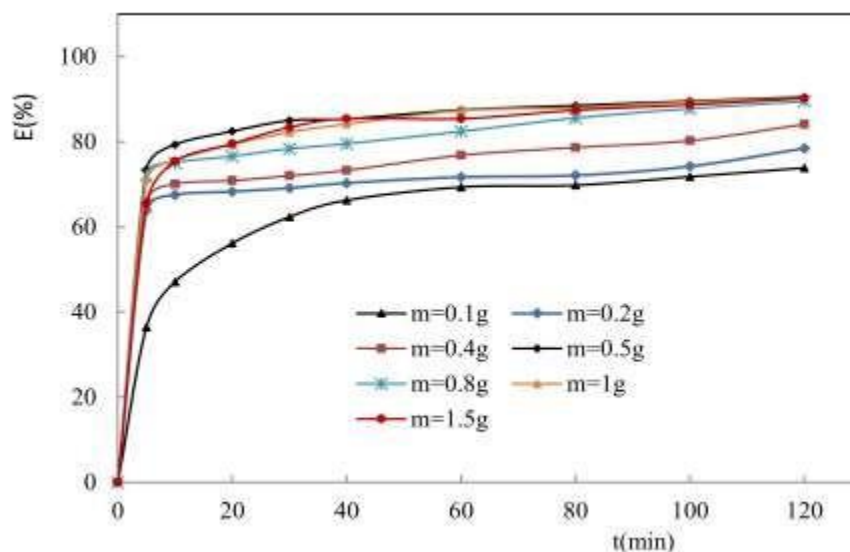


Figure (III.7) : Variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant. $d=0,22\text{mm}$, $\text{pH}=6$, $[\text{BM}]=10\text{ppm}$ et $w=200\text{tr/min}$, $t=120\text{min}$

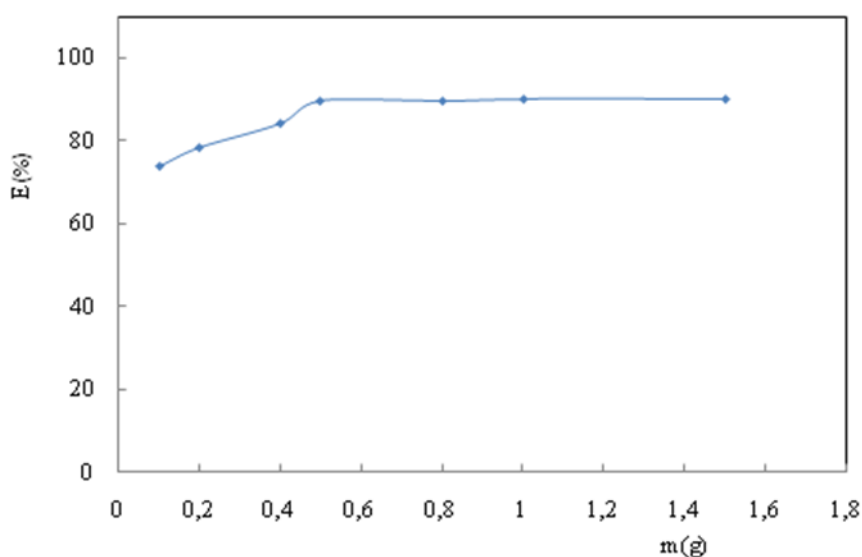


Figure (III.8): Effet de la masse des coquilles des amandes sur le rendement d'élimination du BM. $d=0,22\text{mm}$, $\text{pH}=6$, $[\text{BM}]=10\text{ppm}$ et $w=200\text{tr/min}$, $t=120\text{min}$

D'après la figure (III.8), il est clair que l'augmentation de la masse de l'adsorbant a pour effet d'améliorer le taux d'élimination de BM, une masse accrue d'adsorbant implique une grande surface de contact ou d'échange adsorbant-adsorbé, et par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs possible.

L'influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, et d'accélérer la diffusion des particules du colorant de la solution vers la phase solide.

Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, puisque c'est un paramètre lié directement à la consommation énergétique (prix de revient de l'expérience), et qui agit sur le taux d'élimination, nous avons testé une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 0 et 500 tr/min.

Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure (III.9) qui illustre l'évolution de la quantité adsorbée du colorant par les coquilles des amandes en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation.

Cette figure révèle que la quantité de colorant adsorbée reste inchangée au-delà d'une vitesse d'agitation de 200 tr/min. Les faibles quantités observées pour des vitesses d'agitation de 0 et 100 tr/min sont dues à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant ce qui a pour conséquence une agglomération des particules de l'adsorbant et donc une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant induisant une augmentation de la résistance au transfert de matière à l'intérieur du film d'interface liquide-solide.

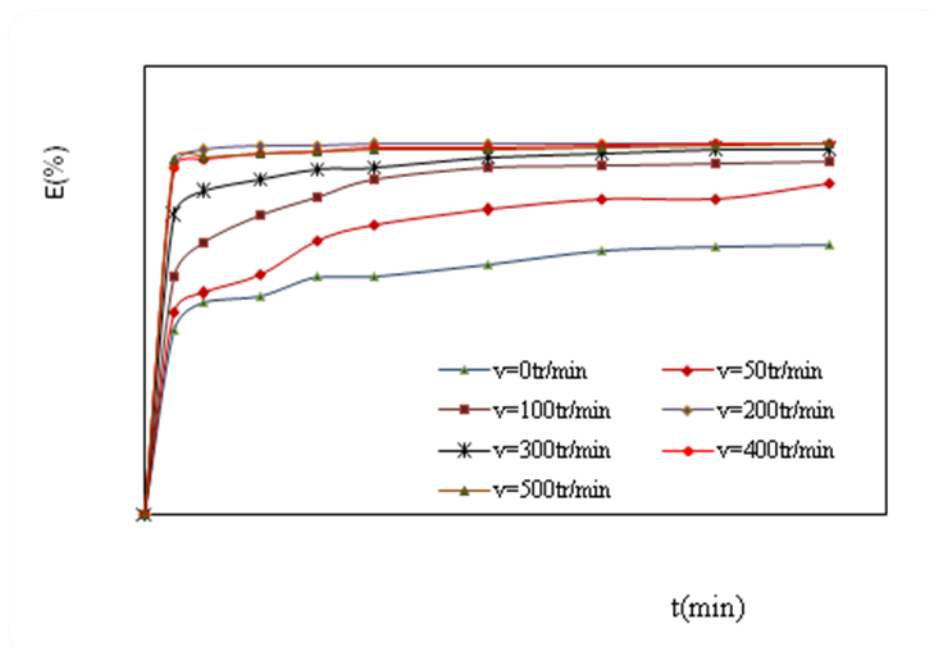


Figure (III. 9) : Variation du taux d'adsorption de BM en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation. pH =6, [BM]= 10ppm m=0,5g et d=0,22mm, t=120 min

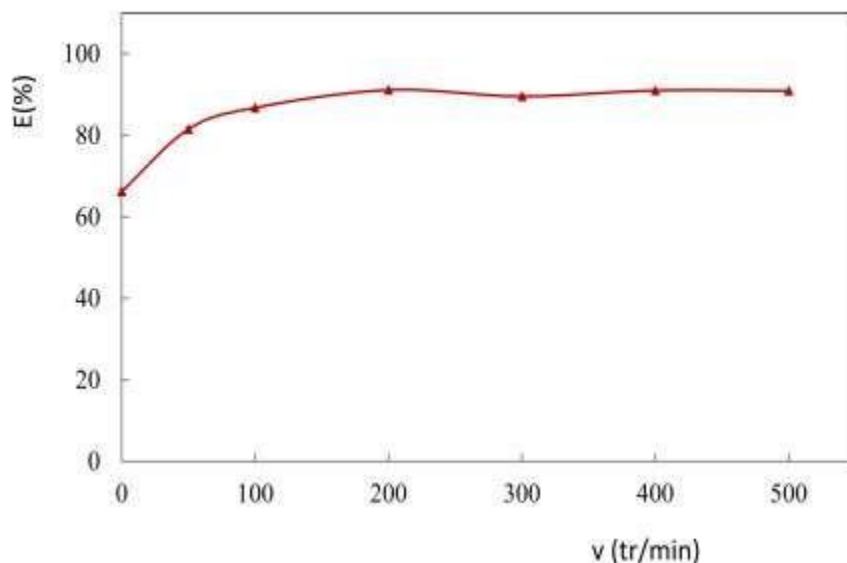


Figure (III.10) : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de BM sur l'amande. $m=0,5g$, $pH=6$, $[BM] = 10ppm$ et $d=0,22mm$, $t=120min$

III.2. 1. 6. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption des colorants par les coquilles des amandes, nous avons effectué des expériences de décoloration en variant la température des solutions colorées de 20 à 50 °C. Les essais ont été réalisés sur des solutions colorées de 100 ml à la concentration de 10 mg/L, avec une masse de 0,5 g d'adsorbant et à $pH_{initial} = 6$. Ces mélanges sont maintenus sous agitation constante de 200 tr/min pendant une durée de 120 min. Les figures (III-11, 12) illustrent l'évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps et de la température.

Les résultats de ces figures montrent que le facteur de température ne semble pas avoir une influence sur la quantité du colorant adsorbée sur les coquilles des amandes. Dans ce cas, l'étude thermodynamique est inutile. En effet, dans cet intervalle de température, la structure de l'adsorbant n'est pas affectée et il en est de même pour la stabilité du colorant. Par conséquent, le procédé d'adsorption peut être mené à la température ambiante, procédé économique pour le traitement des solutions colorantes.

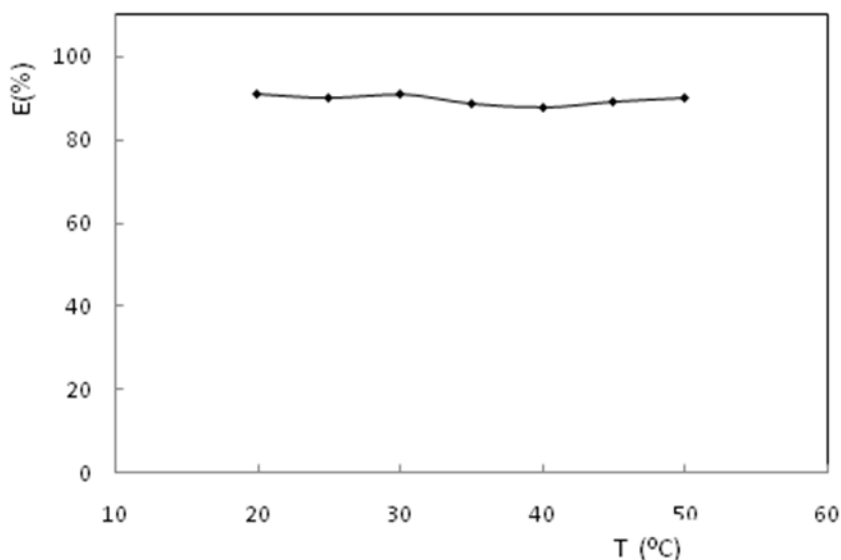


Figure (III.12): Influence de la température sur l'adsorption du BM par lescoquilles des amandes. $m=0,5g$, $[BM]=10ppm$, $d=0,22mm$, $pH=6$ et $w=200tr/min$, $t=120min$.

III.2.1.7. L'influence de la concentration

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration du colorant sur le taux d'adsorption, des échantillons de 0,5g du support sont mis en contact avec des solutions aqueuses de 100ml de volume, à $pH=6$ et à différentes concentrations de BM.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (III.13, 14), nous constatons que le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration de BM dans la solution. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de bleu de méthylène adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.

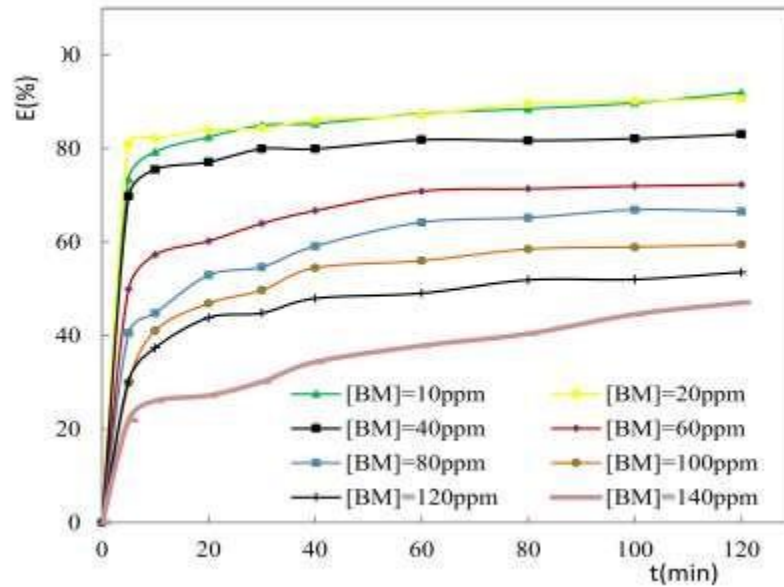


Figure (II.13) : Variation du taux d'adsorption de BM en fonction du temps à différentes concentrations. pH =6, w=200tr/min, m=0,5g et d=0,22mm, t=120min

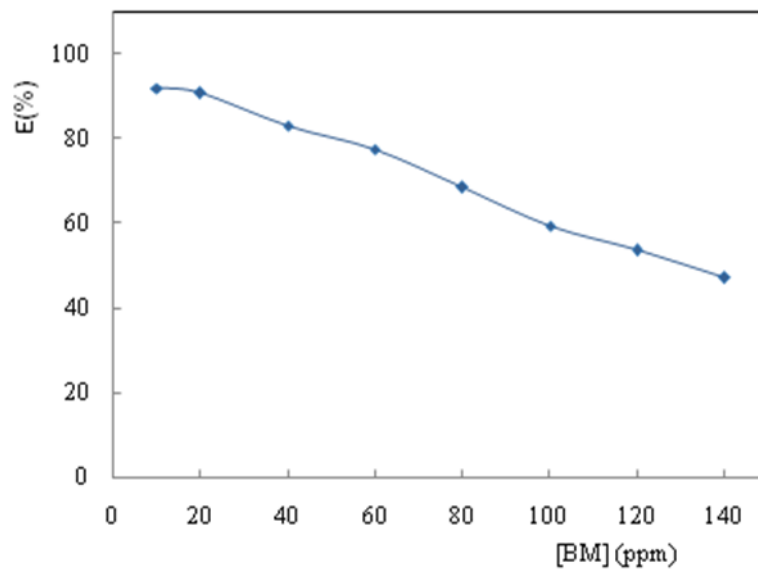


Figure (III.14): L'effet de la concentration initiale sur l'élimination de bleu de méthylène par L'amande. m=0,5g, w=200tr/min, d=0,22mm, pH=6 et T=25 °C.

III. 2.1.7. Effet du support

Dans cette partie, nous avons fait une étude comparative de la capacité rétentionnaire du colorant par les trois bioadsorbants (des noyaux des dattes, les coques des noix de coco et les coquilles des amandes) à l'état brut.

Les résultats obtenus sur la figure (III -15) montrent que, la quantité du colorant retenue par les trois supports est presque la même ($E = 90\%$). Ceci est du aux propriétés physico-chimiques des adsorbants, le volume des pores ainsi que la surface spécifique. La présence de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine, constituants majeurs des biosorbants offre des propriétés similaire aux 3 supports utilisés ce qui justifie les résultats obtenus.

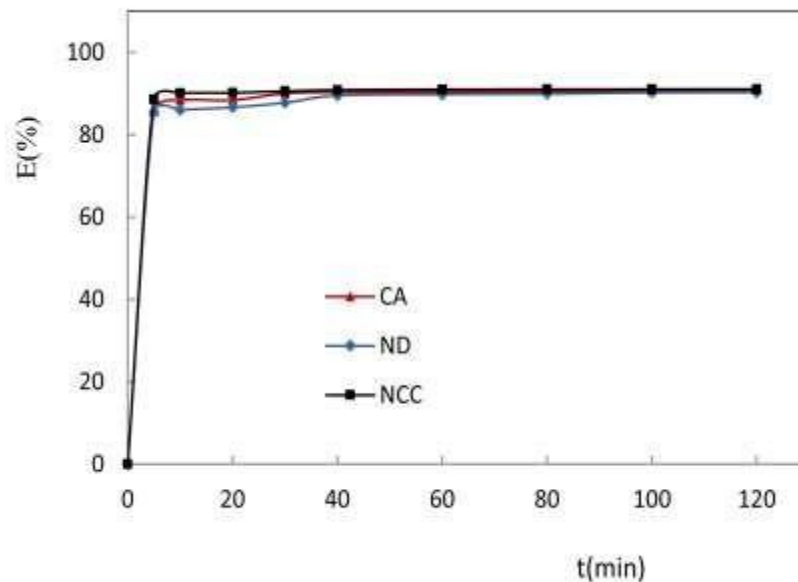


Figure (III.15) : Effet du support sur la quantité de BM absorbée. $m=0,5g$, $pH=6$, $[BM] = 10ppm$, $d=0,22mm$ et $w=200tr/\%$, $t=120 min$.

III.2.2. Isothermed'adsorption

Dans le but de compléter l'étude de l'adsorption du colorant sur les coquilles des amandes, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante.

III.2.2.1. Type d'isotherme adsorption

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure (III.16).

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant sans atteindre la saturation. C'est un isotherme est de type L selon la classification de Giles et al [15]. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et le colorant pour l'occupation de sites d'adsorption [16].

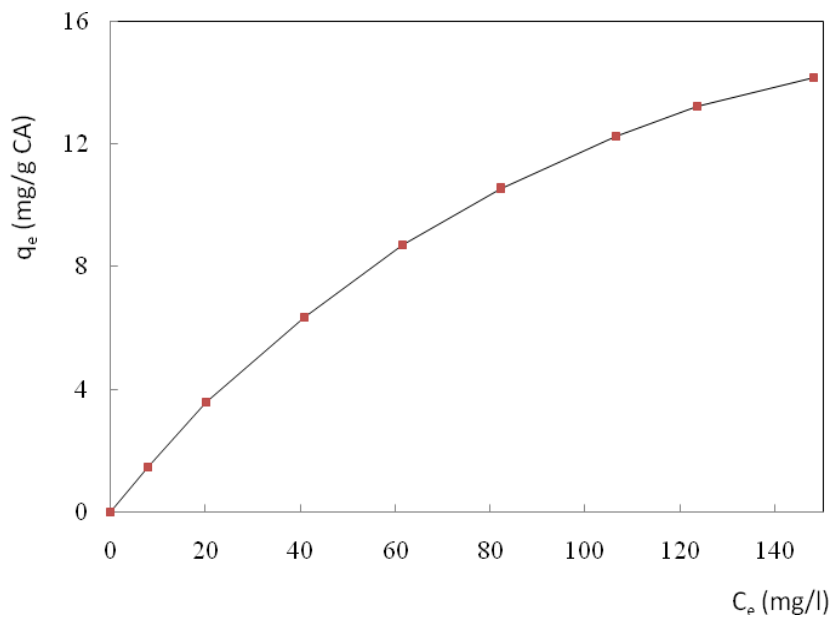


Figure (III.16) : Isotherme d'adsorption du BM sur les coquilles d'amande.

III.2.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Cette partie traite la modélisation des résultats d'adsorption en système batch du colorant cationique par les coquilles des amandes. Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

III.2.2.2.1. Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($C_e/q_e = f(C_e)$) est représentée sur la figure (III-19).

Le tracé de l'équation de Langmuir $C_e/q_e = f(C_e)$ a montré une très bonne corrélation avec l'isotherme de Langmuir. Les différentes valeurs des constantes et des coefficients de corrélations de l'isotherme d'adsorption appliquée sont regroupées dans le tableau (III- 2). Ces résultats accréditent l'hypothèse d'une adsorption sur des sites éloignés les uns des autres par des distances permettant à cette adsorption de suivre le modèle d'indépendance de sites d'adsorption de Langmuir.

Tableau (III. 2): Constantes et coefficients de corrélations de l'isotherme de Langmuir

La pente	R ²	q _m (mg/g CA)	K _L (l/mg)	$R_L = \frac{1}{K_L C_0 + 1}$
0,036	0,998	26,315	0,00824	0,548

A partir des résultats obtenus et la valeur du coefficient de corrélation, on conclut que l'adsorption du colorant cationique par les coquilles des amandes obéit au modèle de Langmuir. Ceci suggère que :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule;
- L'adsorption se fait en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

La valeur de R_L est inférieure à 1, donc l'adsorption du colorant sur les coquilles d'amande est favorable.

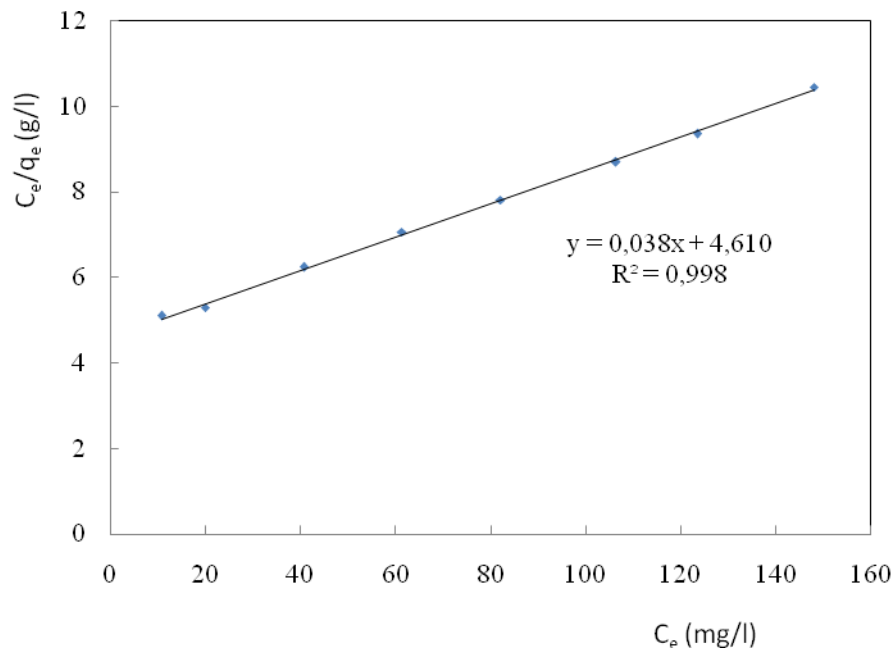


Figure (III.17): Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

III.2.2.2.2. L'isotherme de Freundlich

La représentation graphique de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les coquilles des amandes est une droite dont la pente est $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_F)$ (Figure (III-18)). La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable. Les valeurs numériques de K_F et de $1/n$ calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées sur le tableau(III.3).

Tableau (III. 3): Constantes et coefficients de corrélations de l'isotherme de Freundlich

$1/n$	R^2	K_F
0,665	0,997	0,54

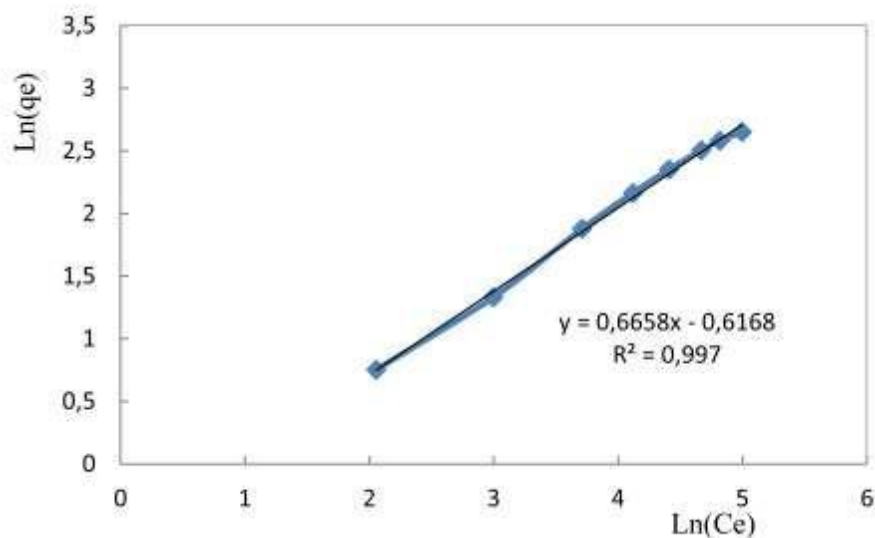


Figure (III.18): Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

Le coefficient de corrélation R^2 est de 0,999 pour le modèle de Langmuir. Ceci indique que l'adsorption du colorant BM sur les coquilles des amandes brutes suit bien ce modèle.

III.3. Etudes de la régénération de l'adsorbant(désorption)

L'adsorption/désorption est un processus au cours duquel les adsorbats sont continuellement en équilibre entre la phase solide et la phase liquide. En effet, à la lumière des résultats de l'étude de l'influence de l'acidité sur la rétention ionique et dans le but d'une régénération des coquilles des amandes utilisées comme supports d'adsorption, nous avons suivi la variation du rendement de la désorption en fonction du temps et à différentes concentrations de l'acide chlorhydrique.

Comme le montre cette figure (III.19), la réaction de désorption de BM des coquilles des amandes est presque totale avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration

supérieure égale à 4M. Cette étude montre clairement qu'un lavage acide permettrait de régénérer ces adsorbants utilisés pour décontaminer des solutions polluées.

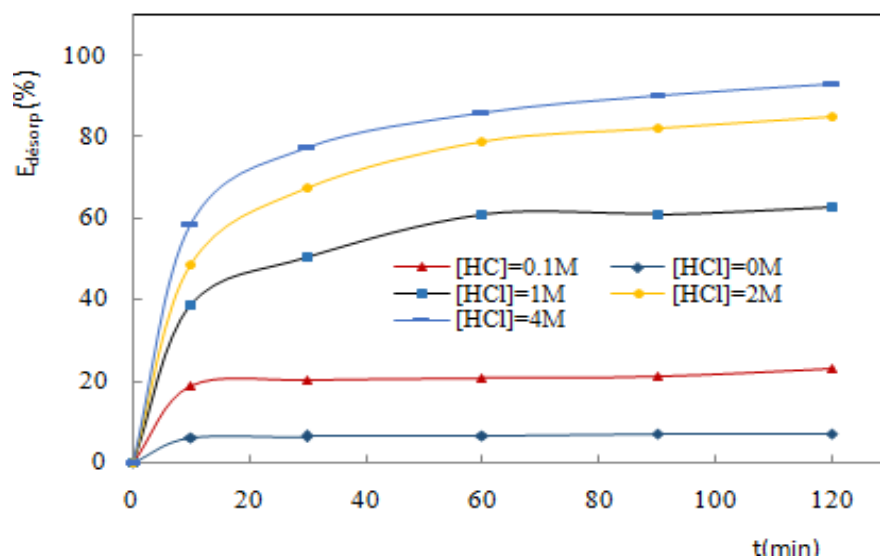


Figure (III. 19) : Variation du taux de désorption de bleu de méthylène en fonction du temps d'agitation à différentes concentrations de l'acide chlorhydrique. [BM]= 10ppm et $w=200\text{tr/mn}$, $t=120\text{ min}$

III.4. La carbonization

L'étude de l'activation thermique et chimique des coquilles d'amande montre, une augmentation du taux d'adsorption qui varie entre 5 à 10 % selon la granulométrie du support comparé aux solides non activés.

L'augmentation du rendement après activation est donc une preuve de la meilleure efficacité de ces charbons activés. Ce qui est due au changement dans les caractéristiques physique du solide ; par une diminution importante des fonctions (cellulose, lignine) après activation (IR), ce qui a provoqué une libération et un élargissement des pores qui induit une augmentation de la surface spécifique.

En conclusion la présence de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine, diminue l'efficacité de l'adsorbant.

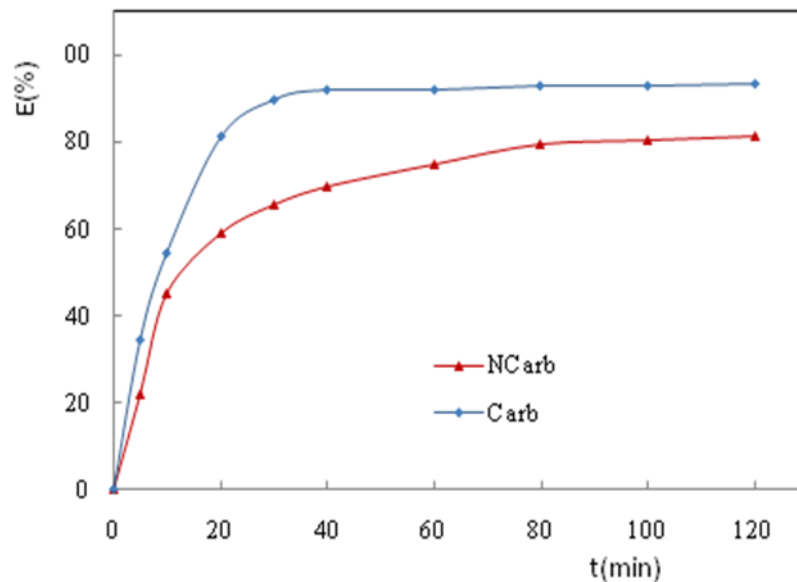


Figure (III.20) : Variation du taux de d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps d'agitation avant et après carbonisation ($d=0.5\text{mm}$, $\text{pH}=6$, $m=0.5\text{g}$, $[\text{BM}] = 10\text{ppm}$, $v=200\text{tr/min}$), $t=120\text{min}$

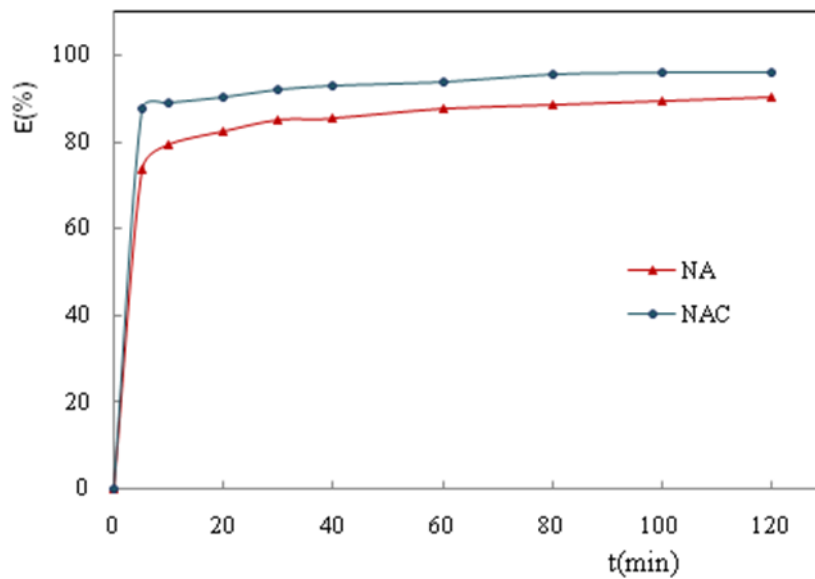


Figure (III. 21) : Variation du taux de d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps d'agitation avant et après activation chimique ($d=0.22\text{mm}$, $\text{pH}=6$, $m=0.5\text{g}$, $[\text{BM}] = 10\text{ppm}$, $v=200\text{tr/min}$, $t=120\text{min}$)

CONCLUSION

Conclusion

Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité d'un bio-support (coquilles d'amandes) dans le processus d'adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène).

L'étude des facteurs (pH, diamètre, concentration, masse d'adsorbant, température et vitesse d'agitation) qui ont influencé sur l'adsorption a montré que:

La rétention du colorant par le support est rapide pendant les première minute de contacte jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 60mn, ce qui est relatif à la disponibilité des sites actifs du support.

Le pH et la température sont des paramètres à prendre en considération. L'efficacité est meilleure à des pH supérieur à quatre ($\text{pH} > 4$) et à la température ambiante.

La taille des particules est un paramètre très important ; plus la taille est fine l'adsorption devient plus importante.

L'accumulation du colorant croit avec la quantité d'adsorbant introduite, ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant.

Une activation thermique et/ou chimique permet d'améliorer les propriétés adsorbantes du solide (5 à 10%).

Une vitesse d'agitation optimale est obtenue à 200tr/min.

L'isotherme d'adsorption du BM sur l'amande est de type (L) selon la classification de Gill ; les molécules du BM s'adsorbent en couche mono-moléculaire, ce qui est en corrélation avec le modèle de Langmuir.

Perspectives

Afin de proposer un mécanisme on guise de perspectives il serait intéressant de compléter l'étude avec des caractérisations plus approfondis.

- Utilisation d'autres types de bioadsorbant.
- Activation physique et chimique des bioadsorbant.
- Utilisation de ces bioadsorbant pour l'adsorption d'autres polluants.
- Application aux effluents industriels.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Djebbari, A. Benkerrou. «Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK- WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène ». Mémoire de Master. Université de Bejaia (2016).
- [2] B. Khalfaoui, Abd-S. H. Meniai, et R. Borja. «Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds», J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, 153-156 (1995).
- [3] F.Z. SAIDI. « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée» Mémoire de : MAGISTER. Université de telem (2013).
- [4] XU. Y & LANGFORD C H. J.Photochem. Photobiol.A Chem. 133,67-71. (2000)
- [5] Zawlotski Gv. «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée» "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La- Vallée. (2004).
- [6] Hasfalina C.B.Man, Christopher O. Akinbile & Chin X.J.Conconut husk adsorbent. BioRessoures 10(2015) 2859-2872.
- [7] A. Aarfane ,S. Tahiri, A.Salhi, G.El Kadiri Boutchich, M.Siniti, M.Bensitel. B.Sabour, M.EL Krati...Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse. Kinetic and thermodynamie study) J.Mater. Environ. Sci.6 (10), ,2944-2957.(2015)
- [8] A. Attia, B.S. Girgis, N.A. FathyRole. Removal of mathylene blue by carbons derived from peach stones by H3PO4 activation.Batch and column studies. Dyes Pigments. 76, 282-289. (2008)
- [9] M.J.Ahmed. S.K. Dhedan. «Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-basd activated carbons». Flui. Phas. Equil. 317, 9-14. (2012)
- [10] M. Berrios, .M. Martin, A. Martin. Treatment of pollutants in wastewater : Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon.Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18, 780-784. (2012)
- [11] Javed Iqbal .Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes .Arabian Journal of Chimisty. 4, 389-395. (2011)
- [12] R.M Christie, << Colour Chemistry >>.the Royal Society of Chemistry 2001
- [13] M.Iqbal, Textile dyes, Ministry of Science &Technology (Applied Chemistry) (2008).
- [14] F .Benamraoui. «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.» (2009).

- [15] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati. «Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». *Journal of Water Science* 24,209-238. (2011)
- [16] Sophie De Reguardati et William Barthe. «Les colorants organiques utilisés en teinturerie». *Museum National d'Histoire Naturelle* (2012)
- [17] N. Alaounia. Dégradation photocatalytique de polluants organique «Méthyle orange. Pentachlorophénol et Acide benzoïque» en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. (2009).
- [18] N.BOUKAOUS. «Extraction du colorant noir bleu naphtol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée». *Université d'ANNABA*. (2014)
- [19] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution». *Spectrochimica Acta Part A* 64 , 693–697. (2006)
- [20] J.Shour.Colorants and auxiliaries. *Organic chemistry and application properties. Colorant BTTG Shirley.Society of dyers and colourists.Angleterre* 1(1990).
- [21] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: «Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents»: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177, 70–80.(2010)
- [22] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: «Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*» 162 , 250–256.(2010)
- [23] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*» 164, 53–60. (2009)
- [24] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: «Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue». *Journal of Quantum Information Science* 1, 69-72.(2011)
- [25] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimic Acta Part*» A 64, 693–697.(2006)
- [26] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: «Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite laponite b, and barasym in aqueous suspension » *Clays and Clay Minerals* 36,214-224.(1988)
- [27] P. Barriot, V. Danel : «Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A» 2ème édition (1999)

- [28] J.J. Lefrère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext (2000)
- [29] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: «Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies.» Chemical Engineering Journal 171,1246-1252. (2011)
- [30] Zawlotski G V. Traitement des polluants organique en milieu aqueux par procédé électrochimique.
- [31] Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre du chrome et de bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée thèse»
- [40] I Salam, T.J. Bandoz, «Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon », journal of colloid and interface Science 264 (2005)37-312. 2001,Établissement de la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (JOCEL.331 DU15.12.2001).
- [32] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31,385-427.(1980)
- [33] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS « Water traitementprincipales and designs», Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [34] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31,33-62.(1980)
- [35] S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980), Elsevier, New York.
- [36] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrinand B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin pp. 37–90.(1989)
- [37] C. Manole Creanga, «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)»
- [38] C.E.Chitour, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979)
- [39] A. Talidi, «Etude de l'élimination de chrom et de bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée «thèse»
- [40] I. Salam,T.J.Bandoz, «Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon»,jornal of colloid and interface Science 264,37-312.(2005)

- [41] M.Begane, «Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption», Annal de chimie paris (2000)
- [42] M.A.Slasli, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », thèse doctorat Université de Neuchâte (2002)
- [43] A. Dabrowski, p.podkoscielny, Z.Hubicki, M.Barczak, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon –a critical review», Chemosphere 58, 1049-1070.(2005)
- [44] P. Ribereau –gavon, « les composés phénoliques des végétaux » édition Dunod, Paris (1968).
- [45] C. Cavalier, M. Gibert, Vivien et P.Lamblin, «Détermination des phénols dans les effluents aqueux» Revue des Sciences de l'Eau, 3 ,19-28. (1984)
- [46] G.Limousin, J.-P. Gaudet, L.Charlet, S.Szenknet, V.Barthése, M. Krimissa, «Sorption isotherms: a review on physical bases modelling and measurement », Applied Geochemistry 22 (2007) 249-275.
- [47] F.Rouesac .A. Rouesac, « Analyse chimique, méthodes et technique instrumentales modernes », édition Dunod, Paris (2000).
- [48] w.Rudzinski, A. william. Steele, G.Zgrablich, «Equilibria and Dynamic of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces », Publisher: Elsevier Science et Technology Books (1997).
- [49] Vincent Rocher, «Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organique dans les effluents par séparation magnétique », thèse doctorat, Université de pierre et Marie Curie (2008).
- [50] Y.S.Ho, McKay, «Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood », Process Safety and Environmental protection 76, 183-191. (1998)
- [51] Y.S.Ho, G. « Review of second –order models for adsorption systems », journal of Hazardous Materials B 136, 681-689. (2006)
- [52] G.M.Gadd. «Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment », Journal of Chemical Technology and Biotechnology 84, 13-28. (2009)

- [53] G.Crini. « Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment», *Progress in Polymer Science* 30, 38-70. (2005)
- [54] G.Crini. «Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal», A review. *Bioresource Technology* 97, 1061- 1085.(2006)
- [55] M. Barczak, A.Dabrowski. «Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbons in: Sorption Processes and Pollution», Ed: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 4, 113-127. (2010)
- [56] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. «Adsorption of phenol by activated carbons», a critical review. *Chemosphere* 58,1049-1070.(2005)
- [57] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, 2000. « The removal of organic pollutants from water using new silicasupported beta-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds», *Journal of Inclusion Phenomena. Macrocyclic Chemical* 38,345-359.(2000)
- [58] S. Babel, T.A. Kurniawan. « Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water », a review. *Journal of Hazardous Materials* 97, 219-243.(2003)
- [59] Y.E. Benkli, M.F. Can, M. Turan, M.S.C. Eli. « Modification of organozeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors», *Water Research* 39,487-493.(2005)
- [60] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant. « Microbial decolorization of textile-dye containing effluents», a review. *Bioresource Technology* 58, 217-227.(1996)
- [61] G.Crini, P.M. Badot. « Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées», Ed : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p. (2007)
- [62] M^r:Ouchaoua Sofiane et M^r Meziani abd El Hak.Mémoire de fin d'études «Epuration des eaux chargées en métaux lourds (Cadmium, plomb) par adsorption sur des biosorbants »(marc de café, grignons d'olives et noyaux de dattes), présenté par
- [63] Ayhan Demirbas, "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review", *Journal of Hazardous Materials* 157, 220–229 (2008).
- [64] K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 153 ,502–507. (2008)

- [65] Mme khalfaoui amel épouse derbal « étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane »] thèse du doctorat en sciences en génie des procédés
- [66] Elmyre Clervil Projet de Fin d'Etudes « Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux ».
- [67] Flávio A. Pavan, Ilauro S. Lima, Eder C. Lima, Claudio Airoidi, Yoshitaka Gushikem, Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials B137*, 527–533 (2006).
- [68] J. C. Igwe; A. A. Abia; C. A. Ibeh, Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Hg, As and Pb ions on unmodified and thiolated coconut fiber, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (1), 83-92 Winter (2008).
- [69] María P. Elizalde-González, W. Geyer, María R.G. Guevara-Villa, J. Mattusch, Alejandra A. Pelàez-Cid, R. Wennrich, Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 278, 89–97 (2006).
- [70] M. Mohammad, S. Maitra, N. Ahmad, A. Bustam, T.K. Sen, B.K. Dutta, Metal Ion Removal From Aqueous Solution Using Physic Seed Hull, *Journal of Hazardous Materials* (2008).
- [71] Am Jang, Youngwoo Seo, Paul L. Bishop, The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch, *Environmental Pollution* 133, 117–127 (2005).
- [72] Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H., Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol. 14*, 131-135 (2007).
- [73] E. J. Robert, S. P. Rowland, Removal of mercury from aqueous solution by nitrogen containing chemically modified cotton. *Envir. Sci. Technol.*, 7, 552-555. (1973)
- [74] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M., “Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions”, *Carbon*, vol. 42, pp. 3057-3069 (2004)

- [75] Matheickal J. T., Yu Q., Woodburn G. M., “Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*”, *Water Research*, vol. 33, pp. 335-342 (1998).
- [76] T. Suzuki, Y. Watanabe, G. Ozawa, S. Ikeda, Removal of soluble organics and manganese by a hybrid MF hollow fiber membrane system. *Desalination*, 117, 119-13. (1998)
- [77] S.L. di Vittorio, M.S. Dresselhaus, M. Endo, J.P. Issi, L. Piraux, V. Bayot, The transport properties of activated carbon fibers. *J. Mater. Res.*, 64, 778-783. (1991)
- [78] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, H.M. H. Gad, A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 235, 1-10. (2004).
- [79] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, décret exécutif n°93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur.
- [80] Abd-B. Reffas, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse du doctorat, (2010).

Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM), colorant cationique sur les coquilles des amandes, qui sont un adsorbant naturel et disponible. Les essais d'adsorption ont montrés une élimination remarquable dès les 5 premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux ont été analysée : pH, diamètre des grains, masse d'adsorbant, vitesse d'agitation, concentration initiale en colorant et température. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène sur les coquilles d'amande atteint **92%** à pH initial > 4 et à température ambiante. L'étude de l'isotherme montre que le model de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du BM sur la poudre des coquilles d'amande.

Mots-clés: Adsorption, Bleu de méthylène, isotherme.