

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABDERAHMANE MIRA – BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES



Mémoire de fin d'études

Présenté par

HEMAN Ania & MAOUCHE Lynda

En vue de l'obtention du diplôme de master en Génie des procédés

Option génie de l'environnement

THEME

Elimination d'un colorant synthétique par adsorption sur biosorbant

Soutenu le 01/07/2013.

Devant le jury :

Mme O.SENHADJI	Présidente	U.A.M.B
Mme Z. BOUARICHE	Examinatrice	U.A.M.B
Mme TAKOURABETE	Examinatrice	U.A.M.B
Mr M. BEHLOUL	Encadreur	U.A.M.B

Année 2012-2013

Remerciement

Nous remercions le bon dieu le tout puissant de nous avoir octroyé le courage, la volonté et la santé pour finir à terme cette modeste recherche.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire de Génie de l'environnement (L.G.E), du département de Génie des Procédés, Faculté de technologie, Université A/Mira-Bejaia.

Nous tenons à remercier Notre promoteur Mr BEHLOUL de nous avoir proposé ce sujet de mémoire.

Nous exprimons nos sincères remerciements à Mme O.SENHADJI pour l'honneur qu'il nous fait en président le jury de ce mémoire. Nous tenant également à remercier Mme Z.BOVARICHE et Mme TAKOURABETE d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent à Mme K.ADRAR, Mme RYMA et Mme WAHIBA pour leurs disponibilité a tous moment de besoin avec beaucoup d'échange, de confiance, d'amitié et surtout de patience à nos égards.

Nous tenons également à adresser nos remerciements à mesdames F.Bradai, A.Benamour et ainsi que Messieurs Mamasse pour l'aide qu'ils nous ont apporté ainsi que pour leur gentillesse.

Ania & Lynda

Dédicace

*Je dédie ce modeste travaille a ma chère et douce maman
qui rêvait tant de voire ses enfants arrivais à ce stade
d'étude.*

*A mon très chère papa qui ma toujours aidé et soutenus
tout au long de mon cursus.*

*A mes adorables frères et sœur : saddek ,lynda et yacine
A fatiha qui ma aidée et soutenue*

*A mes deux grands mères et a mon grand père : ima
nana, ima hlima et vava slimane.*

*A ma tata fazou que j'adore ainsi que son mari et ses
enfants*

Amon chère ancle boualem , sa femme et ses enfants

Ames deux ancles dada, hami et leurs familles

A ma collègue lynda et sa famille

A mes amies(fahima, biba, ghania, rana, hanane, saliha, soraya...)

A tous ceux qui m'aime et qui me connaisse

H. Ania

Dédicace



**A MA
CHÈRE
MÈRE**

Aucune dédicace ni aucun mot ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments pour toi. C'est avec le plus grand Amour et Dévouement que je vous offre ce modeste travail en hommage de ma gratitude qui ne sera jamais assez, j'espère simplement que tu es fière de moi. Que DIEU tu prête longue vie afin que je puisse toujours tu combler.

A la mémoire de mes grand parents paternelle, que dieu les acceptes dans son paradis

A mes adorables sœurs Karima et Lalia

A mes tantes (Kamir, Djegdjgua, Zahra et Nana) et leurs maris

A mes oncles (Rachid et Amar)

A mes chères cousins et cousines

A mon oncle samir, sa femme et l'adorable Zahra

A ma cousine hakima et son mari Aziz

A tout mes amis (Katia, Rana, Hanane, Sabrina, Salim, Mokrane, Katouche, Nabila, rosa,...)

A ma collègue et amie ANIA ainsi qu'à toute sa famille

Et enfin, je terminerais par celui qui a toujours été à mes cotés et qui ma soutenu pendant les moments difficiles dans ma vie, qu'il trouve ici le témoignage de ma reconnaissance (merci), Khaled

Lynda.

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction	1

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

Partie 1 : les colorants

I.1 Introduction	3
I.2 Utilisation des colorants.....	3
I-3 Classification des colorants	4
I.3.1 Classification chimique	4
I.3.2 Classification tinctoriale	5
I.4 Effets des colorants sur la santé humaine et l'environnement	5
I.4.1 sur l'environnement	5
I.4.2 sur la santé humaine.....	6
I.5 Procédés de traitement des colorants	7
I.5.1 Méthodes biologiques	7
I.5.2 Méthodes physiques	7
I.5.3 Méthodes chimiques	9

Partie 2 : Adsorption

I.1 Définition	10
➤ Adsorption physique	10
➤ Adsorption chimique.....	10
I.2 Facteur influents sur l'adsorption	10
I.2.1 Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	10
I.2.2 Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	11
I.3 Description du mécanisme d'adsorption	11
I.4 isothermes d'adsorption.....	12
I.5 Modélisation des isothermes d'adsorption	14
I.5.1 Le modèle de Langmuir.....	14
I.5.2 Le modèle de Freundlich	15

Sommaire

I.6 Cinétiques de l'adsorption	16
I.6.1 Cinétique du premier ordre	16
I.6.2 Cinétique du second ordre	17
I.6.3 diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)	17
I.7 La biosorption	18
I.7.1 Définition et origine des biosorbants	18
I.7.2 Propriétés des biosorbant	19
I.7.3 Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	20
I.8 Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse	22
I.8.1 Fraction soluble.....	22
I.8.2 Gonflement	22
I.8.3 Capacité de rétention d'eau.....	22
I.9 Aperçu des travaux de la littérature relatifs à l'élimination des colorants textiles	23

Chapitre II

Mise en œuvre expérimentale et méthodes de caractérisation et d'analyses

II.1 Le biosorbant	25
II.1.1 Préparation et caractérisation du biosorbant.....	25
II.1.1.1 Préparation du biosorbant.....	25
II.1.2 Caractéristiques du biosorbant.....	26
II.1.2.1 Caractéristique physico-chimique	26
II.1.2.2 Caractérisation par Spectroscopie d'absorption IR.....	29
II.1.2.3 Diffraction des Rayons X (DRX).....	29
II.1.2.4 Caractérisation morphologique MEB	30
II.2 le colorant (l'adsorbat).....	30
II.3 Dispositif et protocole expérimental.....	31
II.4 Méthode d'analyse.....	32
II.4.1 spectroscopie UV-visible	32

Sommaire

Chapitre III

Résultats et interprétations

III.1 Caractérisations physico-chimiques	34
III.2 Analyse par spectrophotomètre Infrarouge	35
III.3 Analyse structurale par DRX	38
III.4 Caractérisation morphologique MEB.....	38
III.5 Etude de processus d'adsorption	39
III.5.1 Influence de temps de contact.....	39
III.5.2 Influence de la dose de biosorbant	40
III.5.3 Influence du pH.....	42
III.5.4 Influence de la température	43
III.5.5 Influence de la concentration initiale.....	45
III.6 Isotherme d'adsorption.....	46
III.7 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	47
III.7.1 Modèle Langmuir	48
III.7.2 Modèle Freundlich.....	49
III.8 Etude de la cinétique d'adsorption	50
III.8.1 cinétique de premier ordre	51
III.8.2 Cinétique deuxième ordre.....	52
III.8.3 Modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris	53
III.9 Conclusion.....	56

Sommaire

Liste des abréviations

BM : Bleu de Méthylène

CANT : coque d'arachide non traitée

CAT : coque d'arachide traitée

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/l)

C_t : concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg/l)

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹)

d_r : La densité réelle

d_{app} : La densité apparente

DRX : Diffraction des Rayons X

h: L'humidité (%)

IR : spectroscopie Infra-Rouge

K_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹)

K_f : Constante de Freundlich (mg^{1-1/n}.L^{1/n}.g⁻¹)

k_2 : constante de vitesse de pseudo-second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹)

k : constante de vitesse (min⁻¹)

m : masse du biosorbant (g)

M_0 : masse du biosorbant avant séchage (g)

M_1 : masse du biosorbant après séchage (g)

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MO : matière organique (%)

MM : matière minérale (%)

n : coefficient de Freundlich

Liste des abréviations

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g-1)

q_{max} : Quantité maximale adsorbable (mg.g-1)

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

S_{BET} : surface spécifique (m²/g)

t : temps d'équilibre (min)

V : volume de la solution (L)

$V_{P.T}$: volume poreux total

ε : La porosité totale

ρ_{eau} : la masse volumique de l'eau

ρ_m : masse volumique du méthanol g / cm³

1/n : l'affinité du soluté pour l'adsorbant

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	4
Tableau I.2 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.....	19
Tableau I.3 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol.g ¹).	20
Tableau I.4 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	21

Chapitre 2

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène	30
---	----

Chapitre 3

Tableau III.1 : Caractéristique physico-chimiques du biosorbant	34
Tableau III.2 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de CANT et CAT	37
Tableau III.3 : Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich pour l'adsorption de BM testé sur la coque d'arachide non traitée et traitée	50
Tableau III.4 : Constantes de vitesse obtenues pour le système BM /CANT	53
Tableau III.5 : Constantes de vitesse obtenues pour le système BM/CAT	53
Tableau III.6 : Valeurs des coefficients de corrélation R^2 , les constantes ϵ et constantes de vitesse K_d pour CANT	55
Tableau III.7 : Valeurs des coefficients de corrélation R^2 , les constantes ϵ et constantes de vitesse K_d pour CAT	56

Liste des figures

Chapitre 1

Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	12
Figure I.2 : Classification de Gilles des isothermes.....	13
Figure I.3 : Classification de Gilles et coll.....	13
Figure I.4 : Représentation de la chaîne de cellulose.....	21

Chapitre 2

Figure II.1 : Dispositif expérimental N°=1.....	31
Figure II.2 : Dispositif expérimental N°=2.....	31
Figure II.4 : Courbe d'étalonnage.....	32

Chapitre 3

Figure III.1 : Proportions en MO et MM de la coque d'arachide traitée et non traitée.....	35
Figure III.2 : Spectre infrarouge de CANT.....	36
Figure III.3 : Spectre infrarouge de CAT.....	36
Figure III.4 : Comparaison des diagrammes de DRX (a) et (b).....	38
Figure III.5 : Micrographie de la coque d'arachide.....	38
Figure III.6 : Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction du temps de contact pH=5,5 ; w=200 tr/min ; [CANM,CAM]=2 g/l ; T=23±0,5 °C.....	40
Figure III.7 Effet de la dose du biosorbant non traitée sur le temps de contact ; pH=5,5 ; w=200 tr/min ; T=23±0,5 °C,t=60 min.....	41
Figure III.8 : Effet de la dose du biosorbant traitée sur le temps de contact ; pH=5,5 ; w=200 tr/min ; T=23±0,5 °C,t=60 min.....	41

Liste des figures

Figure III.9: Effet du pH sur la quantité de BM Adsorbée $w=200\text{tr}/\text{min}$; $T=23\pm 0,5^\circ\text{C}$; [CANT]= $0,5\text{g}/\text{l}$; $t=60\text{min}$	42
Figure III.10: Effet du pH sur la quantité de BM Adsorbée $w=200\text{tr}/\text{min}$; $T=23\pm 0,5^\circ\text{C}$; [CAT]= $0,5\text{g}/\text{l}$; $t=60\text{min}$	43
Figure III.11 : Effet de la temperature sur la quantité de BM adsorbée $\text{pH}=5,5$, $w=200$ tr/min , [CANT]= $0.5\text{mg}/\text{l}$, $t=60\text{ min}$	44
Figure III.12 : Effet de la temperature sur la quantité de BM adsorbée [CAT]= $0.5\text{mg}/\text{l}$, $\text{pH}=5,5$, $w=200\text{ tr}/\text{min}$, $t=60\text{ min}$	44
Figure III.13 : Effet de la concentration initiale en BM sur le temps de contacte $\text{pH}=5,5$, $w=200\text{ tr}/\text{min}$, [CANT]= $0.5\text{mg}/\text{l}$, $T=23\pm 0,5$, $t=60\text{ min}$	45
Figure III.14 : Effet de la concentration initiale en BM sur le temps de contacte $\text{pH}=5,5$, $w=200\text{ tr}/\text{min}$, [CANT]= $0.5\text{mg}/\text{l}$, $T=23\pm 0,5$, $t=60\text{ min}$	46
Figure III.15 : Isotherme d'adsorption de BM à $\text{pH}=5$, $T=35^\circ\text{C}$, $W=200\text{ tr}/\text{min}$	47
Figure III.16 : Isotherme d'adsorption de BM à $\text{pH}=5$, $T=35^\circ\text{C}$, $W=200\text{ tr}/\text{min}$	47
Figure III.17 : Représentation du modèle de Langmuir pour CANT	48
Figure III.18 : Représentation du modèle de Langmuir pour CAT	48
Figure III.19 : Représentation du modèle de Freundlich pour CANT	49
Figure III.20 : Représentation du modèle de Freundlich pour CAT	49
Figure III.21 : Cinétique d'adsorption du premier ordre de CANT	51
Figure III.22 : Cinétique d'adsorption du premier ordre de CAT	51
Figure III.23 : Cinétique d'adsorption du deuxième ordre CANT	52
Figure III.24 : Cinétique d'adsorption du deuxième ordre de CAT	52
Figure III.25 : Cinétique d'adsorption de BM sur CANT modèle de la diffusion intra- particulaire	54

Figure III.26 : Cinétique d'adsorption de BM sur CAT modèle diffusion intra-particulaire... 55

INTRODUCTION

La pollution des eaux est devenue une préoccupation majeure des autorités sanitaires internationales. Elle compromet la santé, menace la vie, entrave l'activité industrielle et freine le développement économique. Hormis les métaux, les métalloïdes et certains hydrocarbures, les colorants sont les substances qui doivent être recherchées dans les rejets d'eaux résiduaires et ce pour les dangers insidieux qu'ils représentent pour l'être humain. En effet, de nombreuses molécules de cette famille de micropolluants organiques sont suspectées d'être cancérigènes et/ou mutagènes.

La présence de ces produits dans les eaux est sévèrement réglementée par les instances sanitaires internationales. Afin de se conformer à ces normes, les sociétés productrices d'eau ont été obligées d'inclure dans leur filière de traitement des procédés pour les éliminer. Ces procédés sont basés sur deux principes :

- la transformation (oxydation à l'ozone ou à l'ozone couplé au peroxyde d'hydrogène)
- la rétention (adsorption sur charbon actif, traitement membranaire): l'adsorption sur charbon actif en poudre ou en grains reste une méthode de choix pour son efficacité et sa simplicité.

Mais l'application de cette technique dans les pays en voie de développement reste freinée par le prix relativement élevé du matériau adsorbant. La recherche de produits de substitution de bon marché est une voie de plus en plus explorée par les scientifiques.

En Algérie, comme dans de nombreux autres pays, d'importantes quantités de déchets riches en matière carbonée tel que : noyau d'olive, noyau de datte, noyau d'abricot... , sont quotidiennement jetées et encombrant les décharges publiques ou sauvages. La valorisation de ces matières pourrait devenir une source de richesse.

Le premier objectif de notre travail est de valoriser un sous produit, il s'agit de coque d'arachide.

Le deuxième objectif est d'appliquer l'adsorption sur biomasse au traitement des eaux colorées ainsi qu'étudier les paramètres influençant ce procédé, suivi d'une modélisation de la cinétique d'adsorption.

Au cours des différents chapitres de cette étude, il sera présenté ce qui suit :

- Le premier chapitre sera consacré aux colorants et à leurs méthodes d'éliminations, une description détaillée du phénomène d'adsorption ainsi que des généralités sur les biosorbant ;

INTRODUCTION

- Dans le deuxième chapitre on présentera les différentes méthodes utilisées dans la caractérisation de notre biosorbant ainsi que les dispositifs et protocole expérimentale et la méthode d'analyse utilisée.
- Dans le troisième chapitre on donnera L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.
- Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et la proposition de certaines perspectives d'études.

Chapitre I

Etude bibliographique

Etude Bibliographique

Partie 1 : les colorants

I-1 Introduction

Les matières colorantes se caractérisent par leurs capacités à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an dont 20% sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection.

Le colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre les colorants et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères qui sont: La résistance à l'abrasion, La stabilité photolytique des couleurs, La résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [1].

I-2. Utilisation des colorants

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

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc... [2].

Etude Bibliographique

I. 3 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...).

I.3.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (tableau I.1).

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [2].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

On distingue :

- Les colorants azoïques ;
- Les colorants diphenylméthanes et triphenylméthanes ;
- Les colorants indigoïdes ;
- Les colorants xanthènes ;
- Les colorants anthraquinoniques ;
- Les phtalocyanines ;
- Les colorants nitrés et nitrosés.

Etude Bibliographique

I.3.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant 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. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

- Les colorants acides ou anioniques ;
- Les colorants basiques ou cationiques ;
- Les colorants développés ou azoïques insolubles ;
- Les colorants de cuve ;
- Les colorants réactifs ;
- Les colorants directs ;
- Les colorants à mordants ;
- Les colorants dispersés [3].

I-4. Effets des colorants sur la santé humaine et l'environnement

I-4-1 Sur l'environnement

I-4-1-1 Les dangers potentiels

Eutrophisation : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. 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 des eaux stagnantes.

Sous-oxygénation : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7

Etude Bibliographique

à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [4].

Couleur, turbidité, odeur : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et al.* ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I-4-1-2 Les dangers à long terme

La persistance : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- les aromatiques sont plus persistants que les alcanes;
- Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

La bioaccumulation : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables).

Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs).

Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker [2].

I-4-2 Santé humaine

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

Etude Bibliographique

Les sous produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [2].

Réactions allergiques :

Les allergies peuvent être du type dermique et/ou du type respiratoire (Dupont, 2002).

En effet, plusieurs cas d'allergie respiratoire, de rhinite allergique, d'eczéma, de dermatite allergique de contact, de rhinite avec conjonctivite, d'asthme, d'urticaire...etc.

I-5 Procédés de traitement des colorants

Plusieurs techniques physiques, chimiques ou biologiques peuvent être utilisées comme prétraitement, traitement majeur ou post traitement pour éliminer les colorants textiles des effluents. Les techniques physiques incluent principalement : filtration sur membrane, coagulation, adsorption, les techniques chimiques : principalement les procédés d'oxydation avancée tels que : ozonation .Les techniques biologiques incluent les biosorption bactériennes, la biodégradation aérobie. Nous pouvons en citer les méthodes suivantes.

I.5.1 Méthodes biologiques

Ces techniques, dans le cas des colorants, sont basées sur la biotransformation microbienne de ceux-ci. Mais, vu que les colorants textiles sont désignés comme étant stables et persistants, ils sont en général pas facilement biodégradables [5].

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

I.5.2 Méthodes physiques

I.5.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite. Par

Etude Bibliographique

ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [6].

I.5.2.2. 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.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran».

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [7].

I.5.2.3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs 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 soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. 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 [8].

I.5.3 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour

- le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations ;
- en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation ;
- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [9].

Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont surtout basés sur la génération d'espèces radicales hautement réactionnelles (en particulier les radicaux hydroxydes OH^\bullet) qui peuvent réagir avec un grand nombre de composés, même avec ceux qui sont difficilement dégradables tels que : les colorants et les pesticides.

Plusieurs recherches ont permis de proposer un mécanisme de dégradation des molécules organiques par les radicaux OH^\bullet [10] :



Parmi les procédés d'oxydation avancée (POA), nous pouvons citer :

- ✓ **L'ozonation**
- ✓ **L'oxydation Fenton**
- ✓ **Procédés d'oxydation photocatalytique**

Partie 2 : Adsorption

I.1 Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un **adsorbat**, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un **adsorbant**. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : **adsorption physique** ou **physisorption** et **adsorption chimique** ou **chimisorption**.

➤ Adsorption physique

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électro-statiques de polarisation, dipôle et quadropôle pour les adsorbants ayant une structure ionique.

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

➤ Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique [11].

I.2 Facteur influents sur l'adsorption

I.2.1 Facteurs caractérisant l'adsorbat

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

- de l'énergie de liaison de la substance à adsorber ;
- de sa structure et taille des molécules ;
- un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;

Etude Bibliographique

- de sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- de sa concentration.

I.2.2 Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- **La surface spécifique**

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

- **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [12].

I.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. 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.

Etude Bibliographique

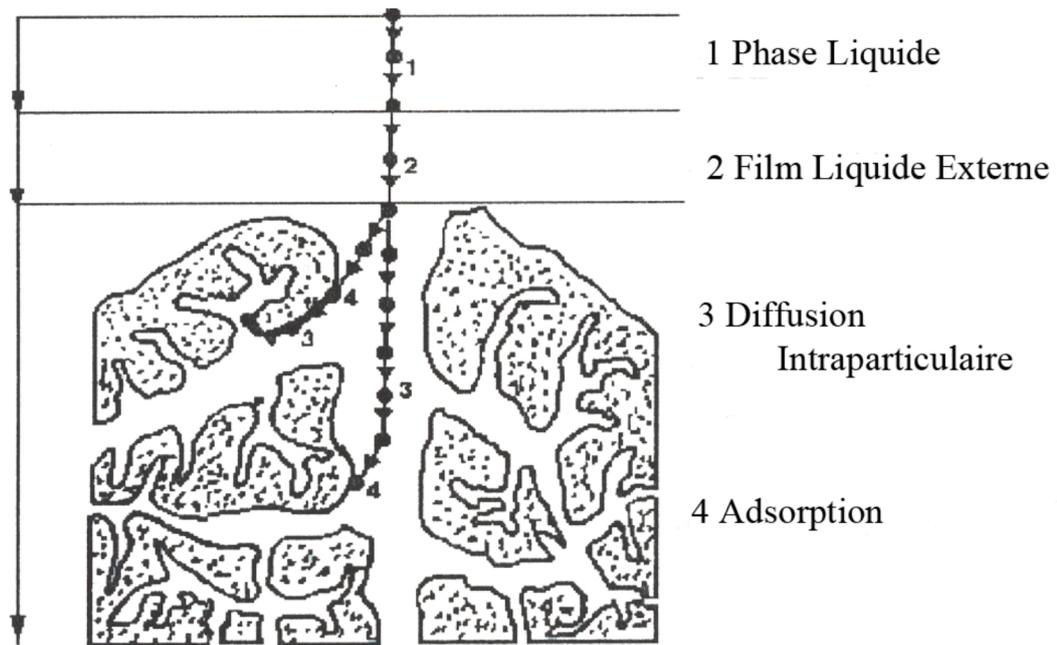


Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

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

I.4 isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour la caractérisation de la surface et la porosité des adsorbants. Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières. Il existe différentes formes d'isothermes d'adsorption, elles sont tracées en représentant la quantité adsorbée par gramme de solide en fonction de la pression relative (p/p_0) ou encore en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) de la phase adsorbée dans le cas de l'adsorption en phase liquide [13].

Etude Bibliographique

• **Système liquide-solide**

l'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée par gramme en fonction de la concentration à l'équilibre $q_{\text{adsorbée}}=f(C_{\text{équilibre}})$ [14]. la forme de l'isotherme peut fournir des informations sur la nature des interactions entre le soluté et l'adsorbant.

La classification la plus utilisée pour l'adsorption d'un soluté dans une solution aqueuse est celle proposée par Gilles et al. [15], publiée en 1974 (figure I.2). on distingue quatre classes caractéristiques, basées sur la configuration de la partie initiale de la courbe (les classes S, L, H, C), les sous groupes sont reliés au comportement à des concentrations élevées (figure I.3) [16].

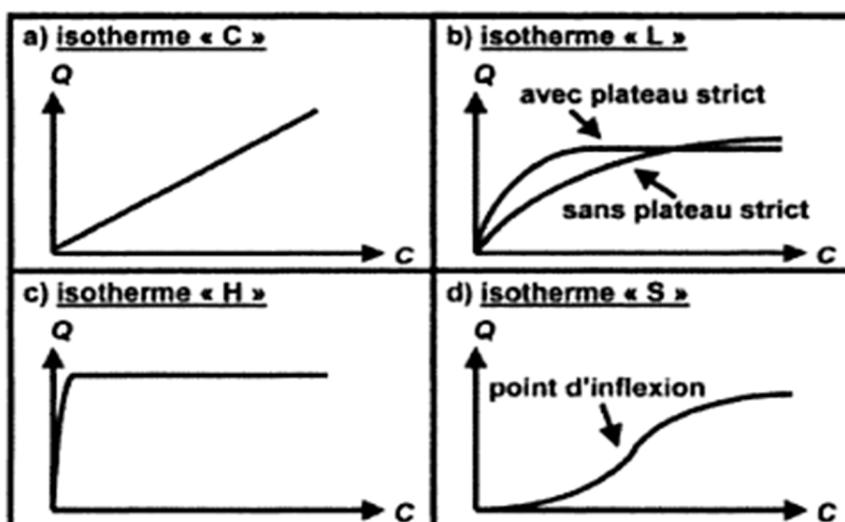


Figure I.2 : classification de gilles des isothermes.

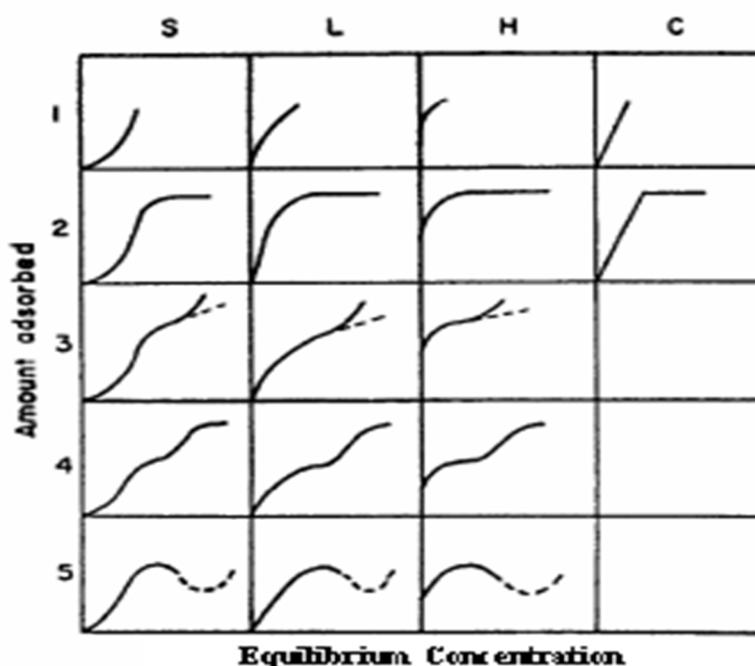


Figure I.3 : Classification de Gilles et coll.

Etude Bibliographique

Cette classification tient compte entre autre d'un nombre d'hypothèse [17]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté.
- le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- l'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

I.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de matière adsorbée sur le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre et à température constante.

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles (Brunauer Emette et Teller (B.E.T), d'Elovitch, de Temkin, de Kislev, de Langmuir, et de Freundlich). Dans la littérature les modèles les plus utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I.5.1 Le modèle de Langmuir

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

- 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.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation 1 :

$$q_e = q_{\max} \cdot \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq.1})$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g-1)

Etude Bibliographique

q_{\max} : Quantité maximale adsorbable (mg.g-1)

K_L : Constante de Langmuir (L.mg-1)

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg.L-1)

q_{\max} est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

La linéarisation de l'équation 1 nous donnera une droite de pente $1/(K_L \cdot q_{\max})$ et d'ordonnée à l'origine C_e/q_e [18].

$$C_e/q_e = (1/q_{\max}) \cdot C_e + 1/K_L \cdot q_{\max} \quad \text{(Eq.2)}$$

I.5.2 Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré, il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{(Eq.3)}$$

K_f : Constante de Freundlich (mg^{1-1/n}.L^{1/n}.g⁻¹)

n : coefficient de Freundlich

K_f et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température tel que, caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

La linéarisation de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_f \quad \text{(Eq.4)}$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$ [19].

Etude Bibliographique

I.6 Cinétiques de l'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques sont disponibles pour déterminer l'étape qui contrôle le mécanisme de la sorption en phase liquide.

I.6.1 Cinétique du premier ordre

La cinétique de la sorption peut être décrite par l'équation de pseudo premier ordre de Lagergren [20]. L'équation différentielle qui donne les quantités de soluté adsorbé par unité de temps s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{(Eq.5)}$$

Avec :

$$q_t = C_0 - C_t \quad \text{(Eq.6)}$$

q_e : quantité de soluté récupéré par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : quantité de soluté récupéré en mg/g à un instant t ;

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

k : constante de vitesse (min^{-1}).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact et entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad \text{(Eq.7)}$$

t et C_0 constants.

Ou encore

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{(Eq.8)}$$

Etude Bibliographique

Les valeurs de k_1 et q_e peuvent être calculées à partir de la droite obtenue en portant graphiquement $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t [21].

I.6.2 Cinétique du second ordre

Il a été observé que dans bien des cas, le modèle de pseudo-second ordre décrit la cinétique de la sorption.

L'équation différentielle dans ce cas s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{(Eq.9)}$$

k_2 : constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

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

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{(Eq.10)}$$

Ou encore :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{(Eq.11)}$$

La droite obtenue en portant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer q_e et k_2 [21,22]

I.6.3 diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)

Weber et Morris ont déterminé expérimentalement que, lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire et tant que la capacité d'adsorption reste inférieure à 20 % de la capacité maximale, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps. Le modèle est défini par l'équation :

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad \text{(Eq.12)}$$

Où

C et K_d représentent respectivement l'ordonnée à l'origine de la pente de la droite

Etude Bibliographique

($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{t}^{-1/2}$) qui n'est autre que la constante de diffusion intraparticulaire du soluté. La droite passe par l'origine lorsque le transfert des solutés est régi par la diffusion intraparticulaire [23].

I.7 La biosorption

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

I.7.1 Définition et origine des biosorbants

Les biosorbants 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, de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz; ou des déchets d'animaux, comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses [24].

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché ou *low cost sorbents*. En effet, Bailey *et al.* (1999) notent qu'un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant [25].

I.7.2 Propriétés des biosorbant

➤ Composition élémentaire

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants sont listés dans le Tableau I.2. 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 différents, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées du côté des biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement sa chimie de surface. La forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux [26].

Tableau I.2 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels [26].

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)
Fibre de jute	44.10	6.73	45.7	0.1
Fibre de noix coco	45.94	5.79	42.84	0.3
Charbon actif commercial	94.9	0.3	3.6	0.2

➤ Chimie de surface

Le Tableau I.3 montre que les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons de biosorbant considérés ont toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP), dont la chimie de surface a été caractérisée respectivement par Kang et al. (2007), [26] et Swiatkowski et al. (2004) [27]. La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions

Etude Bibliographique

carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique. Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle (pH_{PCZ}), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente [28].

Tableau I.3 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants ($mmol.g^{-1}$) [28].

Matériau	Carboxyle	lactone	Phénol	Acidité total	Alcalinité total	PH
Biosorbant Enveloppe de Blé	0,146	0,020	0,842	1,008	0,00	6,1
Enveloppe de Riz	0,166	0,076	1,212	1,454	0,00	6,0
Pulpe de betterave	0,246	0,220	0,109	0,575	–	5,5
Lentille	0,434	0,051	0,586	1,071	0,00	5,0
Charbon actif CAG	0,08	0,37	0,17	0,62	1,06	7,8
CAP	0,225	0,063	–	0,422	0,395	7,2

I.7.3 Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Les données présentées dans le tableau I.4 regroupent majoritairement les résultats issus des travaux de Wartelle et Marshall, menés sur un total de dix biosorbants. Les hémicelluloses sont le plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicellulose sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessible aux microorganismes. L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique que dans les propriétés d'adsorption des biosorbants [29].

Etude Bibliographique

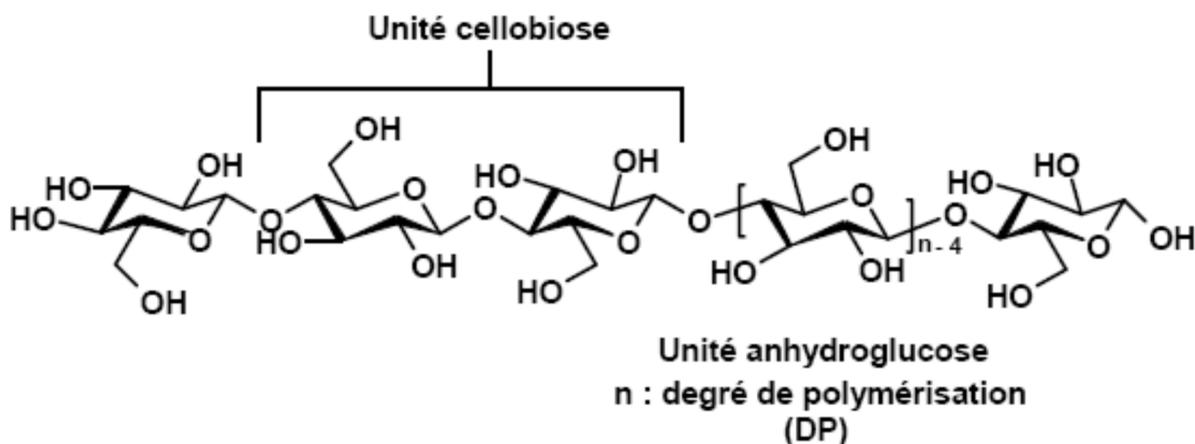


Figure I.4: Représentation de la chaîne de cellulose

Tableau I.4 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants[29].

Biosorbant	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
Coque d'arachide	45,3	8,1	32,8
Coque de noisette	38,6	11,2	28,6
Enveloppe de riz	13,0	7,2	43,0
Coque de coton	48,7	18,5	22,3
Epi de maïs	38,4	40,7	9,1
Coque de soja	67,6	13,7	4,9
Coque d'amande	40,5	19,7	27,2
Coque de noix noire	54,0	14,4	28,5
Pulpe de betterave	22-24	-	2,0
Fibre de noix de coco	64,0	-	22,0

• **Composés inorganiques**

Les substances extractibles, contrairement aux constituants majeurs des matériaux lignocellulosique, ne sont pas des éléments de structure. On les trouve sous forme organique, contribuant aux propriétés de la biomasse comme la couleur, l'odeur, le goût, la résistance aux attaques extérieures, la densité, l'hydrophobicité et l'inflammabilité. Les extractibles comprennent les tannins et polyphénols, les colorants, les huiles essentielles, les graisses, les résines, les cires, la gomme d'amidon ainsi que les intermédiaires métaboliques simples. Le terme extractible vient de leur propriété à s'extraire du matériau lignocellulosique par des solvants comme l'eau, l'alcool, l'acétone, le benzène...etc. Ces constituants peuvent représenter de 5 à 30 % du matériau suivant les espèces, les conditions de croissance ainsi que l'époque de prélèvement de la biomasse [30].

Etude Bibliographique

I.8 Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse

I.8.1 Fraction soluble

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement de l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation en traitement des eaux. Quoiqu'elle puisse comporter une partie minérale, la fraction soluble des biosorbants est en générale majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT), ou par la teneur en carbone organique dissous.

I.8.2 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. Il est exprimé par le rapport un volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement des biosorbants est de nature à entraver leur utilisation en lit fixe.

I.8.3 Capacité de rétention d'eau

L'évaluation de la capacité de rétention d'eau (CRE) d'un biosorbant correspond à la mesure de son affinité pour l'eau. 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 [31].

I.9 Aperçu des travaux de la littérature relatifs à l'élimination des colorants synthétique

A. KHALFAOUI et all. [31] on étudié l'élimination du colorant cationique bleu de méthylène par la peau de banane qui est utilisée avant et après modification chimique avec du NaOH à 0.1M. ils ont montré que la quantité de colorant adsorbée sur la peau de banane modifiée est meilleur que celle adsorbée sur la peau de banane naturelle dans un intervalle de pH (4-8).

R. HAN et all. [32] on étudié l'adsorption du colorant rouge neutre (NR) sur la coque d'arachide à une température de 295K toutes en variant un nombre de paramètres tel que : le temps de contact, le pH, la concentration initiale en colorant et la quantité de l'adsorbant. les résultats obtenus ont montré que le pH optimal ou favorable pour l'adsorption du colorant se trouve entre 5 et 7.

Y. FENG et all. [33] on étudié l'adsorption du colorant basique bleu de méthylène sur la coque de sésame dans un réacteur batch. ils ont montré que l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement et que l'adsorption est spontanée et endothermique pour un pH qui varie de 3.54 à 10.50.

T. AKAR et all. [34] on choisit comme biosorbant le noyau d'olive non traitée afin d'étudier l'adsorption de colorant RR198. Les résultats obtenus de l'étude thermodynamique ont montré que la biosorption du RR198 est spontanée et endothermique.

M. HACHI et all. [35] on étudié la biosorption du bleu de méthylène sur des biomasses fongiques mortes *Agaricus bisporus* et *Pleurotus mutilus* dans un système batch.

Les effets des différents paramètres physico-chimiques sur le processus de biosorption ont été déterminés, en l'occurrence le pH, le temps de contact, la concentration en bleu de méthylène et la température. Ils ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène a été plus élevée pour des pH élevés. Presque aucune sorption du bleu de méthylène ne s'était produite pour des pH inférieurs à 3,0. Le pH optimum pour *Agaricus bisporus* est 7, par contre pour *Pleurotus mutilus* est de 10.

Etude Bibliographique

G. Renminet all. [36] on étudié l'adsorption de trois colorants cationique BM,RN et le BCB (bleu de méthylène, rouge neutre et brilliant cresyl blue) sur la coque d'arachide. Les effets de divers paramètres expérimentaux ont été examinés et les conditions d'adsorption de ces trois colorants qui sont tiré de cette étude sont :

- le pH favorable pour l'adsorption est au delà de 4 ;
- le temps d'équilibre d'adsorption a été atteint après 12h ;
- le taux d'adsorption des colorant augmente avec l'augmentation de la dose de biosorbant ;

Ils ont conclus que la coque d'arachide étai un candidat attirant pour éliminer les colorants cationiques.

Chapitre II

Mise en œuvre expérimentale et Méthodes de caractérisations d'analyses

Mise en œuvre expérimentale et Méthodes de caractérisations et d'analyses

On va consacrer ce chapitre pour vous présenter les différentes méthodes de la préparation et la caractérisation du biosorbant, puis on va vous montrer les dispositifs, le protocole expérimental ainsi que les différentes méthodes d'analyses utilisées dans ce travail.

II.1 Le biosorbant

Le biosorbant choisi dans cette étude est la coque d'arachide (coque de cacahuète); on ignore sa provenance, mais on sait que les plus grands producteurs de l'arachide sont : USA, la Chine, l'Inde et le Sénégal.

La coque d'arachide est utilisée comme :

- additif dans l'alimentation de bétails;
- un compost pour l'amélioration de la fertilité d'un sol;
- un combustible dans la production de l'énergie;

Et récemment comme un biosorbant dans le phénomène d'adsorption.

II.1.1 Préparation et caractérisation du biosorbant

II.1.1.1 Préparation du biosorbant

Pour la préparation du biosorbant on a effectué un prétraitement physique. Puis on a pris une quantité du biosorbant qu'on a modifiée chimiquement.

➤ Prétraitement physique

Après avoir écosé les arachides, nous avons émietté les coques et on les a lavés à l'eau du robinet puis à l'eau distillée pour enlever les impuretés. On les a séchés à l'air libre puis à l'étuve (Heraeus –electronic-) à 50°C pendant 24h afin d'obtenir une biomasse bien sèche.

➤ modification chimique (traitement physique)

Nous avons pris 20g de la biomasse traitée physiquement, on l'a introduite dans 2L d'une solution de NaOH à 0,1N puis on l'a mise sous une agitation de 600 tours/min (l'agitateur magnétique est de marque AREC.X) durant 30 min.

Mise en œuvre expérimentale et Méthodes de caractérisations et d'analyses

Après agitation on a lavé la biomasse a l'eau distillée jusqu'à l'éclaircissement, puis on la séchée à 50°C pendant 24h. Ce traitement est effectué pour améliorer la surface du biosorbant soit en modifiant sa structure poreuse ou les fonctions de sa surface d'échange.

II.1.2 Caractéristiques du biosorbant

II.1.2.1 Caractéristiques physico-chimiques

Afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de cette biomasse plusieurs paramètres ont été étudiés tel que l'humidité (h), la densité réelle (d_r), la densité apparente (d_{app}), la porosité totale (ε), le volume poreux totale (v_{p,t}) et la matière organique et minérale (MO, MM).

➤ **L'humidité**

C'est le rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenu dans un matériau au poids du solide humide. Le biosorbant de masse M₀ est mis à sécher dans l'étuve à une température de 110°C, jusqu'à une masse constante M₁, cette valeur est atteinte en 24 heures.

L'humidité est calculée par la relation suivante:

$$h = ((M_0 - M_1) / M_0) * 100 \quad \text{(Eq.13)}$$

M₀ : masse du biosorbant avant séchage (g).

M₁ : masse du biosorbant après séchage (g).

➤ **La densité réelle**

La densité réelle est le rapport de la masse volumique réelle du solide sur la masse volumique de l'eau:

$$d_r = \rho_r / \rho_{eau} \quad \text{(Eq.14)}$$

La masse volumique réelle est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume réel en éliminant le volume entre les particules. La densité réelle est déterminée en mettant le biosorbant dans une étuve à 110°C durant 24h pour le déshydrater. Une certaine quantité de ce biosorbant sec est pesée dans une fiole jaugée de 10ml tarée; puis remplie de méthanol et ensuite pesée pour une seconde fois. Ce dernier constitue le rapport de la masse du méthanol

Mise en œuvre expérimentale et Méthodes de caractérisations et d'analyses

déplacé (déterminée expérimentalement) et la masse volumique du méthanol, selon la relation suivante:

$$d_r = M_{bio} \rho_m / [M_{met} - (M_{met+bio} - M_{bio})] \rho_{eau} \quad \text{(Eq.15)}$$

d_r : densité réelle

M_{bio} : masse du biosorbant à analyser (g)

$M_{met+bio}$: masse du biosorbant additionné de méthanol jusqu'à remplissage de la fiole (g)

$M_{met+bio} - M_{bio}$: masse du méthanol nécessaire pour remplir la fiole (g)

$[M_{met} - (M_{met+bio} - M_{bio})]$: masse du méthanol seul déplacé par la biomasse (g)

ρ_m : masse volumique du méthanol = 0.792 g / cm³

ρ_{eau} : masse volumique de l'eau = 1 g / cm³

➤ **La densité apparente**

La densité apparente est le rapport de la masse volumique apparente du solide sur la masse volumique de l'eau:

$$d_{app} = \rho_{app} / \rho_{eau} \quad \text{(Eq.16)}$$

La masse volumique apparente est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume apparent. La méthode consiste à mettre une quantité de biosorbant correspondant à un volume V (V_{app}) dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette, elle est donnée par la relation suivante:

$$d_{ann} = M / V_{app} \quad \text{(Eq.17)}$$

d_{app} : densité apparente

M : masse de l'échantillon (g)

V_{app} : volume apparent de l'échantillon (ml)

Mise en œuvre expérimentale et Méthodes de caractérisations et d'analyses

➤ **La porosité totale**

La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume apparent du biosorbant (V_{app}). Pour la mesure de la porosité (ε), nous utilisons une éprouvette de 10 ml que nous remplissons jusqu'à un volume de 2 ml (V_1) soit alors une masse totale M_1 , nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume (V_T) de 4 ml soit alors la masse M_2 . La porosité se calcule par la relation suivante :

$$\varepsilon = V_v / V_{app} = [(M_2 - M_1) / \rho_{méth}) - V_T] / V_1 \quad \text{(Eq.18)}$$

➤ **Volume poreux total**

Le volume poreux total $V_{p.T}$ est déterminé à partir de la densité apparente d_{app} du solide biosorbant et de la densité réelle d_r par la relation:

$$V_{p.T} = [1/ d_{app} - 1/ d_r] \cdot 1/ \rho_{eau} \quad \text{(Eq.19)}$$

d_{app} : la densité apparente

d_r : la densité réelle

ρ_{eau} : la masse volumique de l'eau

➤ **Détermination de la matière organique et la matière minérale**

Afin de mieux définir la composition de notre biosorbant, nous avons déterminé les proportions que représentent la matière organique et la matière minérale, en suivant le protocole présenté ci-dessous:

Peser une quantité M_0 de biomasse. La laisser sécher dans une capsule en porcelaine dans l'étuve à 110°C jusqu'à obtention d'une masse M_1 constante (après 24 heures). La masse M_1 subit une calcination pendant 2 heures dans un four à 600°C, la masse obtenue représente la matière minérale (MM).

A partir de M_1 et MM, on déduit la matière organique (MO):

$$MO = M_1 - MM \quad \text{(Eq.20)}$$

Mise en œuvre expérimentale et Méthodes de caractérisations et d'analyses

II.1.2.2 Caractérisation par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR

Les techniques de spectroscopie Infra-Rouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

-proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).

-moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

-lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

L'analyse du biosorbant traitée ou non a été effectuée à l'aide d'une spectroscopie Infra-Rouge de type Irafenity-1 SCIMADZU, sur des pastilles préparées avec 97% KBr (bromure de potassium) et de 3% du biosorbant (coque d'arachide). Les spectres obtenus ont été enregistrés entre 4000 et 500 cm^{-1} .

II.1.2.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer les distances inter-atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue une empreinte caractéristique des structures cristallines analysées. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre).

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre du type "Expert Prof Panalytical".

Mise en œuvre expérimentale et Méthodes de caractérisations et d'analyses

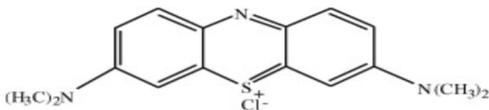
II.1.2.4 Caractérisation morphologique MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un dispositif d'analyse qualitative, pouvant fournir d'une manière rapide des informations sur l'aspect morphologique de matériaux solides. Il est devenu un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique et ce, grâce à sa grande commodité d'utilisation et sa souplesse à visualiser les divers champs d'extension sur des échantillons massifs. Son principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon point par point, par lignes successives.

II.2 le colorant (l'adsorbat)

Le colorant utilisé dans cette étude est le bleu de méthylène(BM), ces propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

<p>Bleu de méthylène</p>	
<p>Fournisseur</p>	<p>Biochem chemopharma</p>
<p>Couleur</p>	<p>Bleu foncé</p>
<p>Odeur</p>	<p>Presque inodore</p>
<p>Nomenclature selon l'IUPAC</p>	<p>Chlorure de,3-7bis-(diméthylamino) phenazathiom</p>
<p>Formule chimique</p>	<p>C16H18N3SCI</p>
<p>Masse molaire (g/mole)</p>	<p>319,85 g.mol⁻¹</p>
<p>Température de fusion (°C)</p>	<p>180°C</p>
<p>masse volumique à 20°C (g/cm³)</p>	<p>400-600 Kg/m³</p>
<p>Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C</p>	<p>50g/l</p>

Mise en œuvre expérimentale et Méthodes de caractérisations et d'analyses

II.3 Dispositifs et protocole expérimental

L'étude de l'adsorption du colorant BM sur La coque d'arachide, a été réalisée en utilisant les dispositifs montrés sur les figures (II.1 et II.2). Le premier est composé d'un jar-test munis de 6 agitateurs à ailettes et 6 béchers de 1000ml utilisés comme réacteurs batch (figure II.1).

Le deuxième est un agitateur magnétique doté d'une plaque chauffante, on a utilisé un bécher de 1000ml comme réacteur batch (figure II.2), ce dispositif on la utilisé pour étudier les paramètres de la température et la concentration initiale(C_0) en BM.

Au cours de nos essais, différents paramètres réactionnels on été variés. la dose du biosorbant, le pH, la température ainsi que la concentration initiale en BM .Les solutions des différentes concentrations sont obtenues en procédant aux dilutions d'une solution mère préparée avec 1g du colorant BM (Biochem chemopharma) dans 1 litre d'eau distillée de conductivité $< 3\mu\text{s}$. le suivi du pH a été effectué avec un pH mètre de marque MARTINI instruments MI 151 et l'ajustement de ce dernier c'est fait par l'ajout de petites quantités d'acide chlorhydrique (HCl) et de soude caustique (NaOH) à 0,1N

Pour chaque paramètre des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps bien défini afin de suivre l'évolution de la concentration en BM. Les échantillons prélevés sont filtrés rapidement a l'aide d'un filtre seringue pour empêcher le phénomène d'adsorption de se produire en dehors du réacteur puis analysé par spectrophotomètre UV-visible (spectroscan 50).



Figure II.1 : Dispositif expérimental N°=1



figure II.2 : Dispositif expérimental N°=2

II.4 Méthode d'analyse

II.4.1 spectroscopie UV-visible

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotométrique UV-VISIBLE de marque (spectroscan 50) piloté par un ordinateur. Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'adsorption du colorant. λ_{\max} est déterminée après balayage du domaine de longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution concernant le colorant. La concentration résiduelle en colorant est obtenue en mesurant son absorbance à λ_{\max} et en utilisant la courbe d'étalonnage absorption-concentration.

➤ **Détermination de la courbe d'étalonnage**

Des étalons de concentrations connus ont été préparés à partir d'une solution mère à 1g/l de colorant. ces étalons sont ensuite analysés par spectrophotométrique UV-VISIBLE à $\lambda_{\max}=664$ nm. On a tracé ensuite la droite d'étalonnage donnant l'absorbance (abs) en fonction des concentrations (C) de la solution dans le domaine de concentration qui obéit à la loi de Beer Lamber :

$$\text{abs} = \epsilon.C.L \dots\dots\dots (21)$$

Avec:

abs: absorbance, ϵ : coefficient d'adsorption spécifique du soluté, **L** : épaisseur de la cellule optique et **C** : concentration en soluté.

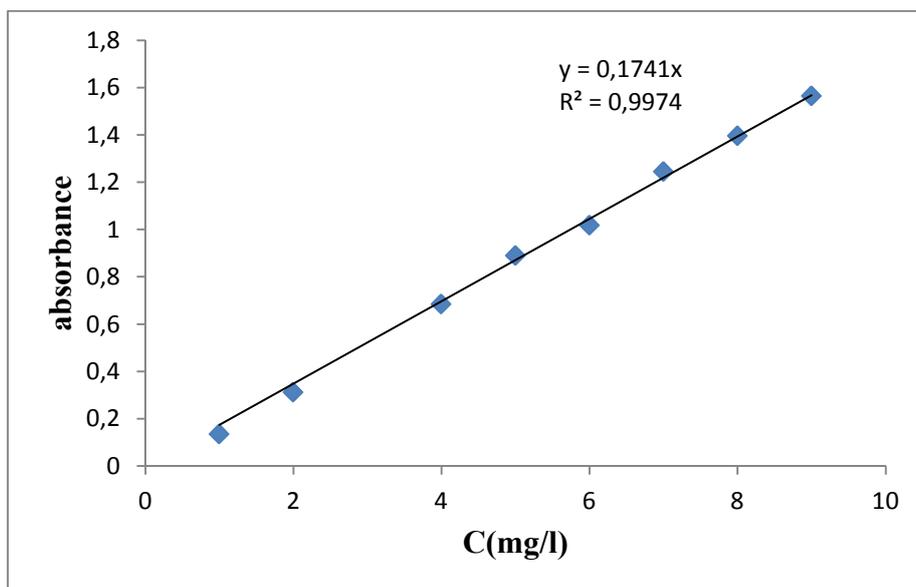


Figure II.3 : courbe d'étalonnage de bleu de méthylène au maximum d'adsorption.

➤ **Calcul de la quantité adsorbée**

Nous avons utilisé pour le calcul de la quantité du colorant adsorbé à l'instant t l'équation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (\text{Eq.21})$$

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

V : volume de la solution(l) ;

m : masse de biosorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/l) ;

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

Chapitre III

Résultats et Interprétations

 Résultats et interprétations

Résultats et interprétations

Le but de ce chapitre est d'interpréter les résultats obtenus de la caractérisation physico-chimiques de biosorbant traité et non traité, et d'étudier l'influence des différents paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption de BM sur le biosorbant utilisé.

Cette étude permet de trouver les modèles d'isothermes qui décrivent le mieux les résultats d'adsorption, la capacité d'adsorption, la cinétique du processus étudiée et modélisée au moyen des modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire.

III.1 Caractérisations physico-chimiques

Les résultats obtenus de la caractérisation physique du biosorbant sont rassemblés dans le tableau (III.1).

La composition du biosorbant en matière organique et minérale sont représentées sous forme d'histogramme (figure III.1).

Tableau III.1: Caractéristiques physiques du biosorbant

Caractéristique	CANT	CAT
h(%)	8,92	8,17
d_r (g/cm³)	0,937	0,834
d_{app} (g/cm³)	0,1778	0,1688
ε	0,513	0,523
V_{P.T} (cm³/g)	4,5538	4,7251

Résultats et interprétations

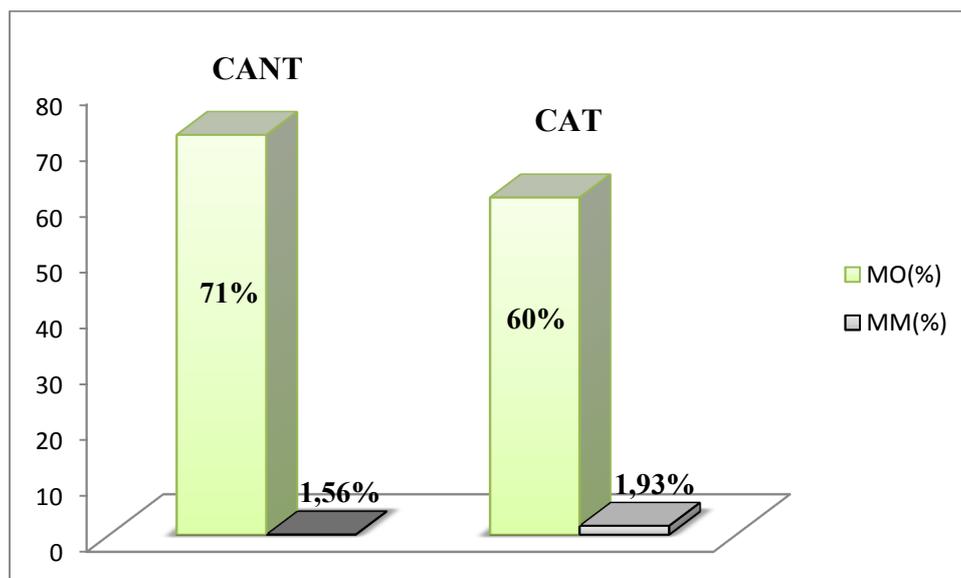


Figure III.1 : Proportions en MO et MM pour la coque d'arachide traitée et non traitée

III.2 Analyse par spectrophotomètre Infrarouge

La caractérisation par spectrophotomètre Infrarouge a été utilisée dans le but d'identifier les fonctions de la surface de la coque d'arachide traitée et non traitée et ainsi établir une comparaison entre elles. Les spectres obtenus sont présentés sur les figures (III.2 et III.3).

Dans le tableau III.2, nous avons présenté les principaux pics identifiés les groupements fonctionnels.

Les bandes d'adsorption des spectres nous ont permis d'avoir une approche des groupements fonctionnels principalement organiques constituant les biomasses. Les résultats montrent qu'ils sont conformes avec la composition chimique donnée par la littérature [37].

Les parois cellulaires des deux adsorbants sont composées essentiellement de :

- Groupements hydroxyles et carboxyliques en grande proportion ;
- Les liaisons C=O observées correspondent à la fonction $\text{NH}_2\text{-C=O}$;
- le groupement phosphoré présent, se manifeste par les liaisons phosphorées et des liaisons simples C-H.

Résultats et interprétations

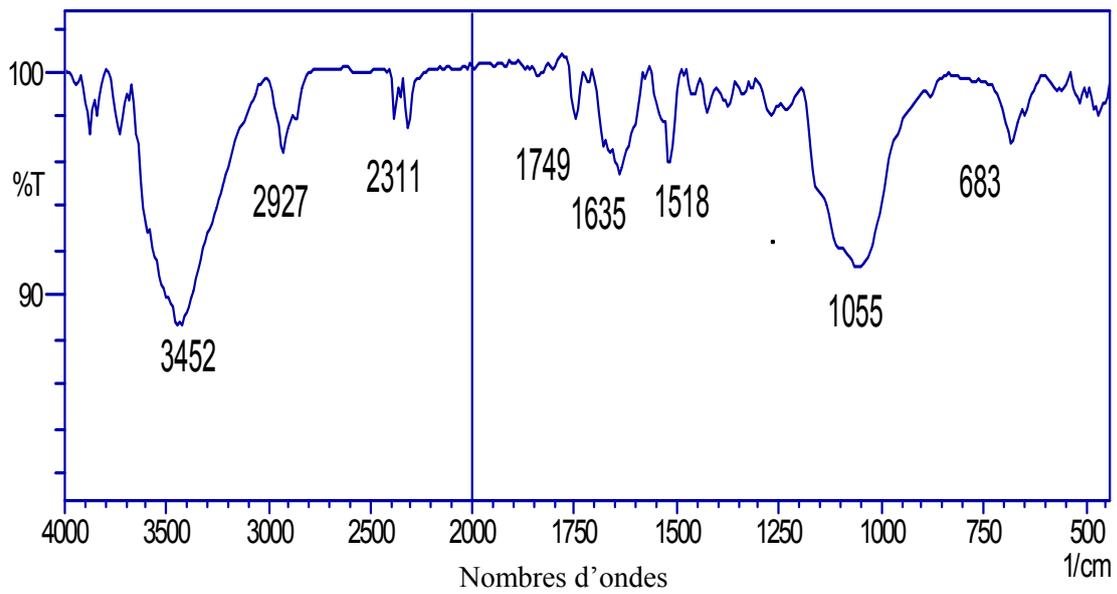


Figure III.2 : Spectre infrarouge de CANT

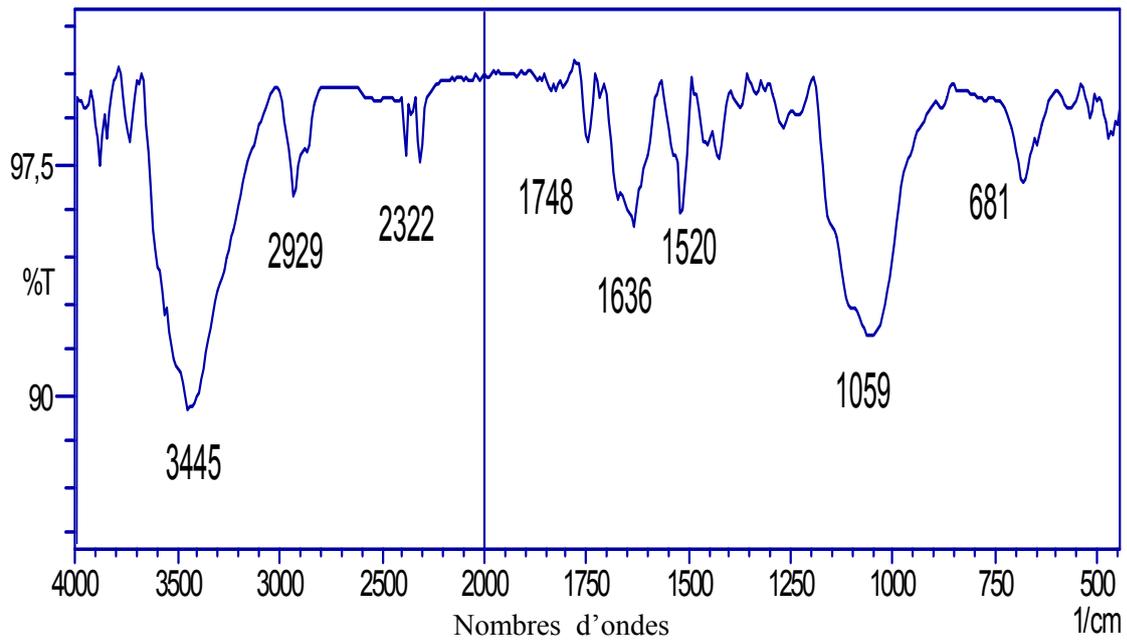


Figure III.3 : Spectre infrarouge de CAT

Résultats et interprétations

Tableau III.2 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de CANT et de CAT

Nombre d'ondes en cm-1	Domaine spectral en cm ⁻¹	Groupements	Identification probable
3452 (CNT) 3445 (CT)	[3200-3600]	Hydroxyde OH	-OH (alcool et Phénol)
2929 (CNT) et (CT)	[2800-3200]	Groupement -CH	-C-H (alcane) - C=-H (éthylénique) ≡C-H (acétylénique)
1748 (CNT) et (CT)	[1700-1750]	Groupement -CO	-NH-C=O (fonction amide) -C=O (cétone) -COOH (acide carboxylique)
1635 (CNT) et (CT)	[1550-1650]	Amines II aire	- NH (Amines II aire)
1520 (CNT) 1518 (CT)	[1650-1515]	N-H	- Amide (Iaire et II aire)
1059 (CT) 1057 (CNT)	[1075-1010]	C-OH P-O-C	R-CH ₂ OH (OH I ^{aire}) O R-C-O-P-O-C-R' OH
681 (CT) 643 (CNT)	[440-590]	O-P-O	O R-C-O-P-O-C-R' OH

III.3 Analyse structurale par DRX

La caractérisation du biosorbant est effectuée par diffraction des rayons X. les résultats obtenus montre que les deux diagrammes (a) et (b) sont identiques et qu'aucun pic cristallin n'est apparu.

Résultats et interprétations

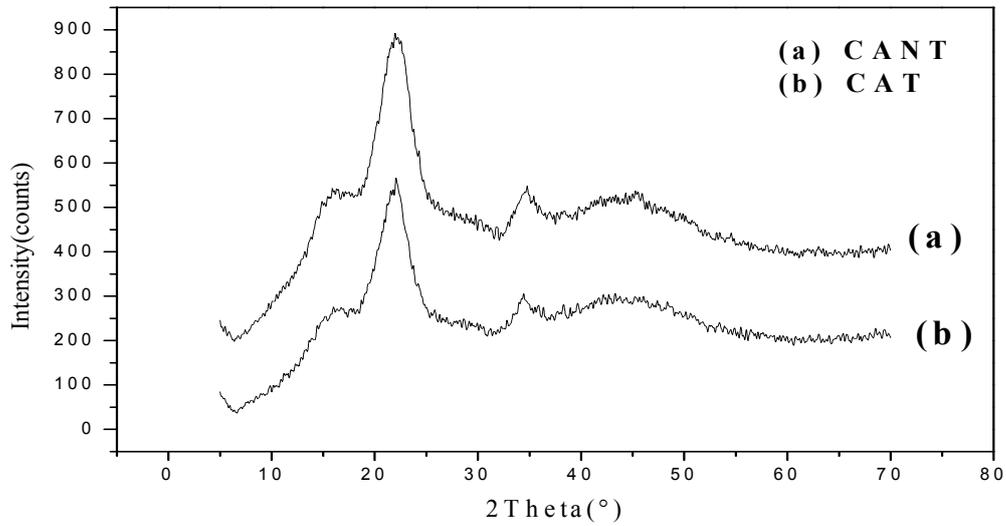


Figure III.4 : Comparaison des diagrammes de DRX (a) et (b).

III.4 Caractérisation morphologique MEB

La morphologie du biosorbant a été déterminée par microscope électronique à balayage (MEB). La micrographie obtenue est présentée sur la figure (III.5)

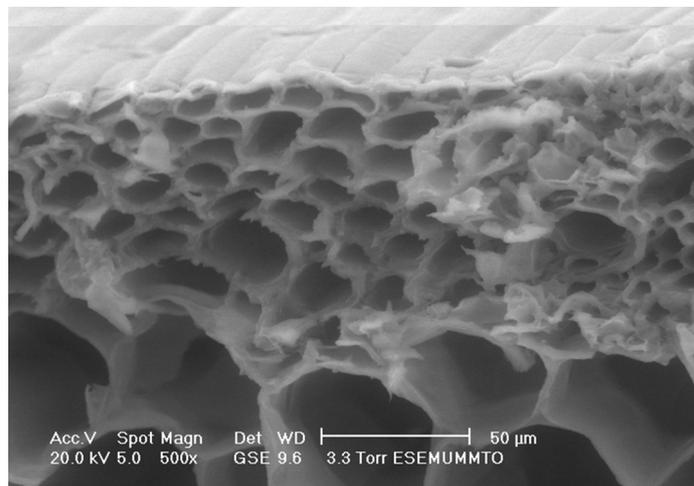


Figure III.5 : Micrographie de la coque d'arachide

A partir de cette micrographie on remarque que la surface du biosorbant est hétérogène et constituée de macropores et mésopores

III.5 Etude de processus d'adsorption

III.5.1 Influence de temps de contact

Pour déterminer le temps nécessaire pour éliminer la majeure partie de BM, nous avons suivi la concentration résiduelle en BM en fonction du temps de contact. L'étude de l'effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est réalisée en maintenant la concentration en BM à 20mg/l, le pH à 5,5, la T à 23°C, la vitesse d'agitation à 200 tr/min pour une dose de matériau CANT et CAT de 2 g/l de solution. La quantité de BM adsorbée par le biosorbant est représentée sur la figure (III.6).

Les résultats obtenus révèlent que la fixation du colorant est assez rapide au début de processus ensuite ralentit à l'approche de l'équilibre et ceux pour le biosorbant traité et non traité, la grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première période (0-15min) est due au grand nombre de site disponible sur la surface de matériaux utilisé et la deuxième période (15-120 min), quant à elle est caractérisée par une faible vitesse d'adsorption qui est probablement due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté et de solvant. Des résultats semblable on été rapportés pour l'adsorption de bleu de méthylène sur une zéolite naturelle [38].

L'équilibre est alors atteint après un temps de contact de 60 min, mais dans notre étude on a préféré de le fixer à 240 min afin de s'assurer que le phénomène de désorption de colorant BM n'apparaît pas avec l'allongement de la durée de contact adsorbant-adsorbat.

Résultats et interprétations

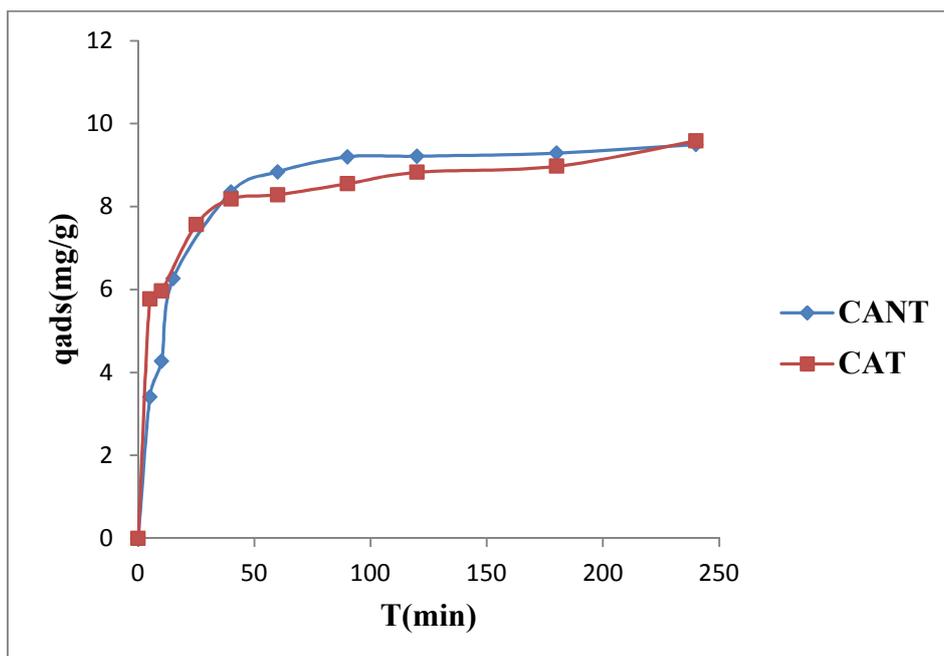


Figure III.6: Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction du temps de contact
 $\text{pH}=5,5$; $w=200$ tr/min ; $[\text{CANT},\text{CAT}]=2$ g/l ; $T=23\pm 0,5$ °C, $t=60$ min.

III.4.2 Influence de la dose de biosorbant

L'influence de la dose de biosorbant dans l'élimination de BM a été étudiée en variant la masse de biosorbant de 0,5 g/l à 2 g/l et en maintenant les autres paramètres constant. L'évolution de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps est illustrée sur les Figures (III.7 et III.8), on remarque que la quantité adsorbée diminue en augmentant la masse de biosorbant.

D'après E. Alver et all [39], ces résultats peuvent être attribués à la diminution de la surface spécifique suite à une agglomération des particules de biosorbant ou à l'apparition d'un équilibre entre les particules adsorbés et les particules en solution. Ceci nous permet de conclure que la concentration optimale en biosorbant traitée et non traitée est de 0,5 gramme par litre de solution. Cette dernière sera utilisée pour toutes les expériences quelque soit le paramètre étudié.

Résultats et interprétations

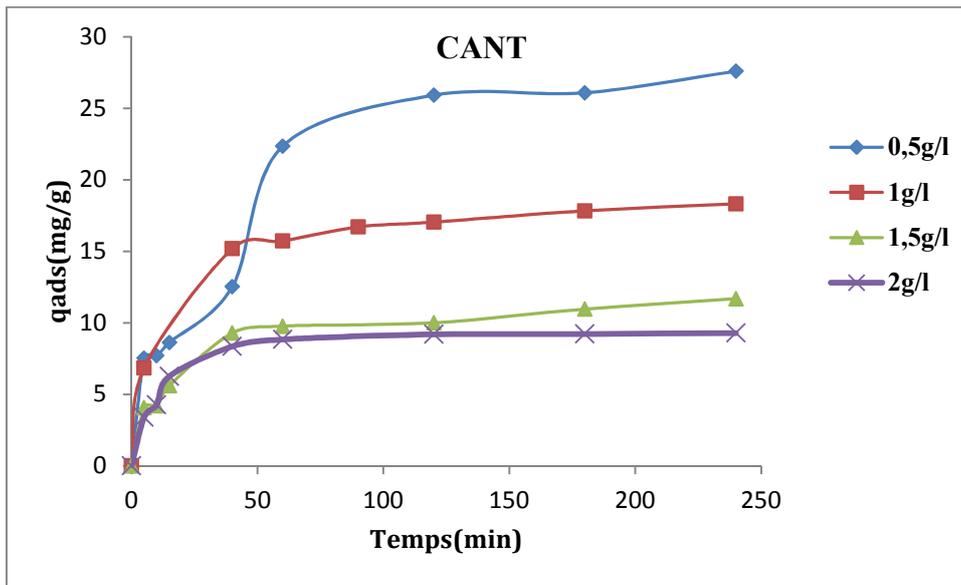


Figure III.7 : Effet de la dose du biosorbant non traitée sur le temps de contact ; pH=5,5 ; w=200 tr/min ; T=23±0,5 °C,t=60 min.

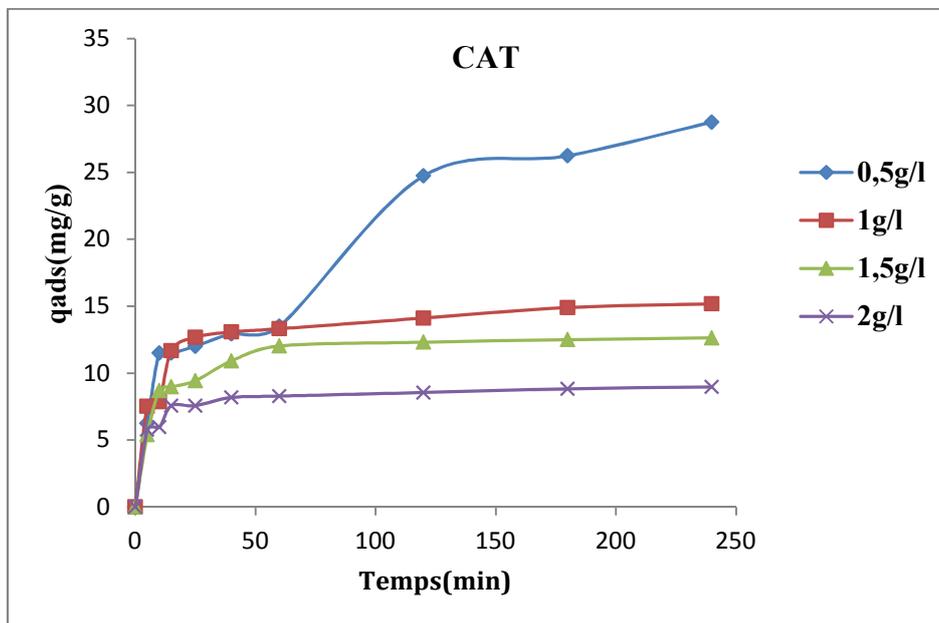


Figure III.8 : Effet de la dose du biosorbant traitée sur le temps de contact ; pH=5,5 ; w=200 tr/min ; T=23±0,5 °C,t=60 min.

Résultats et interprétations

III.4.3 Influence du pH

L'adsorption de colorant en solution aqueuse sur une surface d'un solide dépend non seulement de la porosité mais également de la surface de la biomasse. L'adsorption de BM sur la coque d'arachide traitée et non traitée a été étudiée en fonction du pH. Les expériences ont été réalisées pour une concentration initiale en colorant de 20mg/l et une température de $23^{\circ}\text{C} \pm 0,5$.

Les figures (III.9 et III.10) donnent la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps. Ces courbes montrent une augmentation de la quantité du colorant adsorbée lorsque le pH augmente de 5 à 9. A pH=3 la concentration en ions H_3O^+ est largement supérieure à celle de BM, ce qui leur permet de rentrer en compétition avec les particules de colorant pour l'occupation des sites d'adsorption d'après O. Hamdaoui et al [40], ceci explique la faible quantité de colorant adsorbée par la CAT ou carrément l'absence de phénomène d'adsorption pour la CANT. D'après ces résultats, le pH optimal pour le biosorbant traitée et non traitée est de 5.

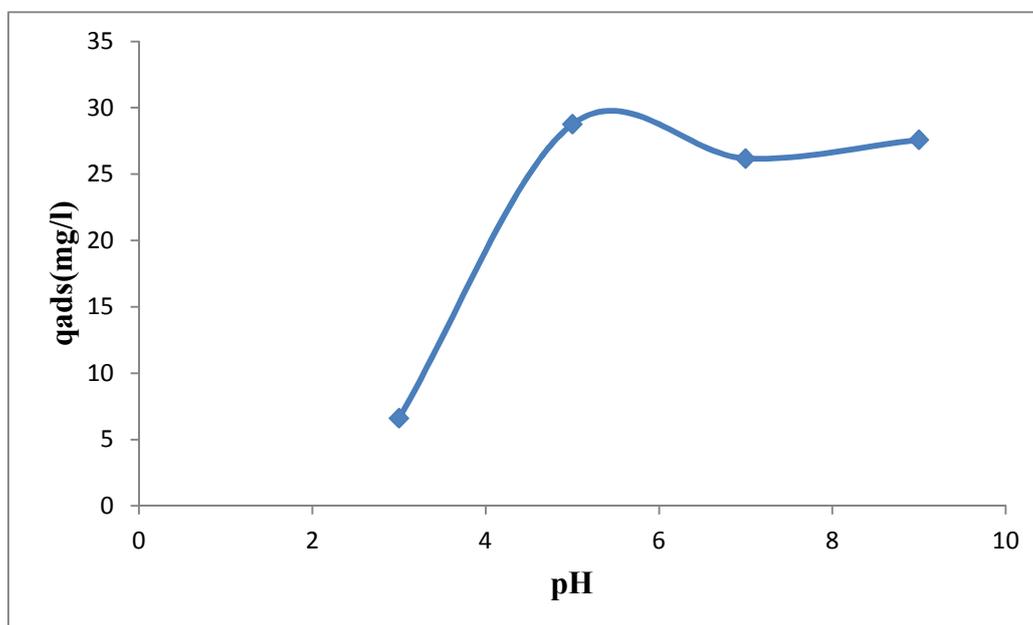


Figure III.9 : Effet du pH sur la quantité de BM adsorbée $w=200$ tr/min ; $T=23 \pm 0,5$ °C, $[\text{CANT}]=0,5$ g/l, $t=60$ min

Résultats et interprétations

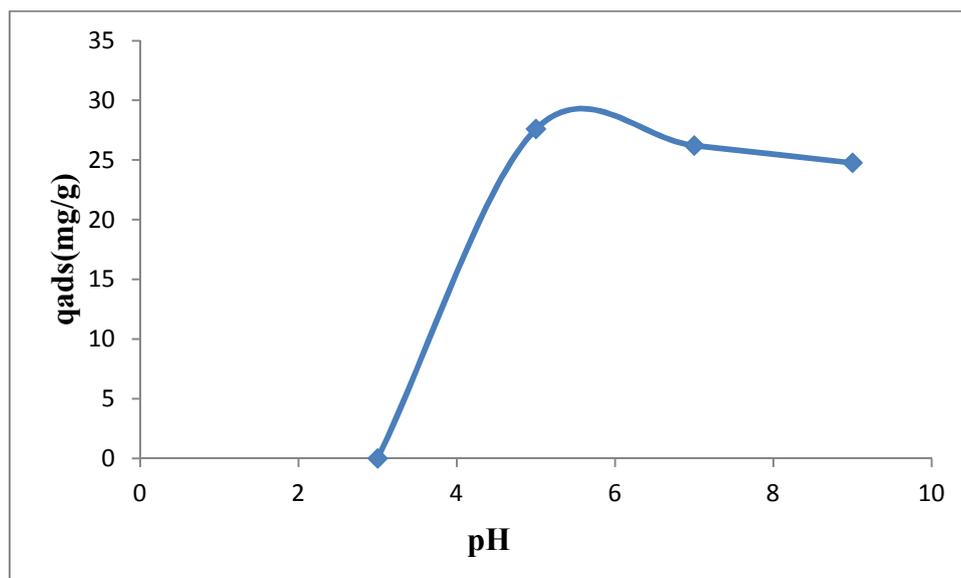


Figure III.10 : Effet du pH sur la quantité de BM adsorbée; $w=200$ tr/min ; $T=23\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, $[\text{CAT}]=0,5\text{g/l}$, $t=60$ min

III.4.4 Influence de la température

La température joue un rôle important dans le phénomène de biosorption, de ce fait, nous avons cherché à évaluer l'effet de cette dernière sur la cinétique de biosorption de BM par le biosorbant traité et non traité, en utilisant les températures suivantes : 23, 35 et 50 °C.

Les résultats obtenus représentés sur les figures (III.11 et III.12), indiquent d'une part une augmentation de la quantité maximale adsorbée de 27,58 mg/g à 31,49 mg/g et de 28,75 mg/g à 34,66 mg/g respectivement pour la CANT et CAT lorsque la température passe de 23 à 35 °C. Par conséquent, le processus d'adsorption est endothermique [41].

Résultats et interprétations

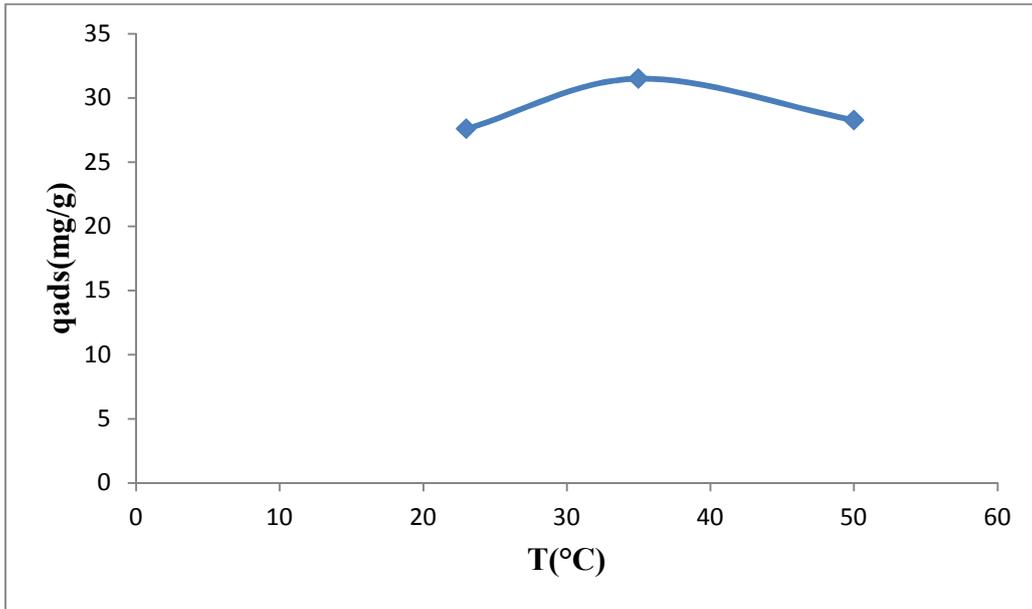


Figure III.11 : Effet de la temperature sur la quantité de BM adsorbée pH=5,5, w=200 tr/min, [CANT]=0.5mg/l, t=60 min.

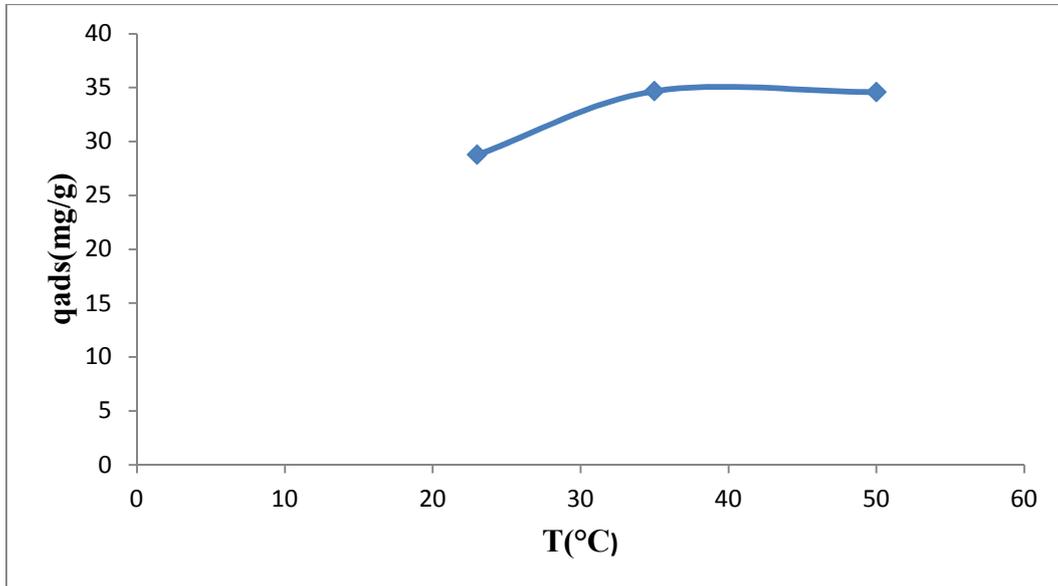


Figure III.12 : : Effet de la temperature sur la quantité de BM adsorbée [CAT]=0.5mg/l, pH=5,5, w=200 tr/min, t=60 min.

Résultats et interprétations

III.3.5 Influence de la concentration initiale

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration initiale sur la quantité du colorant étudié, nous avons réalisé quatre expériences avec des concentrations initiales en BM comprises entre 5 et 20 mg/l.

Les résultats obtenus des figures (III.13, III.14) montrent que la quantité du colorant adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en BM. Cette augmentation peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en colorant entre la solution et la surface de l'adsorbant. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption du bleu de méthylène sur une argile montmorillonite [42].

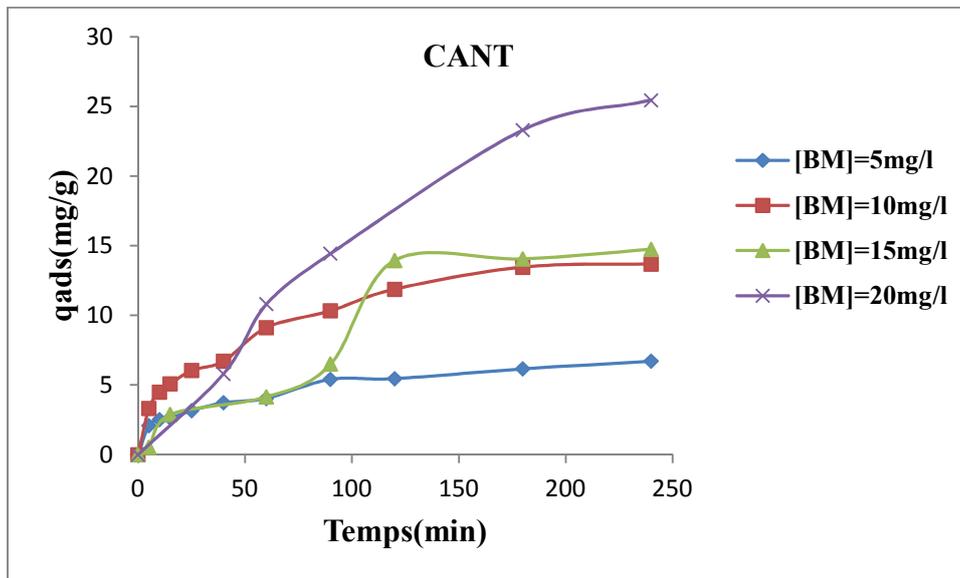


Figure III.13 : Effet de la concentration initiale en BM sur le temps de contacte pH=5,5, w=200 tr/min, [CANT]=0.5mg/l, T=23±0,5, t=60 min.

Résultats et interprétations

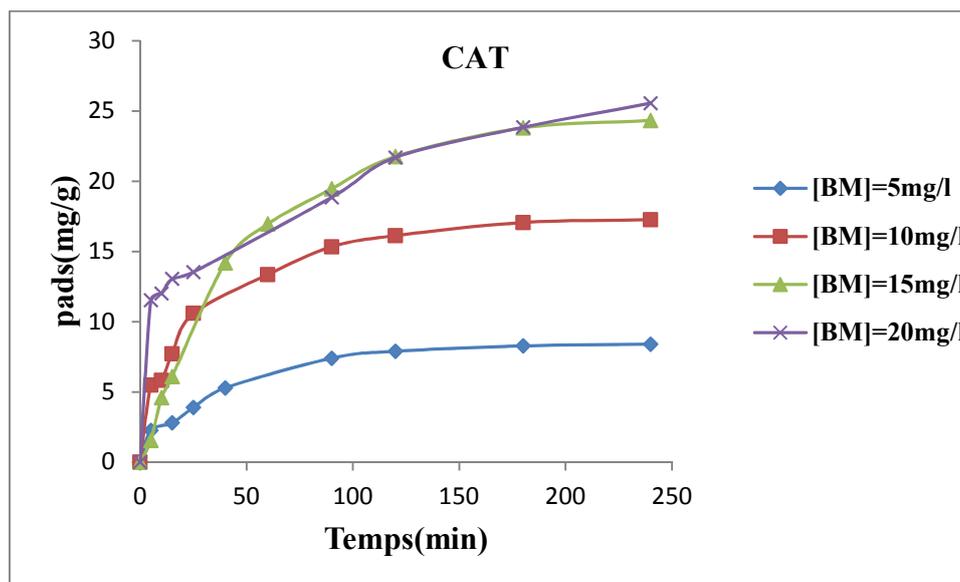


Figure III.14 Effet de la concentration initiale en BM sur le temps de contact pH=5,5, w=200 tr/min, [CANT]=0.5mg/l, T=23±0,5, t=60 min.

III.5 Isotherme d'adsorption

La présentation de la répartition à l'équilibre du bleu de méthylène en solution aqueuse retenu par la CANT et CAT, conduit aux tracés des isothermes d'adsorption obtenus pour différentes concentrations (5, 10, 15, 25, 40, 60, 80 et 100 mg/l) dans les conditions suivantes : température 35°C, pH= 5 et une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

D'après les figures (III.15 et III.16) on remarque que l'allure des isothermes sont de type L d'après la classification de Gilles et al. [15]. La forme de ces isothermes indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini du solide, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule du colorant.

Résultats et interprétations

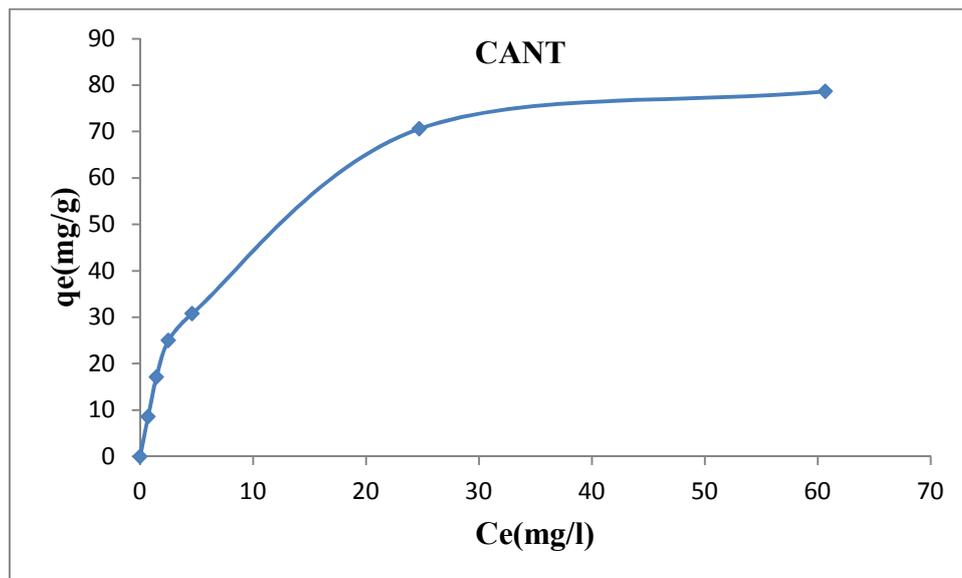


Figure III.15 : Isotherme d'adsorption de BM à pH =5, T= 35°C, [CAT]=0,5g/l, W=200 tr/min

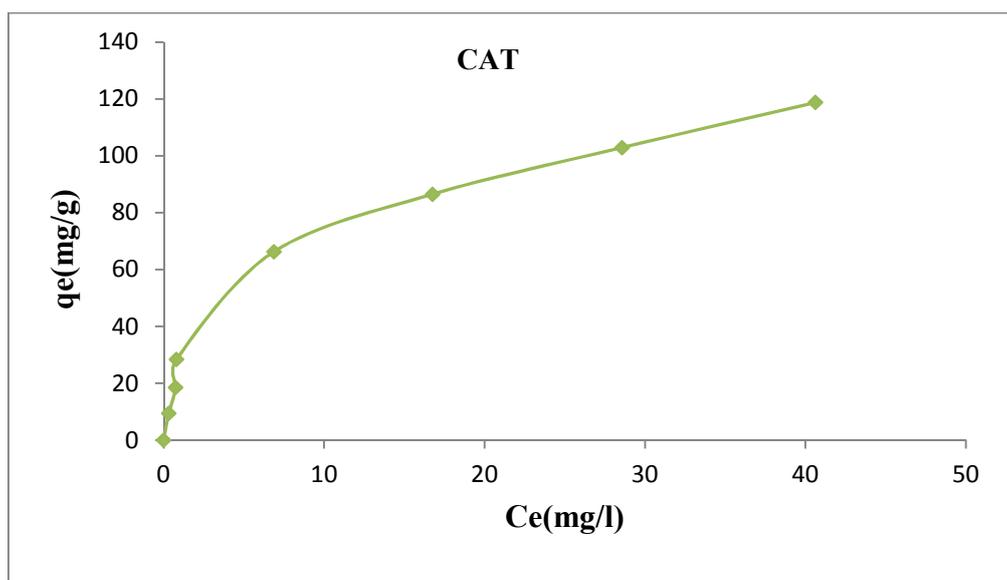


Figure III.16 : Isotherme d'adsorption de BM à pH =5, T= 35°C, [CAT]=0,5g/l, W=200 tr/min

III.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour modéliser les données de biosorption de BM par la CANT et CAT, nous avons utilisé respectivement deux modèles, Langmuir et Freundlich qui sont les plus utilisés dans la littérature.

Résultats et interprétations

III.6.1 Modèle Langmuir

Les essais de modélisation des isothermes de biosorption de BM sur le biosorbant traitée et non traitée par le modèle de Langmuir, ont été réalisés en utilisant la forme linéaire suivante : $C_e/q_e = f(C_e)$ de l'équation de Langmuir obtenues précédemment (Eq .2). Les droites obtenues figure (III.17 et III.18)ont permis de calculer la quantité de BM nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme de matériau (q_m) ainsi que la constante de Langmuir (K_L).

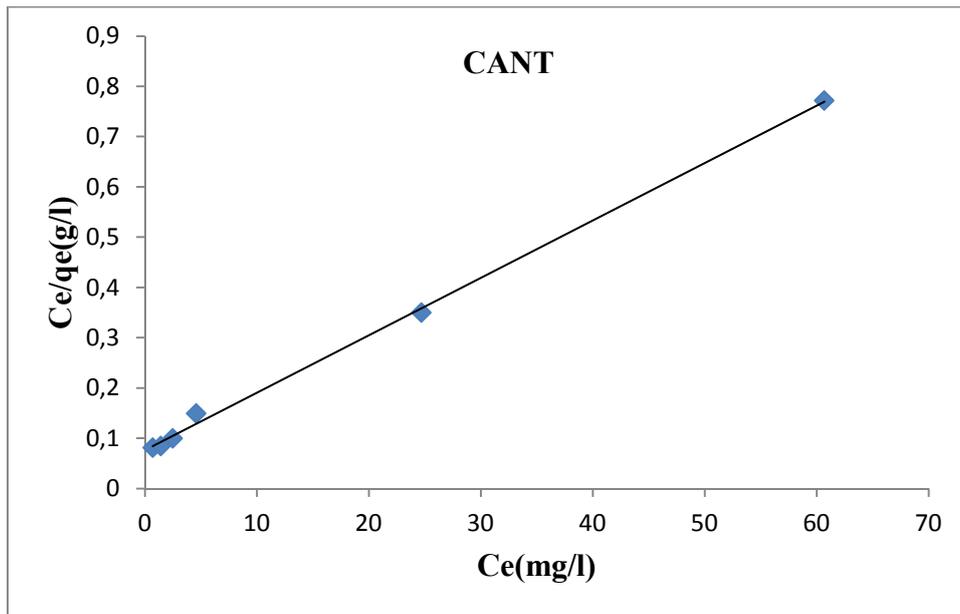


Figure III.17 : Représentation du modèle de Langmuir pour CANT

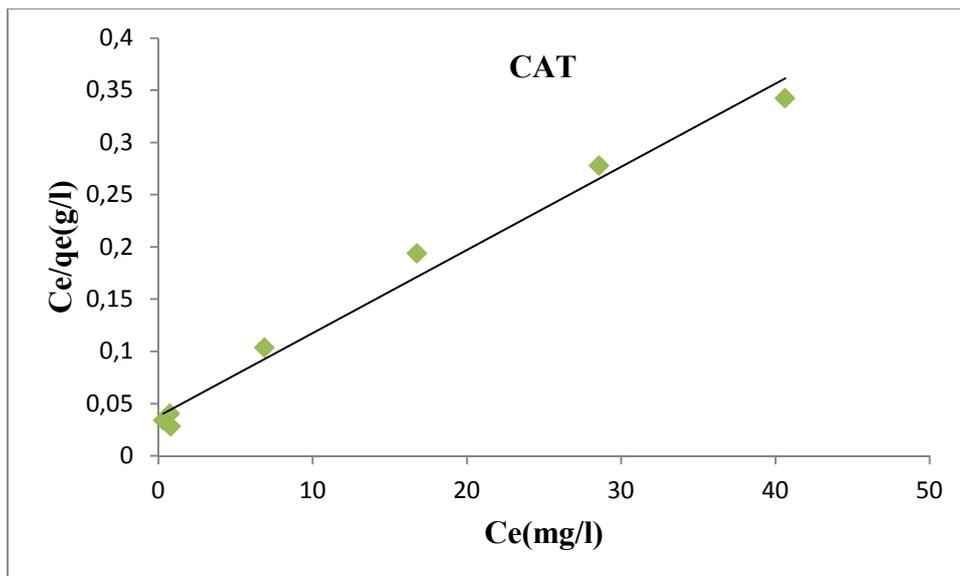


Figure III.18 : Représentation du modèle de Langmuir pour CAT

Résultats et interprétations

III.6.2 Modèle Freundlich

Nous avons également testé le modèle de Freundlich. Le tracé de l'équation de ce modèle sous sa forme linéaire, c'est-à-dire en portant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ figure (III.19 et III.20), permet de déterminer les constantes de Freundlich K_F et n à partir de la formule présidente (Eq.4).

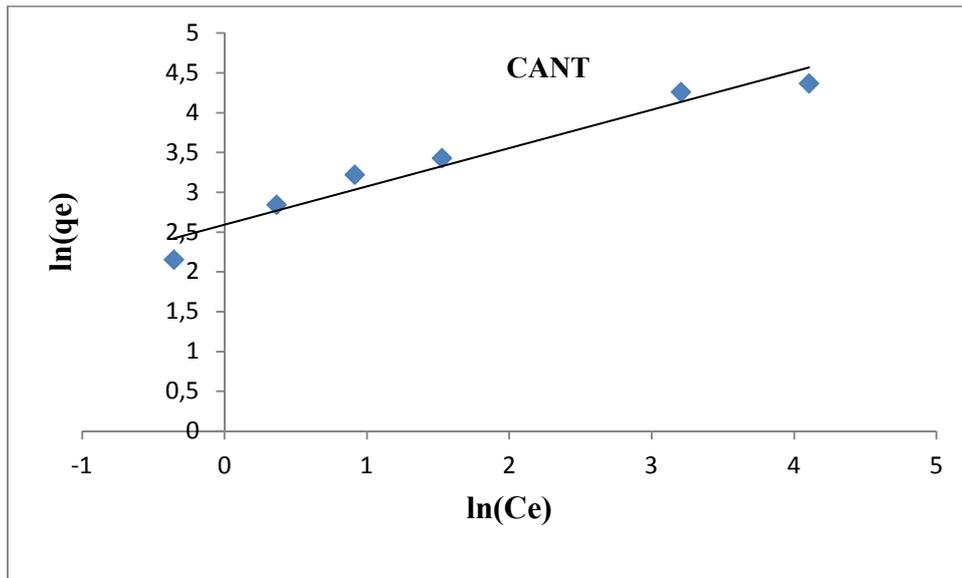


Figure III.19 : Représentation du modèle de Freundlich pour CANT

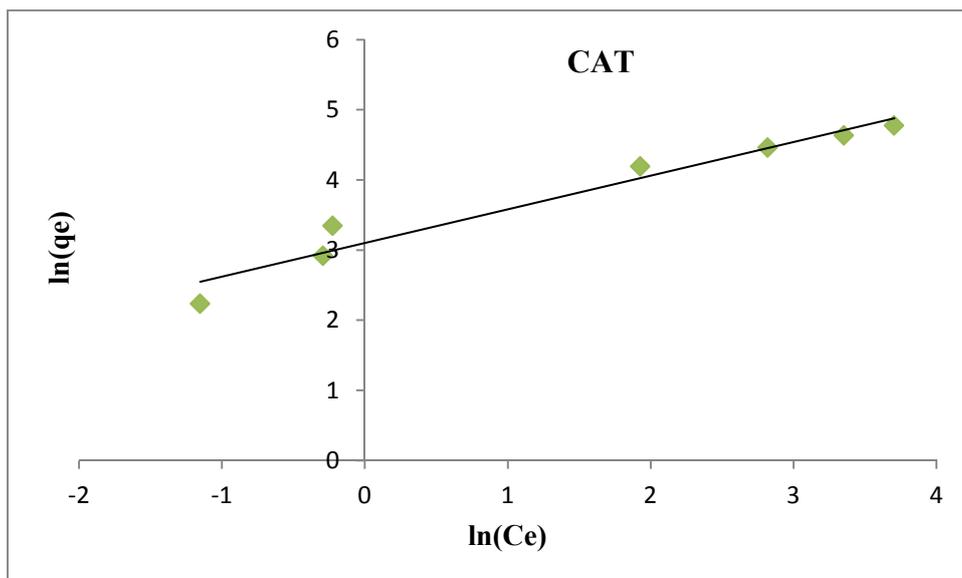


Figure III.20 : Représentation du modèle de Freundlich pour CAT

Résultats et interprétations

Les résultats des deux modèles sont regroupés dans le tableau III. 3.

Tableau III.3 : Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich pour l’adsorption de BM testé sur la coque d’arachide non traitée et traitée.

		CANT	CAT
Langmuir	R^2	0,998	0,985
	q_m	90,90	125
	K_l	0,146	0,216
Freundlich	R^2	0,950	0,952
	n	2,08	2,08
	K_f	13,38	22,17

D’après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus on remarque que le coefficient de corrélation (R^2) obtenu à partir de la droite de l’isotherme de Langmuir est plus grand que celui obtenu de la droite de l’isotherme de Freundlich pour le biosorbant traitée et non traitée. On peut dire alors que l’adsorption de colorant BM obéit au modèle de Langmuir. Les mêmes résultats ont été trouvés dans l’adsorption du colorant rouge neutre (RN) sur la coque d’arachide [32].

III .7 Etude de la cinétique d’adsorption

La cinétique d'adsorption est l’un des paramètres indicateurs 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. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de pseudo premier ordre (modèle de Lagergren), le modèle de pseudo second ordre ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire.

Résultats et interprétations

III.7.1 cinétique de premier ordre

La modélisation des résultats expérimentaux d'adsorption de BM sur la CANT et CAT par le modèle cinétique de premier ordre pour les différentes concentrations en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps sont représentés sur les figures (III.21, III.21).

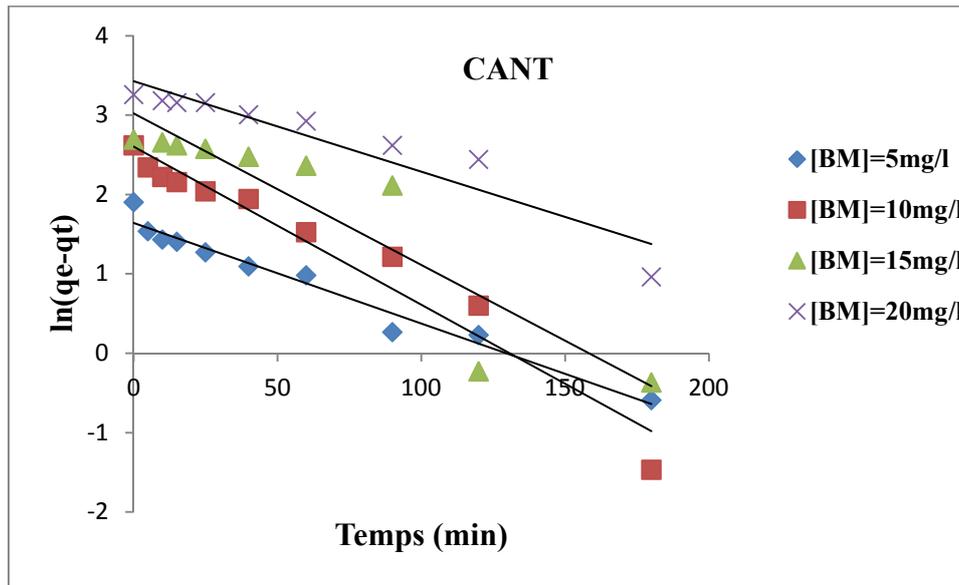


Figure III.21 : Cinétique d'adsorption du premier ordre de CANT

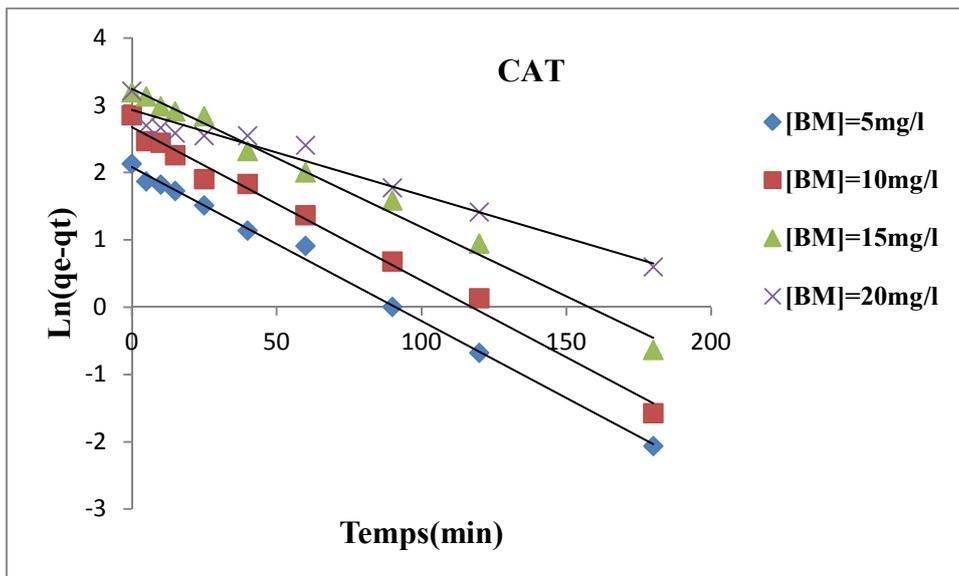


Figure III.22 : Cinétique d'adsorption du premier ordre de CAT

Résultats et interprétations

III.7.2 Cinétique deuxième ordre

De même, l'étude de la cinétique du deuxième ordre est définie par la linéarité des courbes t/q_t en fonction du temps. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales sont représentés sur les figures (III.23, III.24).

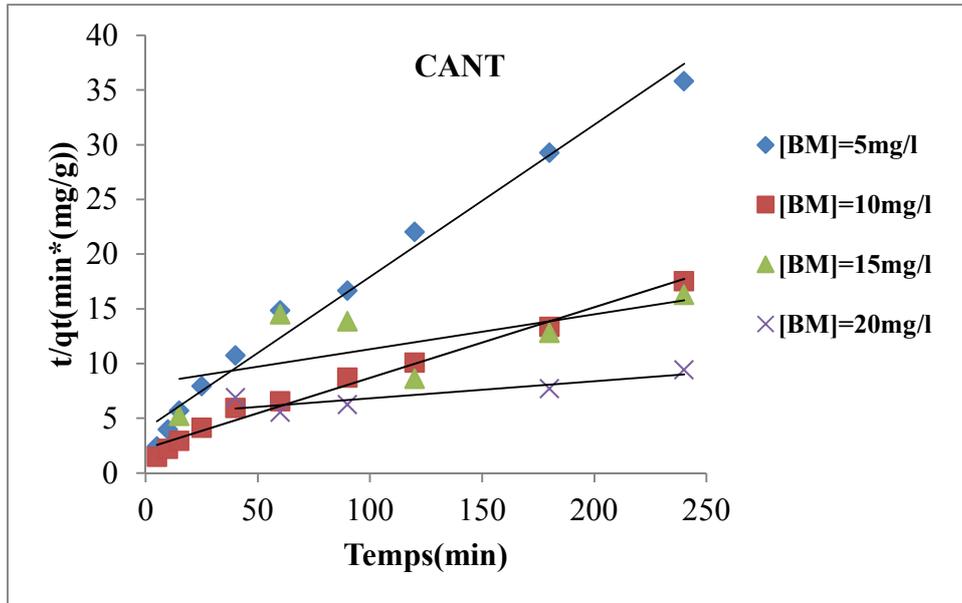


Figure III.23 : Cinétique d'adsorption du deuxième ordre CANT

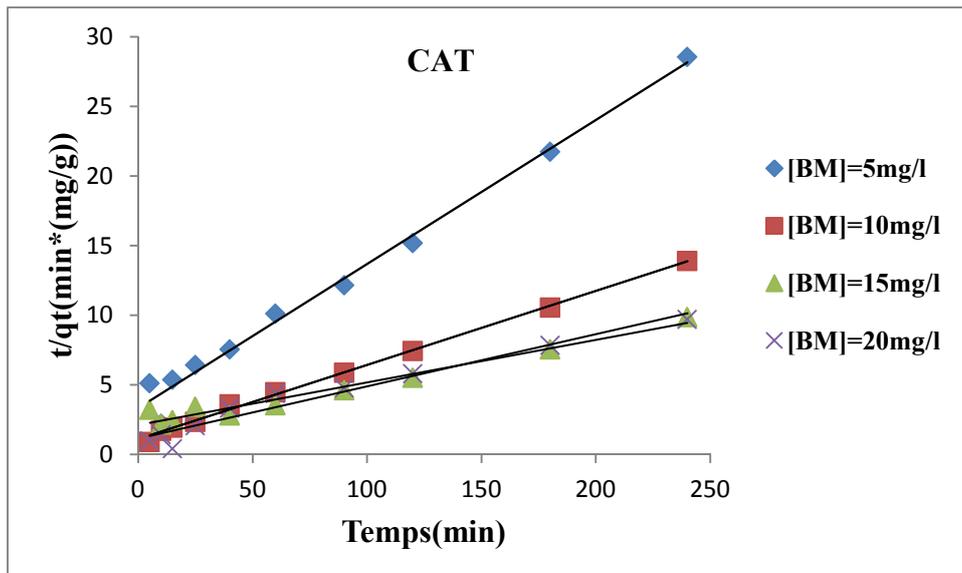


Figure III.24 : Cinétique d'adsorption du deuxième ordre de CAT

Résultats et interprétations

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites sont rassemblés dans les tableaux (III.4, III.5) Ces tableaux indiquent que les valeurs de coefficient de corrélation (R^2) du modèle de premier ordre sont plus grand que ceux du modèle de seconde ordre. On peut conclure que le modèle de premier ordre donne une meilleure description de la cinétique de phénomène d'adsorption par rapport au modèle de second ordre. Le même résultat à été trouvé dans le cas de l'adsorption de BM sur la coque d'arachide par RENMIN et all [36]. On remarque que pour de plus grandes concentrations on obtient de faibles coefficients de corrélations R^2 au modèle de deuxième ordre.

Tableau III.4 : Constantes de vitesse obtenues pour le système BM /CANT

C_0 (mg/L)	q_{eexp}	Cinétique de 1 ^{er} ordre			Cinétique de 2 ^{ème} ordre		
		K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_{eth}	K_2 (g*mg ⁻¹ *min ⁻¹)	R^2	q_{eth}
05	6,70	0,012	0,968	5,15	0,004	0,982	7,19
10	13,69	0,019	0,948	13,47	0,001	0,983	15,62
15	14,73	0,018	0,801	19,29	0,0001	0,395	32,25
20	25,90	0,014	0,965	31,75	$4*10^{-5}$	0,787	66,66

Tableau III.5 : Constantes de vitesse obtenues pour le système BM/CAT

C_0 (mg/L)	q_{eexp}	Cinétique de 1 ^{er} ordre			Cinétique de 2 ^{ème} ordre		
		K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_{eth}	K_2 (g*mg ⁻¹ *min ⁻¹)	R^2	q_{eth}
05	8,40	0,022	0,998	7,98	0,003	0,993	9,52
10	17,26	0,020	0,990	14,51	0,002	0,998	18,86
15	24,32	0,020	0,990	25,58	0,0004	0,963	33,33
20	24,72	0,012	0,942	18,74	0,001	0,972	27,02

III.7.3 Modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris

L'application de l'équation (Eq.12) établie par Weber et Morris aux résultats expérimentaux, conduit aux valeurs de la constante de vitesse de diffusion K_d qui est la pente de la droite représentative des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$ tableau (III.6).

Résultats et interprétations

Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales sont représentés sur les figures (III.25, III.26).

Ce modèle est généralement utilisé pour vérifier si la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante dans la cinétique d'adsorption d'un adsorbat sur un adsorbant. Il paraît évident d'après les courbes obtenues pour les différentes concentrations initiales en BM et pour les différents biosorbants Figure (III. 25 et III. 26) que le processus d'adsorption se déroule en deux étapes. La première étape correspondant au premier segment de droite de constante de vitesse K_{d1} Tableau (III.6 et III.7) qui indique le transport des particules de BM dans les macropores et les mésopores de la surface du biosorbant. Cette étape de constante de vitesse élevée n'est donc pas l'étape limitante. D'autre part, La déviation de cette droite par rapport à l'origine est due à la modification de la vitesse de transfert de masse des particules de colorant entre le début et la fin de l'adsorption. Le second segment de droite de constante de vitesse K_{d2} Tableau (III.6 et III.7) correspond à l'établissement d'un équilibre [18].

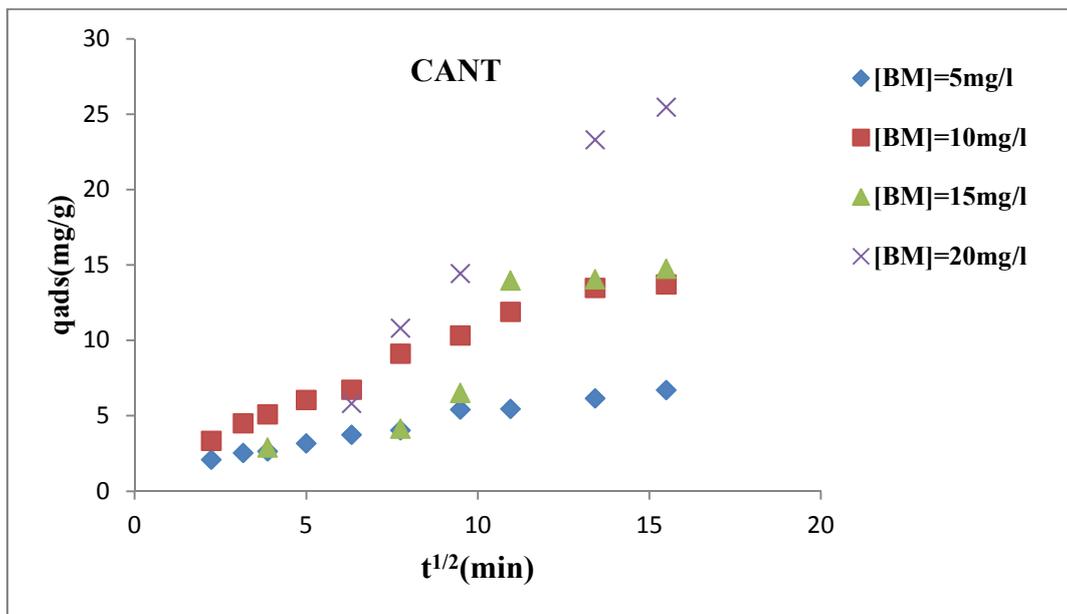


Figure III.25 : Cinétique d'adsorption de BM sur CANT modèle de diffusion intraparticulaire.

Résultats et interprétations

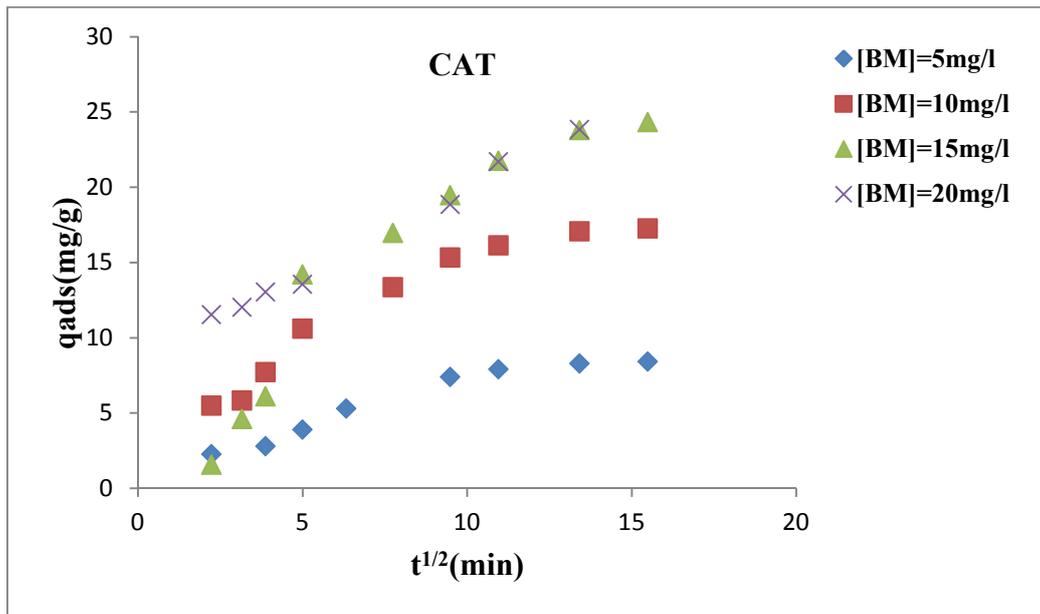


Figure III.26 : Cinétique d'adsorption de BM sur CAT modèle de diffusion intra-particulaire.

Tableau III.6 : Valeurs des coefficients de corrélation R^2 , les constantes c et constantes de vitesse K_{d1} et K_{d2} .

CANT						
C_0 (mg/l)	K_{d1} (mg/gm ^{0,5})	C_1' (mg/g)	R_1^2	K_{d2} (mg/gm ^{0,5})	C_2' (mg/g)	R_2^2
5	0,365	1,297	0,987	0,228	3,102	0,960
10	0,966	1,228	0,990	0,110	11,97	1
15	0,737	-	0,875	0,170	11,97	0,808
20	1,468	-	0,657	1,037	9,404	1

Résultats et interprétations

Tableau III.7 : Valeurs des coefficients de corrélation R^2 , les constantes ϵ et constantes de vitesse K_{d1} et K_{d2} .

CAT						
C_0 (mg/l)	K_{d1} (mg/gm ^{0,5})	C_1' (mg/g)	R_1^2	K_{d2} (mg/gm ^{0,5})	C_2' (mg/g)	R_2^2
5	0,748	0,291	0,928	0,161	6,003	0,909
10	1,537	1,824	0,952	0,324	12,44	0,931
15	2,927	-	0,893	0,254	20,37	1
20	1,030	8,895	0,987	0,853	12,35	0,999

Conclusion général

Cette étude a été réalisée au laboratoire de génie de l'environnement (L.G.E) à l'université Abderrahmane Mira de Bejaia.

Les objectifs visés dans notre travail sont :

- La valorisation de la coque d'arachide en biosorbant;
- L'élimination de colorants synthétiques par adsorption sur le biosorbant.

Avant d'étudier l'influence de différents paramètres sur la biosorption de bleu de méthylène nous avons établi la caractérisation physico-chimique et structurale de notre biosorbant traité et non traité

Les résultats de la caractérisation physico-chimique ont montré :

- ce qui est pour la caractérisation structurale ; nous avons obtenu d'après le spectre les groupements fonctionnels carboxyle, hydroxyle et phosphorique constituant notre biosorbant et qui sont responsables de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- la nature amorphe de notre biosorbant, en utilisant l'analyse structurale par DRX ;
- L'hétérogénéité de la surface du biosorbant, à partir de l'analyse morphologique MEB.

Les essais réalisés dans un réacteur batch, ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres sur la capacité d'adsorption de BM en solution aqueuse par le biosorbant traité et non traité. Les résultats obtenus ont montré que les conditions optimales conduisant à une meilleure capacité d'adsorption de BM sont :

- concentration initiale en BM : 20 mg/l ;
- température : 35 °C ;
- pH de la solution : 5 ;
- vitesse d'agitation du mélange réactionnel : 200 tr/min ;
- durée de contact adsorbat-adsorbant : 60 minutes.

Les mesures des concentrations à l'équilibre pour différentes concentrations initiales en BM ont permis de tracer les isothermes d'adsorption. Ces derniers sont de type Langmuir.

Conclusion général

L'application des modèles cinétiques ont montrés que le processus d'adsorption de BM sur la CANT et la CAT suit une cinétique de première ordre, et que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante.

Nous avons constaté à la fin que la capacité d'adsorption de la coque d'arachide traitée avec NaOH est légèrement plus grande que celles de non traitée.

En guise de perspectives, il serait intéressant :

- d'étudier l'influence d'autres paramètres tel que la vitesse d'agitation;
- d'effectuer une caractérisation complète du biosorbant à savoir la distribution des pores de biosorbant;
- de réaliser une étude thermodynamique pour vérifier l'endothermicité de la réaction;
- d'effectuer la régénération de la coque d'arachide.

Références bibliographiques

- [1] Nouredine BARKA, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté », Thèse doctorat, université ibn zohr faculté des sciences, (2008) P : 4-16.
- [2] Oubagha Noura, « décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique », mémoire magistère, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2011) P : 15-32.
- [3] Lamri NAIDJA, « élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », Thèse doctorat, université Mentouri de Constantine, (2010) P : 8-13.
- [4] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).
- [5] A. Barrios-Martinez, E.Barbot, B.Marrot, P.Moulin, N.Roche, Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. Journal of Membrane Science, 281 (2006) P: 288-296.
- [6] Sudarath VERA VONG, « Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption de colorant par les fibres cellulosiques papetières : cas particulier de bleu méthylène », Thèse doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, (2008) P : 25-26.
- [7] Jean-Marc Berland et Catherine Juery, « Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau », Documentation Technique (FNDAE), N°14, Décembre (2002).
- [8] Colin Lafleur, Julien Fortier, Lynda Kharoune, Mourad Kharoune, « Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc), Février (2008).
- [9] Crini G., Badot P. M., « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ». Revue P: 15-62 (2007).
- [10] Ozcan A., Şahin Y., Koparal A.S., Oturan M.A., "Degradation of picloram by the electro-Fenton process". J. Hazard. Mater. 153 (1-2), (2008), P 718-727.
- [11] L.M. SUN et al., « Adsorption - Aspects théoriques ». Technique de l'ingénieur, (2003) P: 3.

Références bibliographiques

- [12] Degremonts Memoto « Technique de l'eau Lavoisier et documentation » (1989).
- [13] H. Y. Erbil, « Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces », Blackwell Publishing (2006), P: 294-295.
- [14] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, (1999), P: 18-21.
- [15] C.H. Gilles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretica, J. Colloid Interface Science 47 (1974) P: 755.
- [16] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenol compounds by activated carbon: a critical review, Chemosphere 58 (2005) P: 1049-1070.
- [17] C.Cavalier, M .Barczak, « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review », Chemosphere 58, (2005), P: 1049-1070.
- [18] R. FOURA « Elimination des polluants organiques par différentes zéolithes », mémoire de magistère, université de Bejaïa (2010), P: 14-15.
- [19] P. Balaz, A. Aláčová, J. Briančin, « Sensivity of Freundlich equation constant $1/n$ for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation », Chemical Engineering Journal, 114 (2005) P:115-121.
- [20] S.R.Shukia, R.S Pai, « Comparison of Pb (II) uptake by coir and dye located coir fibers in a fixed column », journal of hazardous materials B125 (2005), P: 147-153.
- [21] T. Deschamps, M. Benzazoua, B. Bussiere, T. Belem, M. Mbonimpa, « Mécanismes de stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels ». Vertigo-la revue en sciences de l'environnement, vol 7 no 2, université du Québec, septembre (2006).
- [22] Elmyre CLER VIL, «Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux ». Mémoire d'ingénieur, université de Quisqueya, (2007), P: 58

Références bibliographiques

- [23] J. OSNICK, « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués ». Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2009), P : 75.
- [24] Ayhan Demirbas, « Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials », A review, *Journal of Hazardous Materials* 157, (2008), P: 220–229.
- [25] D. Timothy Burchell et al., « Carbons materials for advanced technologies ». First edition Timothy burchell, (1999).
- [26] K.C. Kang, S. S. Kim, J. W. Choi, S. H. Kwon, Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid and basepretreated granular activated carbon and activated fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (2007) P: 131-135.
- [27] A. Swiatkowski, M. Pakula, S. Biniak, M. Walczyk, Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions. *Carbon* 42 (2004) P: 3057-3069.
- [28] M.V .L, Ramon, F. Stoeckli, C. M. Castilla, F. C. Marin, on the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 37(1999) P: 1215-1221.
- [29] M. Krouit, « Vers de nouveaux films de photo bactéricides élaboré à partir de cellulose et de porphyrines ». Thèse de doctorat, Université de limoges, (2006).
- [30] BOUDRAHEM Farouk, « Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale ». THESE doctorat, Université de BEJAIA, (2012), P : 24-25.
- [31] KHALFAOUI AMEL Épouse DERBAL « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane », Thèse, université mentouri de Constantine (2012), P : 31-50.
- [32] HAN et all., Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk. *Journal of Environmental Sciences* 20 (2008) P: 1035–104.

Références bibliographiques

- [33] Y. FENG et al., Basic dye adsorption onto an agro-based waste material - Sesame hull (*Sesamum indicum* L.) *Bioresource Technology* 102 (2011) P: 10280-10285.
- [34] T. AKAR et al., An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) P: 1217-1225.
- [35] M. HACHI et al., Adsorption du bleu de méthylène sur *Pleurotus mutilus* et *Agaricus bisporus* en système batch
- [36] Renmin et al., Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull *Journal of Hazardous Materials* B121 (2005) P: 247-250.
- [37] T. C. Zerarka. *Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques*. Ed. OPU. Alger, 1994.
- [38] R. Hanet et al., Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chem. Eng. J.* 145 (2009) P: 496-504.
- [39] Erol Alver et al., Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical Engineering Journal* 200–202 (2012) P: 59-67.
- [40] O. Hamdaoui, Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns. *J. Hazard. Mater* 138 (2006) P: 293–303.
- [41] D. Ozer et al. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) P: 171-179.
- [42] C.A.P. Almeida et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) P: 46-53.

Résumé :

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie de l'environnement du département de génie des procédés de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia. Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant basique (bleu de méthylène) par adsorption sur la coque d'arachide. Les principaux objectifs visés par ce travail sont :

- Valoriser un sous-produit pour la dépollution des eaux chargés en colorants ;
- Etudier l'influence des paramètres opératoires (la quantité du biosorbant, la température, pH et la concentration) ;
- modéliser la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la coque d'arachide en utilisant les modèles pseudo-premiers ordres, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

Mots clefs :

Adsorption, Bleu de méthylène, Colorant basique, Coque d'arachide.