



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Saad Dahlab de Blida
Faculté de Technologie
Département de Chimie Industrielle



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'Obtention du Diplôme du Master
en Génie des procédés
Option : Procédées de Traitement des Effluents et
Protection de l'Environnement

THEME

Etude des performances de l'adsorption des colorants
organiques sur l'écorce de Schinus molle,
Melia azedarach & Casuarina

Réalisé par :

M^{elle} DJERBOUA Nassima

Promotion 2012-2013

Dédicace

A ma mère et mon père

A mes frères et sœurs

A tous mes amis

A tous mes collègues

A tous ceux qui me sont chers

Remerciement

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Tous mes remerciements vont d'abord à Mr le docteur B. CHEKNANE, pour avoir accepté de diriger ce travail, qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance, pour tous ses efforts, son savoir, ses critiques constructives, et sa confiance.

Ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent à ma co-promotrice Dr F.ZERMAN, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, ainsi que pour ses nombreux et précieux conseils.

Je remercie également les membres de jury ; président et examinateurs qui ont bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

Je remercie tout particulièrement Dr. BOUZID pour son aide, son accueil et sa serviabilité. Professionnellement, j'ai beaucoup appris avec lui tout au long de ces deux années d'études, où à maintes reprises son expérience et ses conseils m'ont été d'une grande utilité et d'un apport inestimable pour ma formation du Master.

J'adresse mes remerciements aussi à tout le personnel de Département de Chimie Industrielle ; mes enseignants, les ingénieurs et Les techniciens. Avec une mention spéciale pour mètre de conférence BOUGHEDAOU, professeur NACEUR et AOUABED.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail, en particulier M^{me} ALIOUI, Melle ADI Soumya et Melle CHABANE.

A tous ceux qui ont contribué à mon éducation

Ma promotion 2012/2013 sans exception

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو تقييم القدرة الامتزازية لدى ثلاث أنواع من قشرة الأشجار (شينوس موال ميليا ازيداريش و كازورينا) على ثلاث أصبغة (اخضر ملكيت ,رودامين ب و مثيل برتقالي). دراسات امتزاز هذه الملوثات أجريت عن طريق دراسة تأثير العوامل المختلفة كطبيعة الممتز, طبيعة الصبغة و الأس الهيدروجيني بواسطة نظام الدفعة الواحد. نتائج دراسة حركية الامتزاز أثبتت أن الملون الأخضر له قدرة امتزاز أكبر 90% مقارنة بالعنصرين الآخرين كما أظهرت أن الوسط الحمضي هو الملائم لامتزاز أفضل للصبغة المستعملة (رودامين ب و مثيل برتقالي)

الجزء الثاني يتضمن تعديل أفضل ممتز (الذي أعطى أحسن النتائج في الجزء الأول) عن طريق معالجته بحمض النتريك و فورمالدهيد. أثبتت نتائج الدراسة إن قدرت امتزاز مثيل برتقالي بواسطة الممتز المعدل أفضل من الممتز الطبيعي

ولقد تبين ان نموذج فرنديش الأكثر ملائمة مع النتائج التجريبية.

كلمات مفتاحيه : قشرة الأشجار, أصبغة, الامتزاز, نموذج.

Abstract

The principal objective of this study consists in evaluating the adsorption capacities of three types of barks (Schinus molle, Melia azedarach and Casuarina) in the elimination of three dyes (cation: the Green malachite, anion: the methyl orange and zwitterionic: Rhodamine B). Studies of adsorption (kinetic and isothermal) of these pollutants were carried out while examining; effects of different the variables namely time of contact, the nature of the adsorbent, the nature of the adsorbate and the pH medium in system batch. The results of the kinetics of adsorption reveal that the molecules of VM (99%) are adsorbed better than the molecules of RhB and MO to the pH of the medium. The acids pH (PH3) proved to be most favorable to the adsorption of the two dyes (RhB and MO).

A second part relating to the modification (acidification by HNO_3 and formaldehyde) of the best adsorbent (ESP) and its efficiency towards micropolluants (RhB and MO). The isotherms of adsorption of both micropolluants show that the quantities adsorbed of MO on the modified adsorbent are higher than those obtained on the rough adsorbent. The modeling of the isotherms of adsorption enabled us to note that the model of Freundlich appears the most representative for the two adsorbates used for the four adsorbents.

key words : bark, adsorption, dyes, modeling.

Résumé

Le but principal de cette étude consiste à évaluer les capacités adsorptionnelles de trois types d'écorces (schinus molle, Melia azédarech et Casuarina) dans l'élimination de trois colorants (cationique : le Vert malachite, anionique : le méthylorange et zwitterionique : le Rhodamine B). Des études d'adsorption (cinétique et isotherme) de ces polluants ont été réalisées en examinant ; les effets des différents variables à savoir le temps de contact, la nature de l'adsorbant, la nature de l'adsorbat et le pH milieu en système batch. Les résultats de la cinétique d'adsorption révèlent que les molécules de VM (99%) sont mieux adsorbées que les molécules de RhB et de MO au pH du milieu. Les pH acides (pH3) se sont avéré les plus favorables à l'adsorption des deux colorants (RhB et MO).

Une deuxième partie relative à la modification (acidification par HNO_3 et formaldéhyde) de meilleur adsorbant (ESP) et son efficacité vis-à-vis deux micropolluants (RhB et MO). Les isothermes d'adsorption des deux micropolluants montrent que les quantités adsorbées de MO sur l'adsorbant modifié sont supérieures que celles obtenues sur l'adsorbant brut. La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permis de constater que le modèle de Freundlich paraît le plus représentatif pour les deux adsorbats utilisés sur les quatre adsorbants.

Mots clés : écorce, adsorption, colorants, modélisation.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : GENERALITES SUR L'ECORCE D'ARBRES

I.1- Structure.....	3
I.1.1 - Aspects morphologiques.....	3
I.1.2- Approche macroscopique.....	3
I.1.3 -Approche microscopique.....	4
I.2-Chimie générale des écorces.....	4
I.3-Constituants chimiques d'écorce.....	5
I.4- Principales utilisations de l'écorce.....	8
I.5- l'utilisation des écorces dans l'adsorption.....	9
I.5.1-Adsorption des colorants.....	9
I.5.2-Adsorption des polluants inorganiques (métaux).....	11

Chapitre II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II.1-Définition.....	13
II.2-La chimisorption.....	13
II.3-La physisorption.....	13
II.4- Facteurs influençant l'équilibre l'adsorption.....	14
II.4.1- Nature de l'adsorbant.....	14
II.4.2-Nature de l'adsorbat.....	14
II.4.3-Caractéristiques du milieu.....	15
II.5-Cinétique d'adsorption.....	15

II.6-Classification des isothermes d'adsorption.....	16
II.7- Modélisation des isothermes d'adsorption.....	18
II.7.1- Modèle de Freundlich.....	18
II.7.2 Modèle de Langmuir.....	19

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III : MATERIELS ET METHODES

III.1-Origine de l'arbre.....	20
III.2-Adsorbants utilisés.....	22
III.2.1-Préparation de l'écorce.....	22
III.2.2-Acidification de l'adsorbant sélectionné (ESP).....	23
III.2.3-Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc}).....	23
III.3-Adsorbats utilisés.....	24
III.3.1-Choix du polluant organique.....	24
III.3.2-Caractéristiques des adsorbats étudiés.....	24
III.4-Etude de l'adsorption.....	26
III.4.1-Cinétique d'adsorption.....	28
III.4.2- Influence du pH.....	28
III.4.3-Isothermes d'adsorption.....	28
III.4.4- Modélisation des isothermes d'adsorption.....	28

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1-Caractérisation de l'adsorbant.....	29
IV.1.1-Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc}).....	29
IV.2- Etudes sur les adsorbants bruts.....	32

IV.2.1- Effet de temps du contact.....	32
IV.2.2-Effet de la nature de l'adsorbant.....	35
IV.2.3- Effet de la nature de l'adsorbat.....	35
IV.2.4-Effet de pH.....	36
IV.3-Isothermes d'adsorption.....	38
IV.4- Etude sur l'adsorbant acidifié.....	40
IV.4.1- Effet de temps du contact.....	40
IV.4.2-Effet de pH.....	41
IV.5-Isothermes d'adsorption.....	42
IV.6.1-Modélisation des isothermes.....	44
CONCLUSION GENERALE.....	46
REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES	

Conclusion générale

Le présent travail contribue considérablement en abordant l'étude de l'adsorption de certains polluants organiques (colorants de l'industrie de textile) sur trois types d'écorces d'arbres (ESP, EMP et ECP). Au cours de cette étude, les différents adsorbants ont été caractérisés par le point de charge nulle.

A travers les différents résultats obtenus nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

- La modification d'ESP a un effet notable sur la valeur de pH_{pzc} qui diminue de 6,87 à 4,90.
- L'étude cinétique de l'adsorption de chaque adsorbat (VM, RhB et MO) montre que le temps de pseudo-équilibre est de l'ordre de 6 heures pour tous les adsorbants étudiés. Globalement, les résultats de l'adsorption de VM sur les trois adsorbants (ESP 99%, EMP et ECP 98%) ont montré que ces derniers sont des matériaux de choix pour les applications de la sorption de VM.
- L'étude de l'effet du pH a montré que le taux d'élimination de RhB et MO a atteint leur maximum à pH acide ($pH=3$), et ce pour l'écorce bruts et acidifié.
- L'étude comparative entre l'adsorbant brut et modifié par acidification révèle que le meilleur rendement d'élimination de RhB est obtenu sur l'ESP (39,42mg/g) par contre le méthyle orange présente un bon rendement avec l'ESPA (29,76mg/g).
- Les isothermes d'adsorption relatives à chaque micropolluant montrent clairement que le RhB reste le plus adsorbé sur l'ensemble des matrices adsorbants bruts suivie par le MO. En plus l'adsorbant acidifié présente une très bonne efficacité d'adsorption de MO. La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich paraît le plus représentatif pour l'ensemble des adsorbats utilisés avec des coefficients d'ajustement ($R^2 \geq 0,80$).

A la fin de cette conclusion, nous proposons de poursuivre cette étude en étudiant :

- ✿ La texture de l'écorce de Schinus molle pour expliquer le mécanisme d'adsorption et les paramètres responsables de la rétention.
- ✿ L'efficacité de ce nouveau matériau pour d'autres polluants comme le phénol et les métaux lourds.
- ✿ La modification par d'autres types des traitements.

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

ESP : l'écorce de Schinus molle en poudre

ESPA : l'écorce de Schinus molle en poudre acidifiée

EMP : l'écorce de Melia azedarach en poudre

ECP : l'écorce de Casuarina s.p en poudre

MO : Méthyl orange

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

pH : Potentiel d'Hydrogène

pKa : Constante d'acidité

R² : Coefficient de corrélation

RhB : Rhodamine B

VM : Vert malachite

UV : Ultra-Violet

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Schéma de coupe transversale de tronc : structure de l'écorce.....	4
Figure I-2 : Représentation schématisée d'une unité de glucose.....	6
Figure I-3 : Formules chimiques des principaux polysaccharides des hémicelluloses.....	6
Figure I-4 : Unités de bases de la lignine : p-coumaryl alcool (I), coniferyl alcool (II) et sinapylalcool(III).....	7
Figure I-5 : Structure des tannins condensés [20].....	8
Figure II-1 : schéma présentatif du phénomène d'adsorption	16
Figure II-2 : Classes des isothermes d' après Gilles et al.....	18
Figure III-1 : Schinus molle.....	20
Figure III-2 : Melia azedarach.....	21
Figure III-3 : Casuarina.....	21
Figure III-4 :Ecorce brute de Casuarina s.p.....	22
Figure III-5 :Ecorce brute de Melia azedarach.....	22
Figure III-6 :Ecorce brute de Schinus molle.....	22
Figure III-7 : structure du RhB utilisé.....	24
Figure III-8 : Structure du VM utilisé.....	25
Figure III-9 : Structure du MO utilisé.....	25
Figure IV.1 : courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'ESP.....	29
Figure IV-2 : courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'EMP.....	30
Figure IV-3 : Courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée	

en fonction du pH pour l'ECP.....	30
Figure IV-4 : courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée	
en fonction du pH pour l'ESPA.....	31
Figure IV-5 : Courbes montrant l'évolution des quantités adsorbées	
en fonction du temps de contact des trois adsorbats utilisés sur ESP.....	33
Figure IV-6 : Courbes montrant l'évolution des quantités adsorbées	
en fonction du temps de contact des trois adsorbats utilisés sur ECP.....	33
Figure IV-7 : Courbes montrant l'évolution des quantités adsorbées	
en fonction du temps de contact des trois adsorbats utilisés sur EMP.....	34
Figure IV-8 : évolution de la quantité adsorbée des trois colorants	
en fonction des trois adsorbants (pH du milieu, $C_0=50\text{mg/l}$).....	35
Figure IV-9 : évolution de la quantité adsorbée (mg/g) sur les trois	
adsorbants en fonction des trois adsorbats (pH du milieu, $C_0 = 50\text{mg/l}$).....	35
Figure IV-10 : Effet de pH sur l'adsorption de RhB par les trois adsorbants.....	36
Figure IV-11 : Effet de pH sur l'adsorption de MO sur les trois adsorbants.....	37
Figure IV-12 : Isothermes d'adsorption du RhB sur les ESP, EMP et ECP.....	38
Figure IV-13 : Isothermes d'adsorption du MO sur les ESP, EMP et ECP.....	39
Figure IV-14 : Cinétique de RHB sur schinus molle brute et acidifiée.....	40
Figure IV-15 : Cinétique de MO sur schinus molle brute et acidifiée.....	40
Figure IV-16 : Effet de pH sur l'adsorption de RHB sur ESP brute et acidifié.....	41
Figure IV-17 : Effet de pH sur l'adsorption de MO par ESP brute et acidifiée.....	41
Figure IV-18 : Isothermes d'adsorption du RhB sur ESP et ESPA.....	42
Figure IV-19 : Isothermes d'adsorption du MO sur ESP et ESPA.....	42

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Principales utilisations autres qu'énergétiques de l'écorce	9
Tableau I-2 : Études portant sur l'adsorption des métaux sur des écorces de bois.....	11
Tableau III-1: Les différentes propriétés physico-chimiques des Adsorbats utilisés.....	26
Tableau III-2: Constantes d'absorptivité (ϵ) des trois colorants utilisés.....	26
Tableau IV-1 : Valeurs de pH_{pzc} des adsorbants.....	32
Tableau IV-2 : Modèles de Langmuir et Freundlich.....	43
Tableau IV-3: Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour le RhB.....	44
Tableau IV-4 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour le MO.....	44

Chapitre III:
Matériels
et
Méthodes

Chapitre IV:
Résultats
et
Discussions

Chapitre I :

Généralités sur l'écorce

d'arbres

Introduction

Références

Bibliographies

Chapitre I : *Généralités sur* *l'adsorption*

Introduction générale

La protection et la préservation de l'environnement est devenue à l'heure actuelle l'une des préoccupations majeures des instances internationales telles que l'OMS. Aujourd'hui, la pollution de l'eau, de l'air, des sols, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, métaux lourds, colorants) ou agricole (pesticides, engrais..., etc.) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier, les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux des rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement[2].

Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés entre autres la coagulation-floculation, l'adsorption sur charbon actif et tout dernièrement l'électrocoagulation se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (déchets agricoles, sciures de bois, écorces,...) en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts[3].

L'utilisation de l'écorce a été étudiée avec succès à plusieurs reprises. Dans cet optique, plusieurs travaux ont été réalisés pour l'élimination des différents polluants de nature organique et/ou inorganique en utilisant l'écorce de Pin, Eucalyptus, Neem, Mangue, Teck et haricot de sauterelle [4-15].

L'objectif du présent travail est la valorisation des écorces d'arbres dans le domaine de traitement des eaux usées issues de l'industrie de textile par adsorption.

De façon générale, le plan de ce mémoire s'articulera de la manière suivante :

Les chapitres I et II sont consacrées à une synthèse bibliographique comportant des généralités sur les écorces et l'adsorption.

Le chapitre III présente le protocole de préparation, caractérisation et traitement chimique des adsorbants utilisés. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation de la procédure expérimentale utilisée pour l'étude de l'adsorption de vert malachite, de rhodamine B et de méthylorange en mode batch sur les types des écorces utilisés de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Le chapitre IV est consacré à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus relatifs à l'application de ces nouveaux supports dans les tests d'adsorption des trois colorants.

Enfin, nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

I.1- Structure.**I.1.1 - Aspects morphologiques.**

L'écorce représente la partie superficielle des troncs, des branches et des racines. Elle est constituée d'un ensemble tissulaire complexe, hétérogène et hautement spécialisé. Elle est assimilée principalement à une barrière physico-chimique. L'écorce assure la défense primaire de l'arbre contre les agressions par les insectes phytopathogènes, les animaux et les autres êtres vivants (plantes parasites, champignons et bactéries) et protège également le cambium, zone de croissance, des pertes d'eau et des dommages causés par les facteurs climatiques. A côté de ses fonctions protectrices, elle intervient dans le transport des substances nutritives et constitue le siège du dépôt des substances nocives au métabolisme de l'arbre. Cristaux, tannins, mucosités et résines sont accumulés dans des zones de l'écorce. Ces différentes fonctions protectrices et physiologiques conditionnent la vie de l'arbre. Soumise constamment à la croissance en circonférence de l'arbre et afin de maintenir toutes ses propriétés, l'écorce a développé un réseau structural et une composition chimique complexes[16].

I.1.2- Approche macroscopique.

Les écorces issues des déchets de scierie proviennent de l'écorce située autour des troncs constitués du duramen (ou bois de cœur) formé de cellules mortes et de l'aubier formé de cellules vivantes, correspondant aux zones d'accroissement les plus récentes. Le bois, ou xylème secondaire, est un tissu issu du fonctionnement vers l'intérieur de l'assise cambiale, située sous l'écorce. Dans les régions tempérées, le cambium ne fonctionne que pendant la saison de végétation au printemps et en été. Il produit chaque année une couche de bois, appelée cerne annuel, dans laquelle le bois formé au printemps (bois initial) et le bois formé en été (bois final) sont différenciables. Typiquement, l'écorce comprend l'ensemble des tissus produits par l'assise cambiale vers l'extérieur plus l'écorce externe. La structure générale de l'écorce d'un arbre mature, présentée en Figure [I-1] permet de différencier les différents tissus. Elle est composée d'une écorce interne (ou liber ou phloème secondaire) et d'une écorce externe (ou périderme ou suber) pouvant donner naissance au rhytidome (ou phloème âgé) [16].

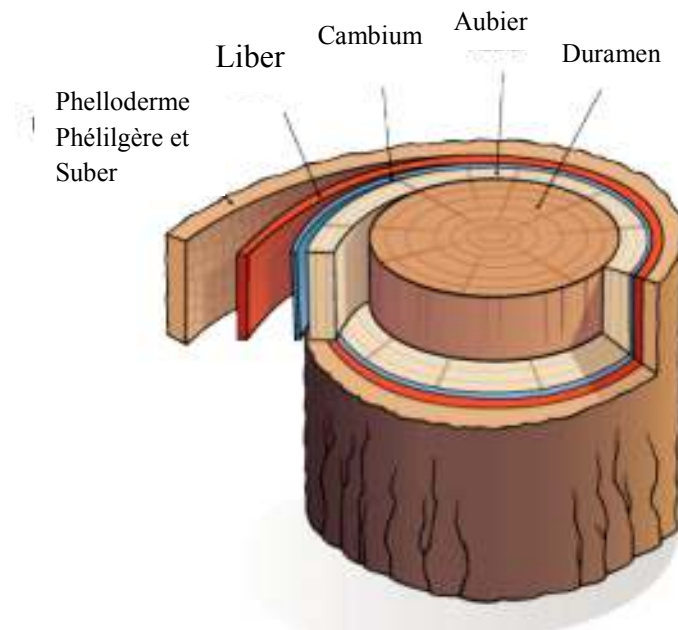


Figure I-1 : Schéma de coupe transversale de tronc : structure de l'écorce [17]

1.1.3 -Approche microscopique.

La formation du bois, tout comme celle de l'écorce, se produit au niveau du cambium : les tissus végétaux sont formés à partir de tissus spécialisés dans la division cellulaire, les méristèmes. On distingue les méristèmes primaires situés à l'extrémité des racines et dans les bourgeons qui assurent la croissance des plantes en hauteur et les méristèmes secondaires qui apparaissent dans le végétal au cours du développement post-embryonnaire et se présentent sous forme de couches continues de cellules, appelées assises. Ils assurent la croissance en diamètre en produisant des cellules alignées dans le prolongement de la cellule méristématique qui leur a donné naissance[16].

I.2-Chimie générale des écorces

Les écorces sont, en général, constituées d'une fine couche intérieure (phloem) et d'une couche externe (rytidom) séparées par une couche intermédiaire (periderm). L'épaisseur de l'écorce varie en fonction de l'espèce de l'arbre et de son âge. Les parois cellulaires qui constituent le phloem sont principalement riches en amidon, en acides gras et en tanins. Les résines circulent quant à elles, à l'intérieur de minuscules canaux. Le periderm est composé de trois couches dont l'épaisseur varie avec l'espèce.

La liste des composés rencontrés dans l'écorce est très longue ; on peut cependant citer les principales familles de composés qui sont : les hydrates de carbone (cellulose,

hemicellulose), les pectines, les lignines, la subérine, les terpènes (flavonoïdes, salicines, tanins, stilbènes et autres), et des poly-flavonoïdes.

La composition des lignines des écorces de conifères reste mal connu à cause de la difficulté qu'il existe à isoler celles-ci sans contamination par des impuretés phénoliques. Cependant quelques études suggèrent des structures particulières et indiquent que les lignines de l'écorce sont bien différentes des lignines du bois ; elles contiennent notamment plus d'acides dicarboxyliques et moins d'acide 3-4-diméthoxybenzoïque, éther diaril et dimères biphenyl.

D'autre part, des acides dicarboxyliques ainsi que des acides gras libres (acide béenique, acide lignocérique, et phérulique) ont été identifiés comme constituants des cires d'écorce, ainsi que de petites quantités d'acides gras insaturés et des résines acides.

La subérine de l'écorce serait un complexe formé principalement par des hydroxyacides gras. Des acides phénoliques sont également présents dans cette composition. Certains hydroxyacides gras seraient unis entre eux par une liaison ester.

D'après ce qu'on connaît sur la chimie de l'écorce, on peut considérer que l'écorce pourrait être utilisée comme matrice « échangeur d'ions ». Le contenu important de groupes fonctionnels, principalement la présence de groupes hydroxyles, carboxyliques et phénoliques, rend l'écorce intéressante pour des fixations ioniques [18].

I.3-Constituants chimiques d'écorce :

Les principaux composants chimiques du bois sont la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et les tanins.

❖ Cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire dont la macromolécule est constituée d'une seule chaîne composée d'unités de β -D-glucose. La structure d'une unité de glucose est donnée à la figure (I-2) [19].

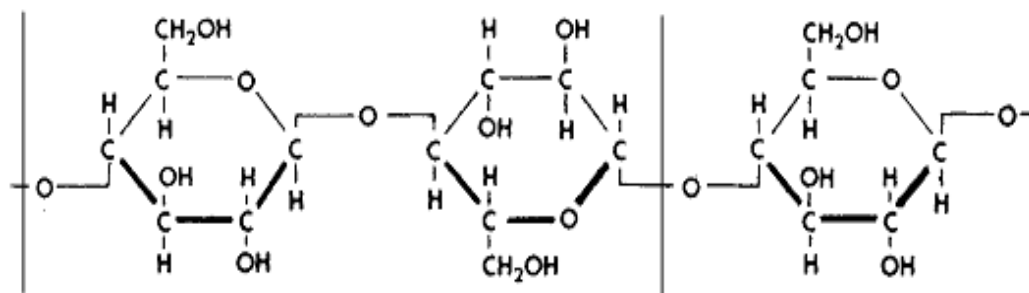


Figure I-2 : Représentation schématique d'une unité de glucose.

❖ Hémicellulose

Les hémicelluloses sont des polymères amorphes ramifiés (la chaîne principale possède des chaînes latérales). Les hémicelluloses sont constituées d'unités de différents résidus de sucre (polysaccharides). La figure [I-3] montre les principaux polysaccharides qui constituent les hémicelluloses. Il a été constaté récemment que l'hémicellulose, associés à la cellulose, peut montrer une certaine cristallinité[19].

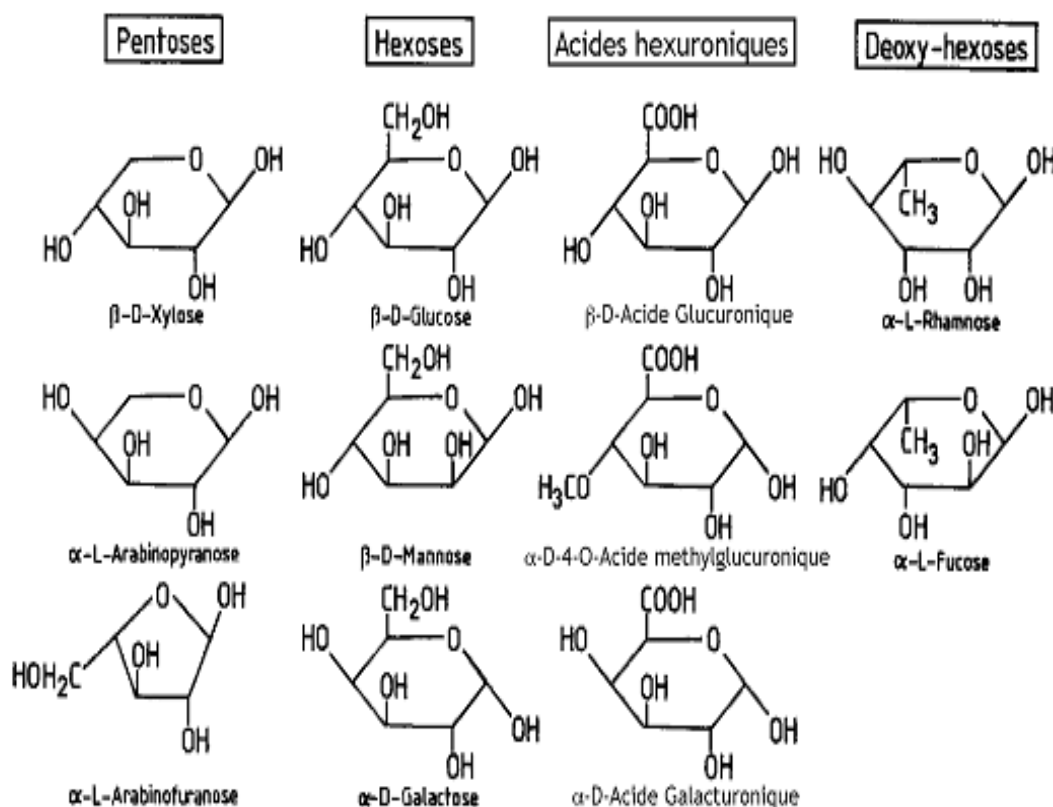


Figure I-3: Formules chimiques des principaux polysaccharides des hémicelluloses.

❖ Lignine

La lignine est la principale composante non hydro-carburée du bois. Elle est chimiquement très différente de la cellulose et de l'hemicellulose. C'est un polymère amorphe, réticulé, tridimensionnel et complexe (le polymère est ramifié et ses chaînes latérales se rejoignent pour former un réseau tridimensionnel). La lignine est essentiellement formée d'unités phénol présentées à la figure [I-4]. La nature aromatique de l'unité phénolique rend la lignine hydrophobe et sa structure tridimensionnelle présente une grande rigidité. Sans lignine, le bois ne pourrait pas avoir un rôle de soutien. Un exemple de la structure complexe de la lignine est présenté à la figure [19].

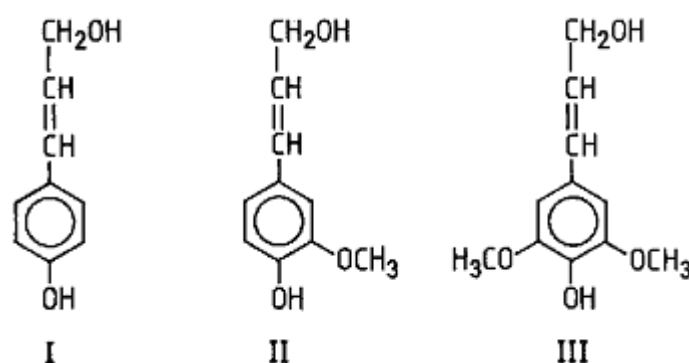


Figure I-4: Unités de bases de la lignine : p-coumaryl alcohol (I), coniferyl alcohol (II) et sinapyl alcohol (III).

❖ Tannins

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcools du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les parties d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits) et comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants[20].

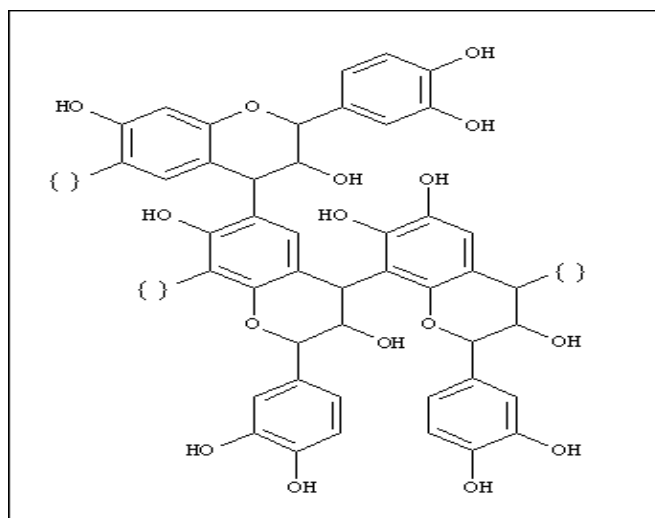


Figure I-4 Structure des tannins condensés [20].

I.4- Principales utilisations de l'écorce

L'écorce est utilisée principalement pour la production d'énergie calorifique (alimentation des chaudières, chauffage des séchoirs à bois et des usines) et électrique (cogénération). Les écorces servent aussi à la fabrication des briquettes. L'utilisation de l'écorce comme combustible a comme inconvénient majeur sa teneur en humidité élevée et variable en fonction des espèces, des saisons et des modes de manutention des billes. Ceci a un effet direct sur la quantité d'énergie produite ainsi que sur le rendement des installations de chauffage.

En agriculture, l'écorce sert à l'amendement et à la fertilisation des sols, comme paillis pour réduire l'apparition de mauvaises herbes, l'évaporation de l'eau et l'érosion du sol de surface.

L'écorce séchée et déchiquetée a un plus grand pouvoir de rétention des liquides et d'absorption des odeurs que le bois, ce qui permet de maintenir les animaux d'élevage plus secs et propres.

L'écorce est aussi utilisée pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. Les produits extractibles présents dans l'écorce sont en général, les mêmes que ceux que l'on trouve dans le bois. Toutefois, ils y sont présents en quantités plus importantes. Les principaux produits d'extraction sont les tannins, utilisés pour le tannage du cuir, les cires, les

huiles essentielles, les résines, les gommes et divers autres composés organiques utilisables dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique.

En plus de la fabrication des bouchons de liège, de nombreuses études sont en cours pour la fabrication de panneaux de particules, panneaux de fibres, plaques isolantes et décoratives, utilisant l'écorce comme substitut des particules de bois. Le Tableau I.1 indique les principales utilisations autres qu'énergétiques de l'écorce [21].

Tableau I-1 : Principales utilisations autres qu'énergétiques de l'écorce

Secteur d'utilisation	Produits
Agriculture	litière pour animaux, engrais, produits de conditionnement des sols
Horticulture	paillis, médium d'empotage
Produits extractibles	tannins, cires, huiles essentielles, résines et adhésifs, gommes, produits pharmaceutiques
Matériaux de construction	Panneaux de particules, panneaux de fibres, planches isolantes, planches décoratives, papiers à toitures
Autres	Bouchons de liège, isolant en vrac, biofiltres, absorbants de produits huileux

I.5- l'utilisation des écorces dans l'adsorption

I.5.1-Adsorption des colorants

A. E. LEITCH et al. [4]; ont étudié l'adsorption de bleu méthylène sur l'écorce de pin. Ce type d'écorce a été soumis à trois différents prétraitements (lavage avec de l'eau chaude, extraction par Soxhlet et traitement en utilisant le formaldéhyde). Les différentes isothermes d'adsorption obtenues ont montré que l'écorce de pin a des capacités d'adsorption

plus importantes (115mg/g) dans l'élimination de bleu méthylène avec nette supériorité pour l'adsorbant qui a subi une extraction par Soxhlet.

Dans un autre laboratoire ; **R. Srivastava et D.C. Rupainwar**. [6]; ont étudié l'effet des différentes conditions opératoires (pH, température, temps de contact et la concentration initiales) sur les performances d'adsorption d'écorce d'Eucalyptus vis-à-vis trois colorants (Vert malachite, Indigo carmin et bleu de méthylène). Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de tous les colorants sur la poudre d'écorce d'Eucalyptus augmente avec l'augmentation du pH et la température. Les différentes isothermes obtenues sont bien représentées par le modèle de Langmuir avec un coefficient d'ajustement ($R^2 \geq 0.94$).

Dans le même ordre d'étude **R Srivastava et D.C. Rupainwar**. [10]; ont fait une étude comparative entre l'écorce de Neem et l'écorce de Mangue pour l'adsorption de Vert malachite. A travers les résultats obtenus, ils ont pu constater que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la température. La modélisation des différentes cinétiques d'adsorption des deux types d'écorces ont montré qu'elles sont bien représentées par le modèle du second ordre avec des ($R^2 \geq 0.89$). Le modèle de Langmuir ajusté de façon convenable, les différentes valeurs expérimentales par rapport au modèle de Freundlich et en générale les deux adsorbants ont presque le même ordre d'efficacité d'élimination de ver malachite.

A travers les différents résultats de caractérisation et d'adsorption de différents colorants de (rouge direct 123 et réactif noir 5) sur différent types d'écorce, plusieurs auteurs (12 et 14) ont pu montrer que ce type du support adsorbant et plus performant en terme d'élimination des colorants issus de l'industrie de textile.

L.S, TAN et al. [13] ; ont étudié l'adsorption de rouge direct 23 sur l'écorce d'apiculata de Rhizophora traité avec du formaldéhyde dans le milieu acide. L'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption à température ambiante (30°C) montre que la modification de l'adsorbant par le l'acidification a un effet notable sur la quantité adsorbé.

P.E. DIM [15]; ont étudié l'adsorption compétitive de deux colorants (Méthyl orange et Méthyl rouge) par trois types d'écorces en poudre (Neem, Mangrove et Locust bean), avec la

caractérisation de ces trois adsorbants (la teneur en humidité, le volume, la densité et les teneurs en cendres). Les différents résultats expérimentaux obtenus montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant et la diminution de la concentration initiale de polluant, les deux colorants ont la même affinité sur les trois adsorbants et le modèle de Langmuir s'avère le plus représentatif dans l'adsorption des trois colorants par les trois types d'écorces.

I.5.2-Adsorption des polluants inorganiques (métaux)

Tableau I-2 : Études portant sur l'adsorption des métaux sur des écorces de bois [22].

Références	Types d'écorces	Métaux	Paramètres étudiés
AL-ASHEH et al. (1998)	Pin	Cu^{2+}	Rôle des groupements fonctionnels et des radicaux libres, mécanismes, composition de l'écorce
AL-ASHEH et DUVNJAK (1998)	Pin	Cu^{2+} , Cd^{2+} Ni^{2+}	Équilibre binaire, modèles de Langmuir et Freundlich, mécanismes
AL-ASHEH et DUVNJAK (1999)	Pin	Cd^{2+} , Cu^{2+} Ni^{2+} , Pb^{2+}	pH, combinaison d'écorce et de charbon activé, système simple, binaire, tertiaire et quaternaire, mécanisme
KUMAR ^{Tet} DARA (1982)	Acacia Laurier Teck	Cd^{2+} , Cu^{2+} Zn^{2+} , Ni^{2+} Cr^{VI} , Hg^{2+} , Pb	Essai en colonne, compétition entre cations
FUJII et al (1988)	Cèdre japonais Pin rouge japonais Mélèze japonais Mélèze sibérien	Cu^{2+}	Traitement à l'acide nitrique et au formaldéhyde, taux d'adsorption, effet de la température

Tableau I-2 : Études portant sur l'adsorption des métaux sur des écorces de bois [22].

Références	Types d'écorces	Métaux	Paramètres étudiés
VASQUEZ et al (1994)	Pinus pinaster	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺	Prétraitement au formaldéhyde pH, temps de contact concentration initiale
SINGH et al (1994)	Acacia arabica	Cr ^{VI}	Traitement au formaldéhyde, isotherme de Langmuir, pH temps d'équilibre, effet de la température, étude en colonnes
RANDALL et HAUTALA (1975)	Séquoia	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺	Expérience en colonne, échange d'ions, essai à l'échelle industrielle.
RANDAL et al. (1974)	Sapin-cigué Chêne rouge	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺	Essai en colonne, compétition des cations, essai sur un effluent minier

Donc, les écorces ont la bonne application potentielle dans la protection environnementale.

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [23].

II.1-Définition

L'adsorption est un processus de séparation où certains composés de la phase fluide sont transférés à la surface d'un adsorbant solide. Ces composés ont tendance naturelle à s'accumuler à la surface du support, parfois sous forme d'une monocouche moléculaire ou en couche multiples. L'adsorption des solutés sur un support solide peut être classée en deux grandes catégories [24] :

II.2-La chimisorption

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [25].

II.3-La physisorption

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou de van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. [26].

II.4- Facteurs influençant l'équilibre l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [27]:

II.4.1- Nature de l'adsorbant

Les caractéristiques microstructurales des supports (cristallinité, morphologie, porosité, faciès cristallin, taille des cristallites et par conséquent la surface spécifique) sont aussi des paramètres à prendre en considération dans leur réactivité de surface et les plus importants sont les suivants [28] :

➤ **surface spécifique**

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [27].

➤ **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [27].

➤ **polarité**

Un soluté polaire aura d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [27].

II.4.2-nature de l'adsorbat

➤ **La solubilité**

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée" [27].

➤ **La taille de la molécule**

La taille de la molécule a également une influence directe sur l'adsorption, les molécules dont leur taille appropriée à celle des pores seront adsorbées plus favorablement, car ils ont plus de points de contact avec la surface de l'adsorbant. Au contraire la molécule se déplace difficilement à l'intérieur des pores à cause de sa taille relativement importante [29].

➤ **pKa**

Un certain nombre de produit organique sont caractérisés par des propriétés d'acide faibles ou bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous la quelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption [30].

II.4.3-Caractéristique du milieu

➤ **pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plus part des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

➤ **Température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [27].

II.5-Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se fait essentiellement en trois étapes [II-1]

- la première consiste à transférer le soluté vers la surface des grains de l'adsorbant (diffusion extragranulaire).
- La deuxième étape est basée sur le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs (transfert intragranulaire).
- Enfin dans la dernière étape, au contact de la matière transférée avec les sites actifs de l'adsorbant (groupements fonctionnels), la réaction d'adsorption se produit en rendant la molécule de l'adsorbat immobile [31].

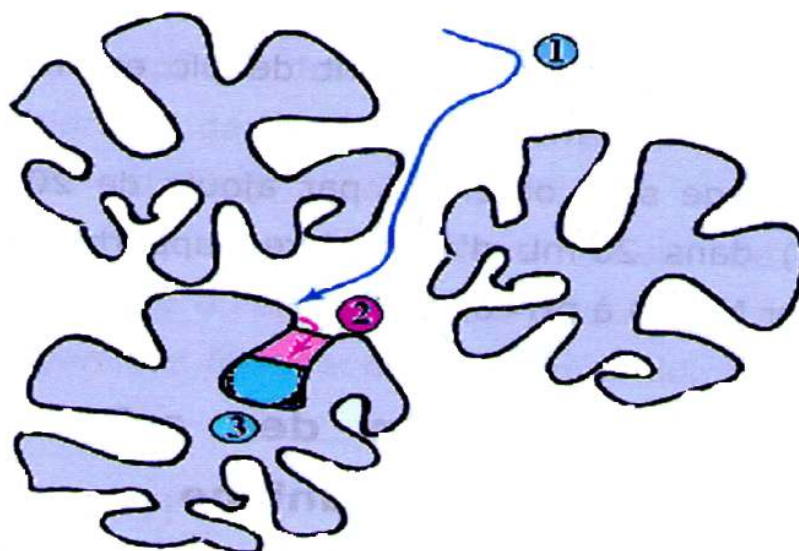


Figure II.1- schéma représentatif du phénomène d'adsorption ; 1 : diffusion à la surface du grain, 2 : diffusion interne (dans les pores), 3 : adsorption.

II.6-Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

❖ Classe L

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

❖ Classe S

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

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

❖ Classe H

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

❖ Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [32].

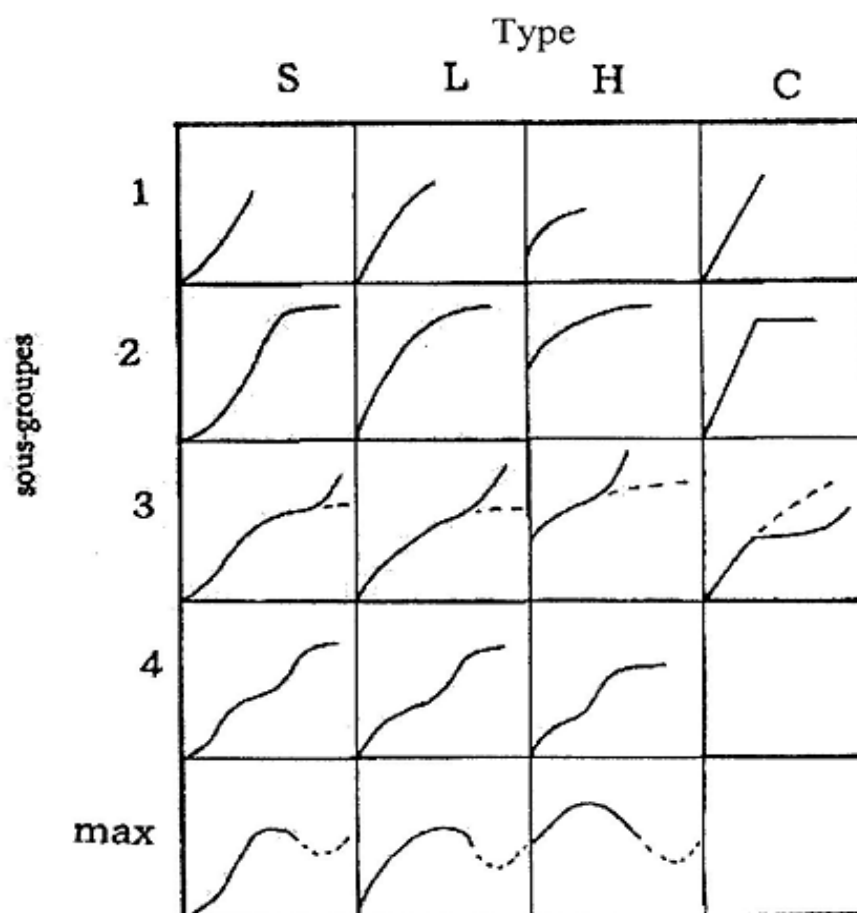


Figure II.2- Classes des isothermes d'après Gilles et al [33].

II.7- Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

II.7.1- Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées selon l'équation suivante ;

$$Q_e = K_f \cdot C_e \dots\dots\dots (2.1)$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_f : constante relative à la capacité d'adsorption

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

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre exprimée (en mg.g^{-1})

La constante « n », donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que celles les plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » qui désigne aussi le facteur d'hétérogénéité.

II.7.2 Modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir (eq .2.2) est le plus simple. Il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène où chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat. Dans ce modèle, l'équation est réversible puisque le nombre de molécules qui arrivent à la surface est égal à celui de molécules qui la quittent.

$$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \dots\dots\dots (2.2)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e : quantité adsorbée expérimentale par unité de masse (mg.g^{-1})

$Q_{\max}$: quantité maximale d'adsorption après extrapolation (mg.g^{-1})

K : constante d'équilibre de l'adsorption (L.mg^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg.L^{-1})

Cette représentation de la fonction de saturation de Langmuir est celle donnée par Stumm et Morgan [34].

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption sur des supports naturels de polluants organiques contenues dans l'eau tels que des colorants.

Dans le but de la valorisation des déchets forestiers, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention des colorants ont été testés. Cette étude repose sur la proposition de trois supports naturels qui sont les écorces d'arbres locaux (*Schinus molle*, *Melia azedarach* et *Casuarina*). Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption des différents polluants cités ci-dessus à l'état brut et après avoir subi un traitement chimique. Ceci a aussi permis d'examiner l'effet de ce traitement sur la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux. Toutes les méthodes de traitement seront présentées dans la suite.

III.1-Origin de l'arbre

Schinus molle

Le genre *Schinus* comprend 30 espèces. Originaire des régions tropicales et subtropicales d'Amérique du Nord où ses fruits sont employés comme condiments, importé dans le midi de la France et au nord de l'Algérie par les colons [35].



Figure III.1: *Schinus molle*

Melia azedarach

Originaire du sud de l'Himalaya, cet arbre est depuis longtemps cultivé sous les tropiques dans les deux hémisphères, ainsi qu'en région méditerranéenne puisqu'il est acclimaté sur la côte d'Azur. Utilisé comme essence de reboisement en région sèche ou en bordure de route, on peut aussi l'utiliser en sujet isolé. Ses fruits secs très durs et très toxiques servent à faire des chapelets, son bois qui résiste aux attaques des insectes xylophages est utilisé pour fabriquer des instruments de musique ou des meubles [36].



Figure III.2: Melia azedarach

Casuarina

Est un arbre d'origine Australienne de la famille des Casuariacées présent également sur les cotes d'Indonésie, de Malaisie, des îles du Pacifique et des Mascareignes. En Afrique du Nord (l'Algérie), ce type d'arbre est mis en terre dans le cadre des programmes de reboisement [37].



Figure III.3 : Casuarina

III.2-Adsorbants utilisés

III.2.1-Préparation de l'écorce

Les morceaux d'écorce brute ont été récoltés de campus de l'Université de Saad Dahleb de Blida le mois d'Avril, ils ont été lavés avec de l'eau distillée pour enlever les matières solubles ensuite séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 h. le matériau obtenu été broyé dans un broyeur manuel (amorti) jusqu'à l'obtention d'une poudre à des fractions granulométriques inférieure ou égale à 315 μm [19].



Figure III.4:Ecorce brute de Casuarina



Figure III.5 :Ecorce brute de Melia azedarach



Figure III.6:Ecorce brute de Schinus molle

III.2.2-Acidification de l'adsorbant sélectionné (ESP) :

Pour l'acidification de l'adsorbant utilisé nous avons suivis le protocole expérimental donné par Graciela Palma et al [5]. Une masse de 1g d'ESP a été traité par un mélange de 50 ml de l'acide nitrique (3%) et 0,80 ml de formaldéhyde (35%) avec une agitation pendant 1 heure et à température de 35°C. le mélange obtenu est lavé, filtré et séché dans une étuve à 50°C.

III.2.3Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})

❖ Détermination de point de charge nulle (PZC):

Le point isoélectrique représente le pH pour lequel les charges positives et négatives de la surface se compensent exactement.

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1981). Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique HNO₃ (0,01M) et l'hydroxyde de sodium NaOH (0,01M) dans une solution de (0,01g de l'adsorbant dans 100mL d'eau distillée) [38].

La détermination de la charge de surface est réalisée en utilisant l'équation suivante :

$$Q = \frac{(C_b - C_a + [OH^-] - [H_3O^+])}{m} \dots\dots\dots(III-1)$$

Ou :

Q: charge de surface en mol.g⁻¹.

Ca: quantité d'acide ajoutée en mol.L⁻¹.

Cb : quantité de base ajoutée en mol.L⁻¹.

m: masse d'adsorbant en g.

Les concentrations de [OH⁻] et [H₃O⁺] ont été déterminées comme suit:

$$pH = -\log [H_3O^+] \longrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[OH^-] * [H_3O^+] = 10^{-14} \longrightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH.

III.3-Adsorbats utilisés

III.3.1-Choix du polluant organique

Pour évaluer l'efficacité des nouveaux supports adsorbants, sous forme d'écorce d'arbre en poudre (trois types d'écorce) dans le traitement des eaux usées industrielles, nous avons utilisé les colorants suivants : le Vert Malachite VM (colorant basique), le Méthyle orange MO (colorant acide) et le Rhodamine B RhB (colorant zwitterionique) ont été choisies comme molécules modèle.

Les études ont été réalisées en régime discontinue (adsorption en système batch). Le choix de ces colorants résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries textiles algériennes.

III.3.2-Caractéristiques des adsorbats étudiés

➤ **Rhodamine B (RhB) :**

L'un des plus importants colorants xanthéniques dont est largement utilisé dans les textiles. Il est nocif en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires. A été prouvé expérimentalement par plusieurs auteurs cités par la haute toxicité du RhB envers les êtres humains et les animaux et également sa cancérogénicité et sa neurotoxicité [39].

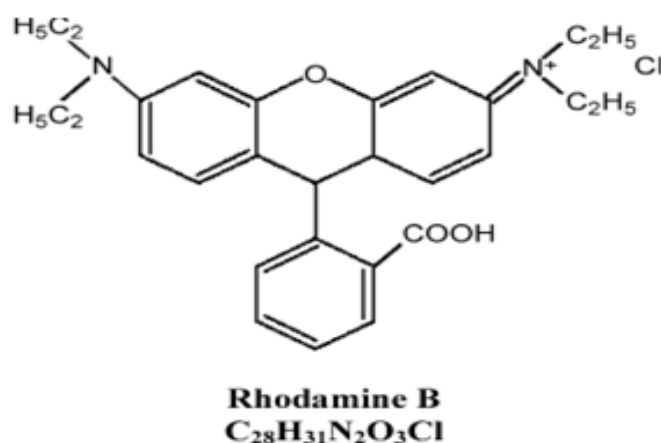


Figure III.7: structure du RhB utilisé

➤ **Vert de malachite (VM) :**

Le vert malachite est un produit chimique toxique essentiellement réputé pour ses qualités de colorant bleu-vert. Du point de vue application il a été utilisé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. La formule semi-développée de VM est la suivante [40]. :

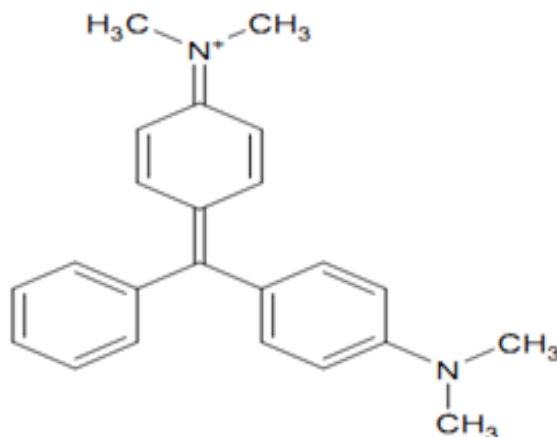


Figure III.8 : Structure du VM utilisé.

➤ **Méthyle orange :**

Le méthyle orange est un colorant azoïque hydrosoluble, qui est largement utilisé dans l'industrie de textile, fabrication de papier, les industries pharmaceutique et également dans des laboratoires de recherches. Dans Des laboratoires de chimie analytique elles sont principalement employées comme indicateur coloré [41].

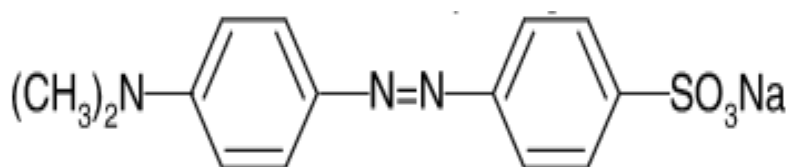


Figure III.9 : Structure du MO utilisé

Tableau III.1: les différentes propriétés physico-chimiques des adsorbats utilisés :

adsorbats	Masse molaire	λ max (nm)	pka	S (g/l)	C ₀ (mg/l)
VM	420	620	10	110	50
RhB	479	553	6,41	-	50
MO	327,33	463	3,6	-	50

Tableau III.2: Constantes d'absorptivité des trois colorants utilisés.

colorant	VM	RhB	MO
Constante d'absorptivité	0,141	0,190	0,670

III.4-Etude de l'adsorption

Les expériences expérimentales ont été effectuées à l'aide d'un secoueur à vitesse de 200 tr.min⁻¹ et à température ambiante (23±1).

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption des colorants sur les écorces, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère (solutions des colorants) de concentration de 1g/l, à partir de laquelle nous préparons, par dilution, des solutions de concentration de 50mg/l (échantillon : 50 ml de solution coloré et de 50mg de l'adsorbant utilisé).

Des prélèvements sont effectués et filtrés sur des membranes de cellulose de 0,45µ m. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées (VM, RhB et MO).

❖ **Méthode de dosage****Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible**

La spectrophotométrie est une technique qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité i du faisceau initial.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert[31].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

A : Absorbance

ε : coefficient de d'extinction spécifique du soluté (chromophore)

l : épaisseur de la cellule optique

C : la concentration de soluté

L'efficacité d'élimination de colorant en pourcentage (E%) est calculée comme suit [42] :

$$E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

La quantité (Q_e) de colorant adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation suivante [43] :

$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m$ avec

Q_e : quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

C_e : concentration initiale du colorant (mg/l) ;

Cr : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l) ;

V : volume de la solution (l) ; m : masse de l'adsorbant (g).

III.4.1-Cinétique d'adsorption

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption liquide/solide dans ce travail, et plus particulièrement en phase aqueuse. Les études d'adsorption des polluants organiques (colorants) sur les écorces servent à déterminer le temps de contact adsorbant/adsorbat nécessaire à établir un équilibre d'adsorption.

Pour tous les essais d'adsorption suivants, un temps de contact de 24 heures est choisi comme temps pour lequel le pseudo-équilibre est supposé déjà atteint.

III.4.2-Influence du pH

Le pH initial des solutions (adsorbant+adsorbat) est ajusté en utilisant les solutions de NaOH (1N et 0,01N) et HNO₃ (1N et 0,01N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (3, 5, 7, 10 et 12).

L'ajustement des pH a été réalisé par un pH mètre (modèle HANNA instruments pH 211).

III.4.3-Isothermes d'adsorption

Il s'agit ici d'introduire des quantités croissantes de l'adsorbant (variant de $5 \cdot 10^{-3}$ jusqu'à 0,2 g) la température constants (23 ± 1) et un pH de 5,5. La courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre permet de déterminer la capacité maximale de sorption du solide si un palier de saturation est obtenu.

III.4.4- Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons étudié les isothermes d'adsorption des deux colorants (RhB et MO) sur l'ESP, EMP, ECP et ESPA avec les modèles simples de Langmuir et Freundlich.

Ces isothermes d'adsorption sont affinées à l'aide des modèles de type Langmuir et de type Freundlich, qui permettent de décrire les phénomènes de sorption de solutés sur une surface. Ces modèles sont empiriques mais sont fréquemment utilisés pour leur simplicité et leur bonne adéquation.

Dans tous nos essais d'adsorption, nous nous sommes focalisés à étudier les effets de certains paramètres qui pourraient influencer l'adsorption. C'est pourquoi nous avons examiné l'effet : de temps de contact, la nature de l'adsorbant, la nature de l'adsorbat et le pH du milieu sur l'efficacité de l'adsorption.

IV.1-Caractérisation de l'adsorbant

IV.1.1-Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})

Les Figures [IV.1- 4] montrent l'évolution de la charge de surface de l'adsorbant en fonction du pH de la suspension. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $Q=f(\text{pH})$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité Q (mg.g^{-1}) est nulle ($Q=0$).

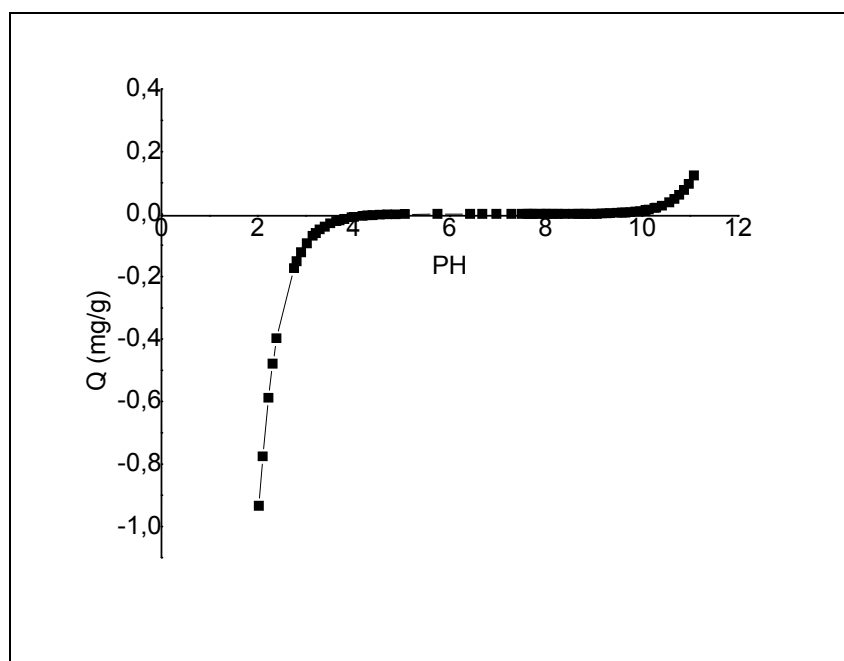


Figure IV.1-courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'ESP

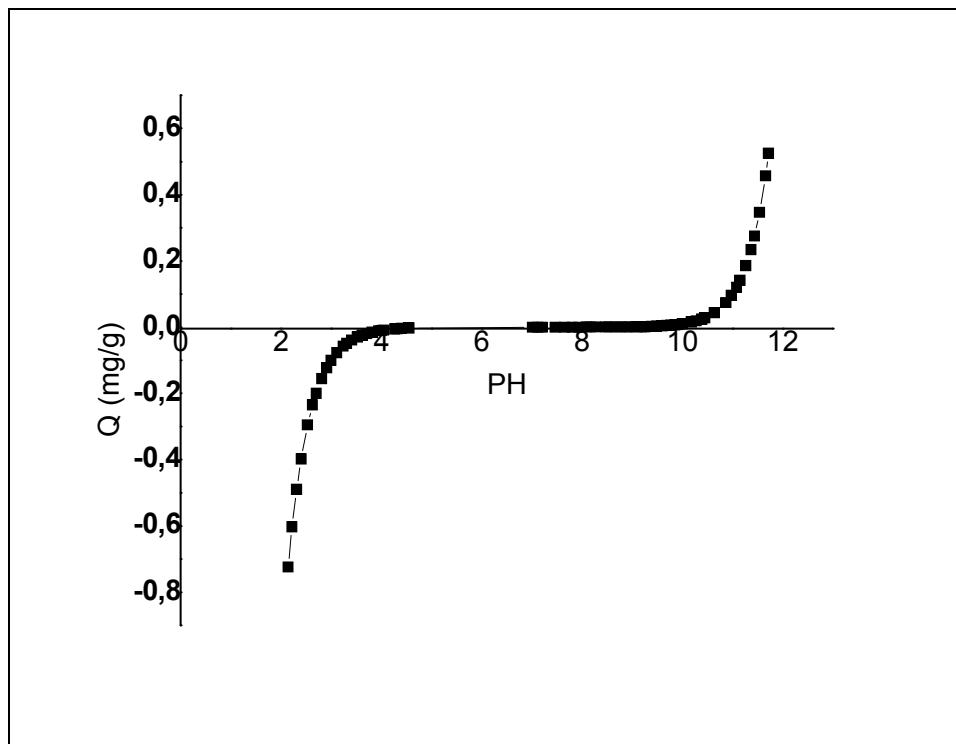


Figure IV.2-courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'EMP

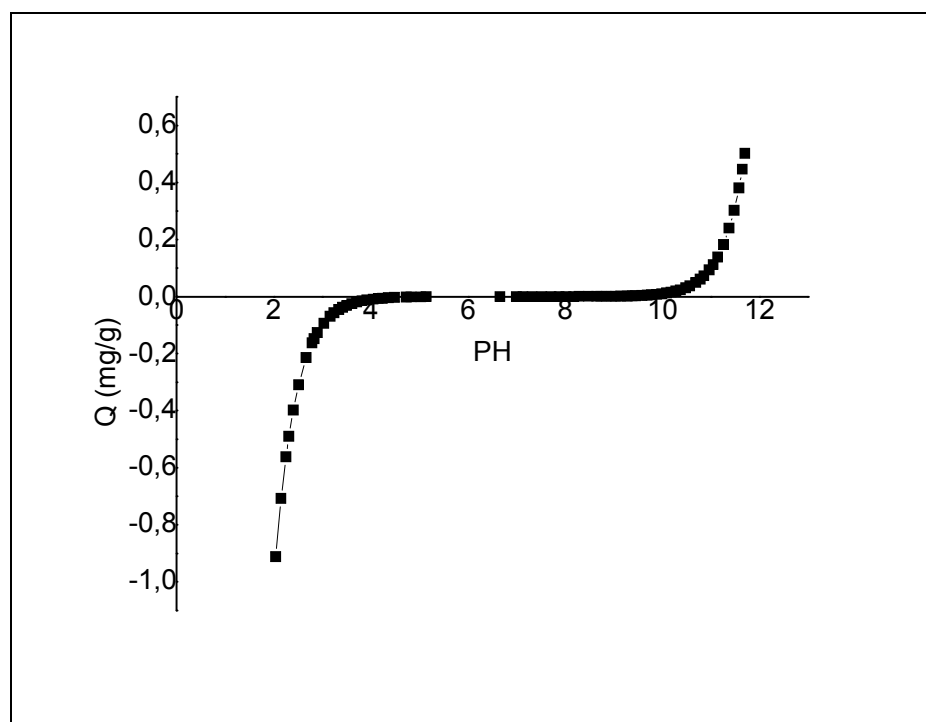


Figure IV.3 -Courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'ECP

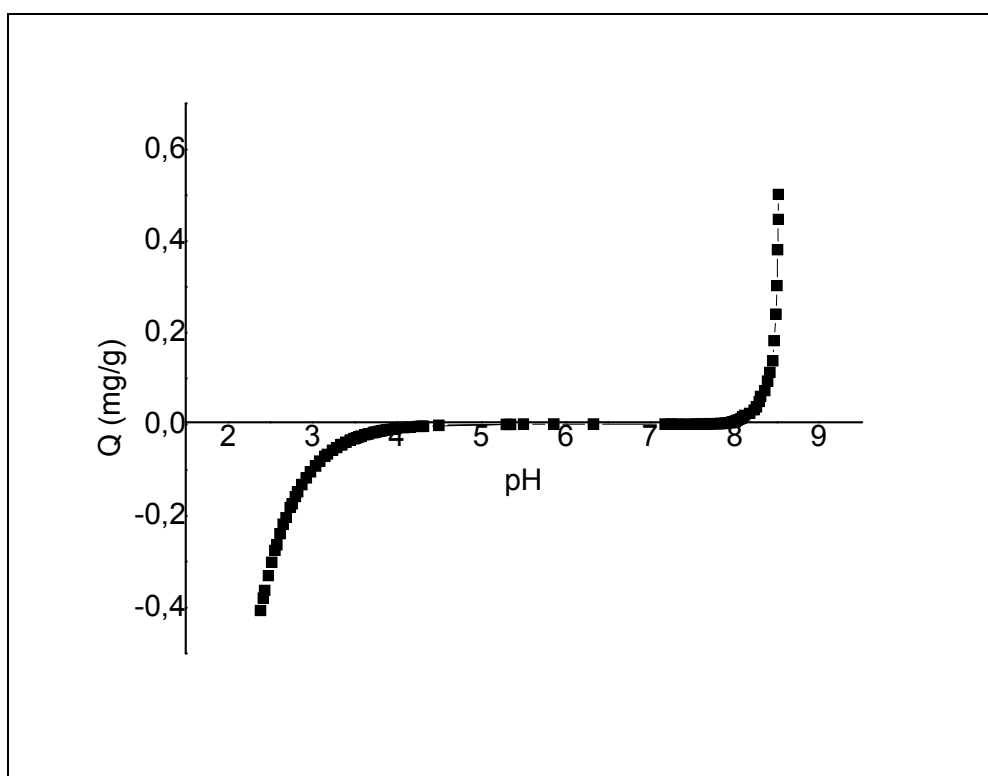


Figure IV.4 -courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'ESPA

L'examen des courbes des figures [IV.1-IV.3] montre de façon claire que la quantité de charge calculée augmente dans le même sens que le pH jusqu'à atteindre presque un pH de 12 et un pH de 8,5 pour la courbe de figure IV.4.

Ces trois premiers courbes peuvent être divisés en 3 zones distinctes que nous présentons comme suit :

- ✓ La première zone est située dans l'intervalle ($3 < \text{pH} < 5$).
- ✓ La seconde zone est située dans l'intervalle ($5 < \text{pH} < 10$).
- ✓ La troisième zone est localisée dans la plage ($8 < \text{pH} < 12$).

La courbe de figure IV.4 aussi divisée en 3 zone distinct que nous présentons comme suit :

- ✓ La première zone est située dans l'intervalle ($2 < \text{pH} < 4$).
- ✓ La seconde zone est située dans l'intervalle ($4 < \text{pH} < 8$).
- ✓ La troisième zone est localisée dans la plage ($8 < \text{pH} < 9$).

A noter que la différence aux zones de pH est liée à la nature de chaque support utilisé.

L'effet de pH sur la variation de charge permet notamment de déterminer la valeur de pH_{pzc} , qui renseigne sur l'existence d'une surface non chargée.

A partir des graphes les points de charge nulle pH_{pzc} sont les suivants :

Tableau IV.1 : Les valeurs de pH_{pzc} des adsorbants

L'adsorbant	Ecorce de schinus molle	Ecorce de schinus molle acidifié	Ecorce de Melia azedarech	Ecorce de Casuarina s.p
pH_{pzc}	6,87	4,9	6,5	6,03

Ces valeurs de PZC des trois matériaux brutes sont proches de pH neutre et le pH de l'adsorbant acidifié est de 4,9. Cela signifie que ce dernier a un caractère plutôt acide, et cela est dû à la création d'un nombre important de sites acides à la surface lors de l'acidification chimique par le formaldéhyde et l'acide nitrique [44].

IV.2- Etudes sur les adsorbants bruts

IV.2.1- Effet de temps du contact

Les Figures [IV.5- IV.7] représentent les différents résultats de cinétique qui sont donnés sous forme de courbes exprimant le rendement d'élimination de chaque adsorbat (VM, RhB et MO) ciblé en fonction du temps, par les trois adsorbants utilisées (ESP, EMP et ECP) et ils montrent de façon très claire que les rendements d'élimination de ces adsorbats augmentent au fur et à mesure que le temps s'écoule.

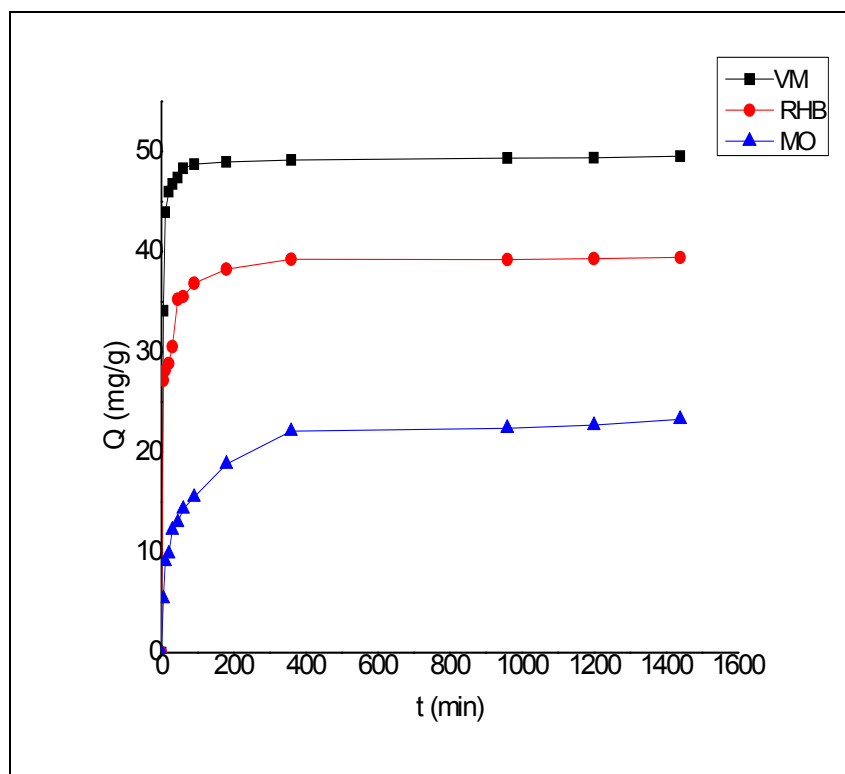


Figure IV.5- Courbes montrant l'évolution des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des trois adsorbats utilisés sur ESP

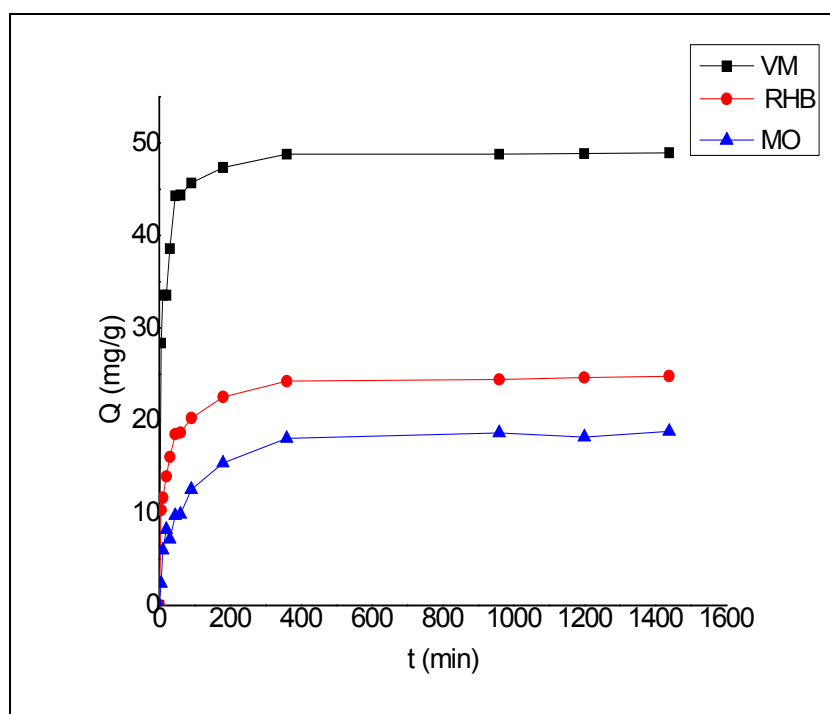


Figure IV.6- Courbes montrant l'évolution des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des trois adsorbats utilisés sur ECP

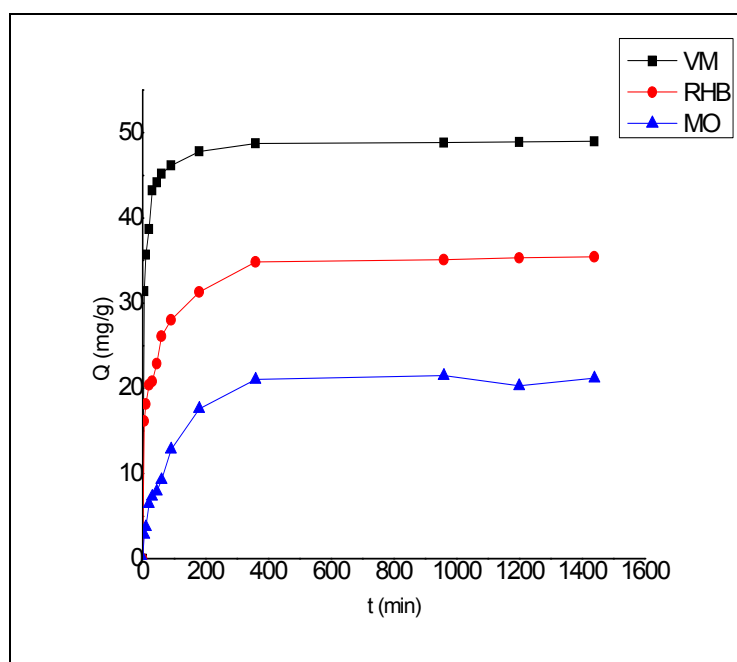


Figure IV.7- Courbes montrant l'évolution des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des trois adsorbats utilisés sur EMP

Ces courbes montrent également que la vitesse d'adsorption démarre toujours de façon rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps au fur et à mesure que l'on s'approche de l'état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbé.

De façon générale, les études cinétiques d'adsorption de ces différents micropolluants sur l'ensemble des adsorbants indiquent que :

- La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants au delà d'un certain temps.
- Un temps de contact de 6 heures est largement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre.

Celui-ci sera maintenu et utilisé pour l'ensemble de nos tests d'adsorption ultérieurs.

Il est à noter aussi que le pH de la solution n'évolue pratiquement pas au cours de l'étude cinétique d'adsorption et reste pratiquement constant. A cet effet, les valeurs du pH enregistrées sont comprises dans l'intervalle [5.5 – 6]. Cette légère variation

équivalente à une unité de pH est vraisemblablement liée à la fixation des ions H^+ sur les sites actifs chargés négativement [45].

IV.2.2-Effet de la nature de l'adsorbant

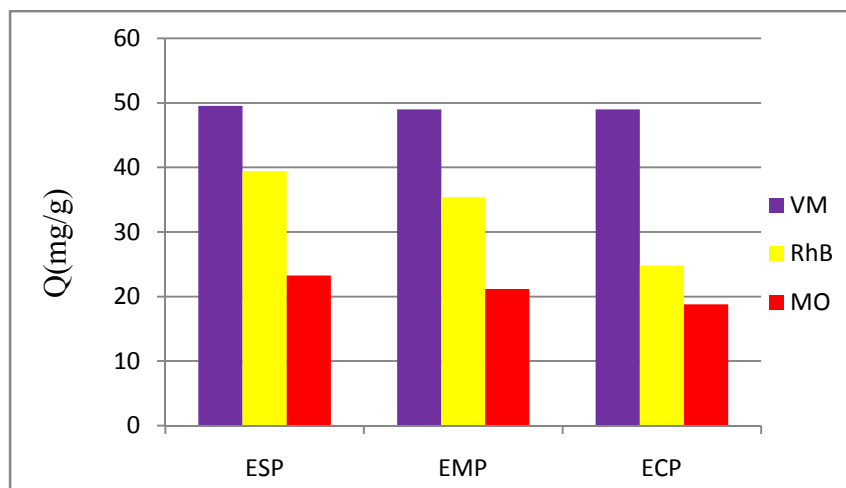


Figure IV.8 : évolution de la quantité adsorbée des trois colorants en fonction des trois adsorbants (pH du milieu, $C_0=50\text{mg/l}$)

En se basant sur les résultats de figure [IV.8], il apparait nettement que la capacité d'adsorption des trois adsorbants vis-à-vis de ces trois colorants étudiés est varié dans l'ordre de $\text{ESP} > \text{EMP} > \text{ECP}$. Sauf dans le cas de l'adsorption de VM la différence n'apparait pas clairement. Et cela est justifier par la structure de l'ESP.

IV.2.3- Effet de la nature de l'adsorbant

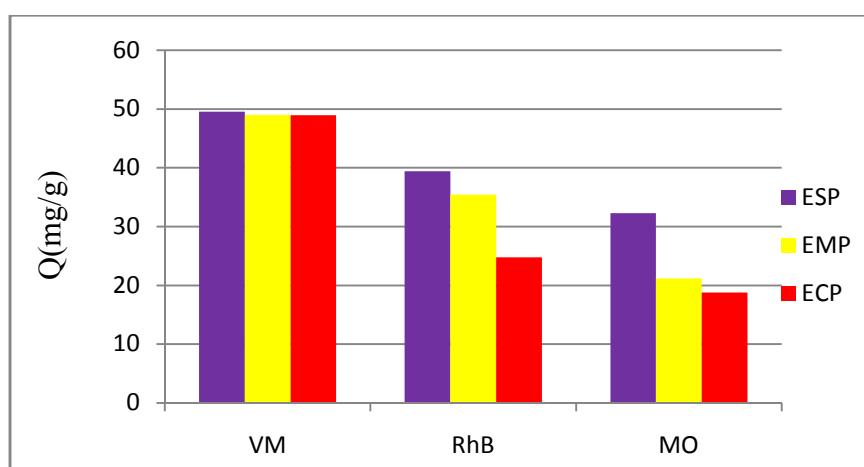


Figure IV.9 : évolution de la quantité adsorbée (mg/g) sur les trois adsorbants en fonction des trois adsorbats (pH du milieu, $C_0 = 50\text{mg/l}$)

La comparaison des histogrammes données dans la Figure [IV.9] montre clairement que les trois adsorbants ne présentent pas le même ordre d'affinité envers les trois adsorbats utilisés avec des quantités adsorbées qui varient selon la séquence suivante : $VM > RhB > MO$, cela peut être expliqué par des interactions hydrophobes entre les différents adsorbants qui sont hydrophobes et le VM et RhB riche en noyaux aromatique. D'autres interactions de type électrostatiques peuvent s'ajouter à ces derniers. La supériorité des quantités adsorbées de VM peut être expliquée par l'existence des interactions de type donneur-accepteur des électrons π des noyaux aromatiques de VM et ceux qui se trouve dans l'adsorbant (qui ceux accessibles).

IV.2.4-Effet de pH

Afin d'étudier l'influence du pH de milieu sur l'adsorption de Rhodamine B et Méthylorange sur les trois types d'écorce, des expériences d'adsorption ont été effectuées en faisant varier le pH du milieu de 3 à 12. Les résultats obtenus et qui sont présentés dans les Figures IV.10 et IV.11 montrent que le pH du milieu a un effet significatif sur l'adsorption de chaque adsorbat ciblé. Les résultats des expériences réalisées nous permis à déterminer la gamme de pH optimum relatif à l'adsorption des deux colorants sur les adsorbants utilisés:

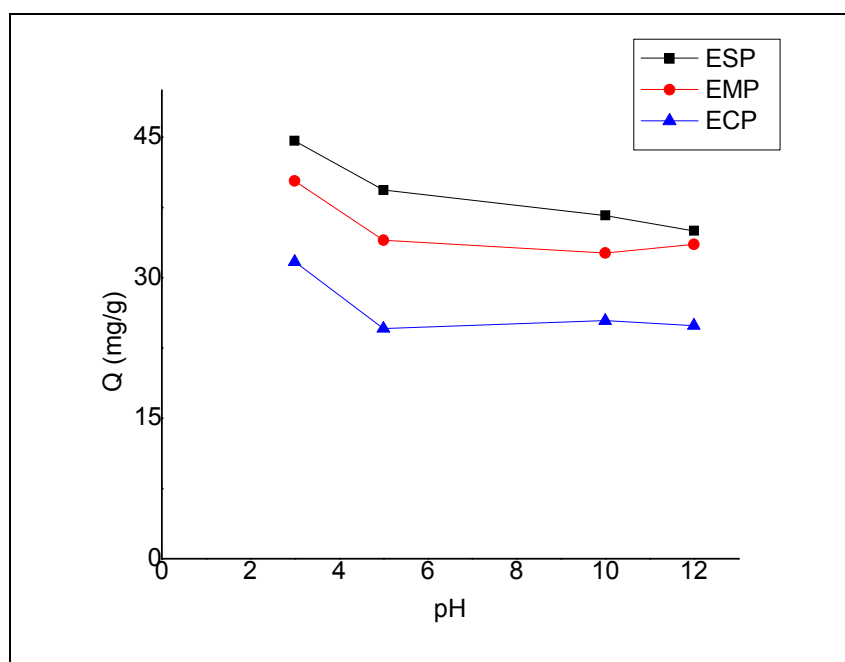
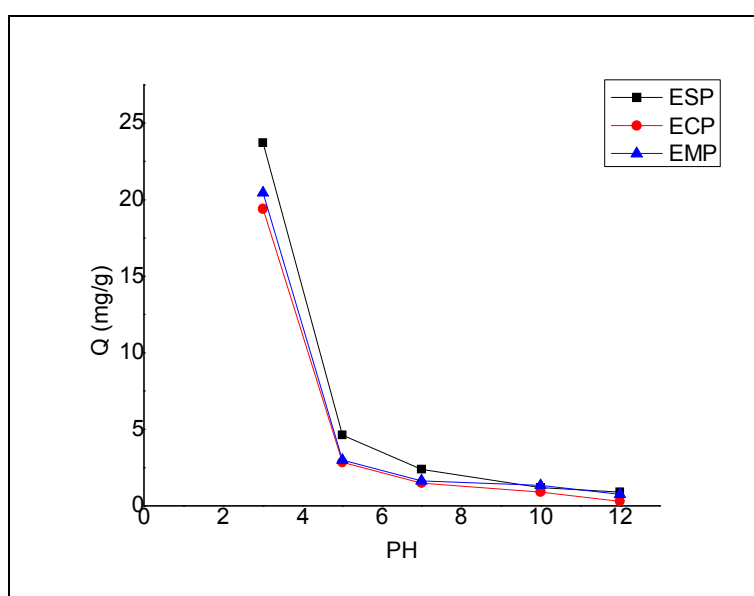


Figure : IV.10-Effet de pH sur l'adsorption de RhB par les trois adsorbants

Au regard de cette figure (IV.10) confirmant que les trois adsorbants utilisés se comportent de la même manière vis-à-vis le RhB, avec des quantités adsorbées maximales de 34,99, 26,55 et 24,89 mg/g et des quantités minimales de 26,78 23,10 et 20,84 mg/g pour le ESP, EMP et ECP respectivement.

D'après plusieurs auteurs (Y. Guo et al. [46], Li Li et al. [47], J. A. B. Mandal [48]) le RhB peut se trouver sous deux formes dans une solution aqueuse selon l'évolution du pH.

- ✓ A des valeurs de pH inférieures à 4 le RhB chargé positivement et à cet état le RhB a une petite taille d'environ 0,7 nm qui lui permet d'accéder facilement dans la structure des pores de l'adsorbant, de plus à cet pH l'hydrophobie de RhB est élevée ce qui favorise sa fixation par des interactions supplémentaires de type hydrophobiques avec les adsorbants eux même hydrophobes.
- ✓ A des valeurs supérieures à 4, l'augmentation de pH favorise la forme zwitterionique de Rhodamine qui entraine une augmentation de la dimérisation (opération d'addition de deux molécules monomériques de RhB pour constituer un dimère), ce qui rend la molécule de RhB trop grande avec une taille d'environ de 1.8 nm et elle devient incapable de pénétrer dans la structure des pores. de plus les interactions hydrophobiques diminuent avec l'augmentation de pH.

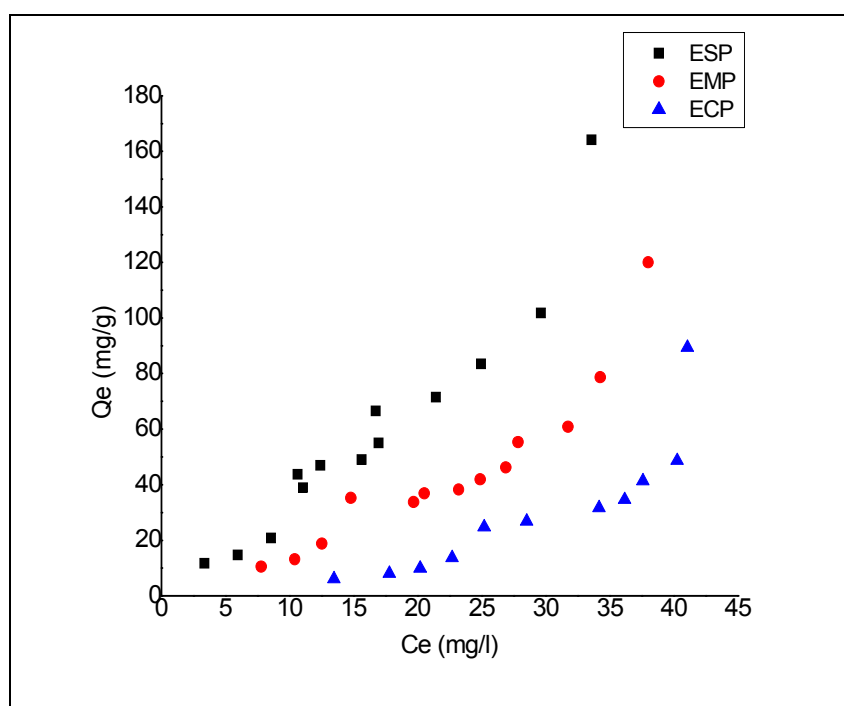


IV.11-Effet de pH sur l'adsorption de MO sur les trois adsorbants

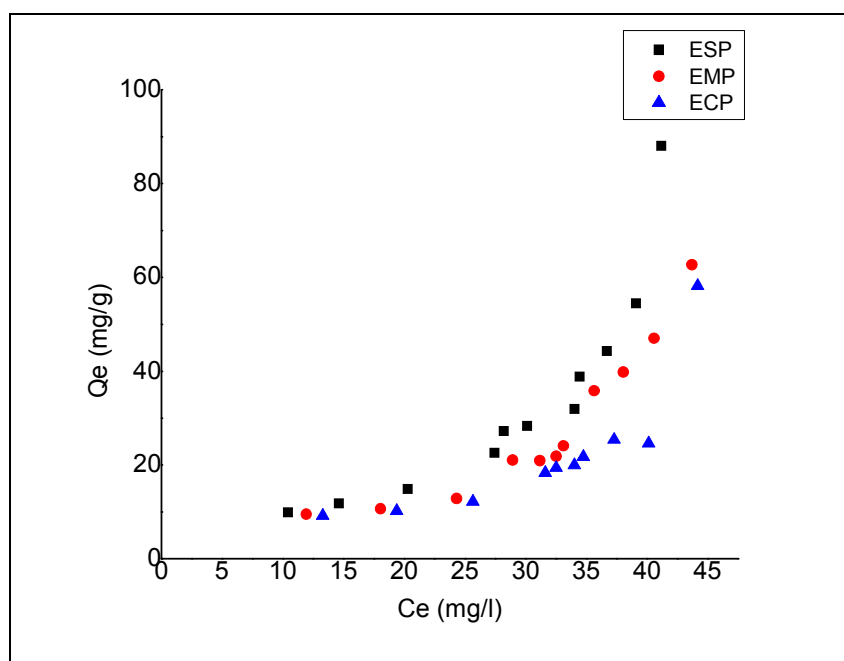
L'examen de ces courbes montre que le Méthyl orange s'adsorbe favorablement en milieu acide ($\text{pH} = 3$). L'explication est due à la nature de la charge de surface des supports adsorbants ainsi que celle du colorant MO qui possède un pK_a de l'ordre de 3,6. Dans ces conditions nous assistons à des attractions électrostatiques sensiblement élevées entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Akar et Uysal [49] [50].

IV.3-Isothermes d'adsorption

Afin de tracer les isothermes d'adsorption, nous avons suivi l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre Q_e (mg.g^{-1}) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg.L^{-1}) des deux adsorbats ciblés. Les résultats correspondants sont traduits sous forme de courbes $Q_e = f(C_e)$ donnés par les figures IV.12 et IV.13.



IV.12-Isothermes d'adsorption du RhB sur les ESP, EMP et ECP



IV.13-Isothermes d'adsorption du MO sur les ESP, EMP et ECP

Au vue des différentes isothermes nous remarquons que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente continuellement en fonction de la concentration résiduelle. Cette augmentation très importante est due au fait que les colorants s'adsorbent facilement sur les sites actifs accessibles des adsorbants.

Au regard de toutes les isothermes obtenues, il apparait deux étapes bien distinctes :

- Une première étape qui caractérise une adsorption faible où l'adsorbat semble être retenu probablement par les forces électrostatiques.
- Une deuxième étape montrant que le support adsorbant devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions entre adsorbant-adsorbat. Cette étape se caractérise généralement par une grande variation de l'adsorption.

L'examen de ces résultats montre clairement que les adsorbants utilisés s'avèrent efficaces envers l'adsorption des deux colorants. Les isothermes obtenues s'approchent de forme S selon la classification de Giles.

IV.4- Etude sur l'adsorbant acidifié

IV.4.1- Effet de temps du contact

Après avoir sélectionné l'ESP comme étant le meilleur adsorbant vis-à-vis l'élimination des colorants employés, nous nous sommes proposé d'étudier l'effet de l'acidification sur les performances d'adsorption de l'ESPA.

Les différents résultats de la cinétique d'adsorption de RhB et MO sont tracés dans les figures : IV.14 et IV.15

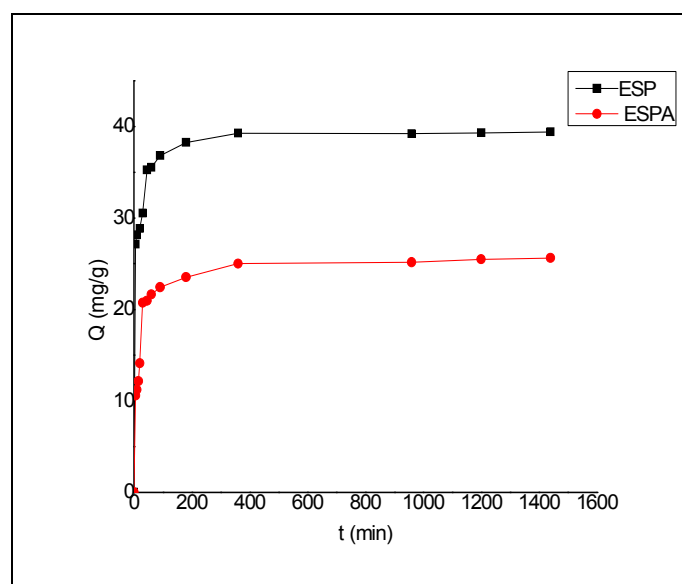
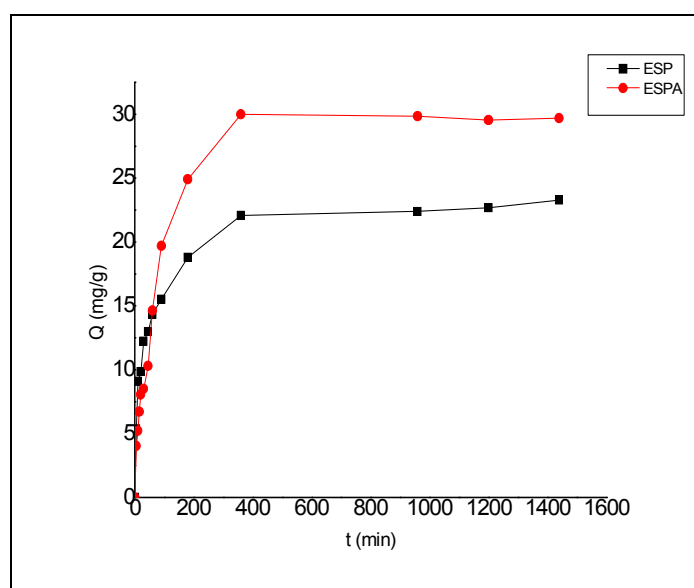


Figure IV.14-Cinétique de RHB sur schinus molle brute et acidifiée

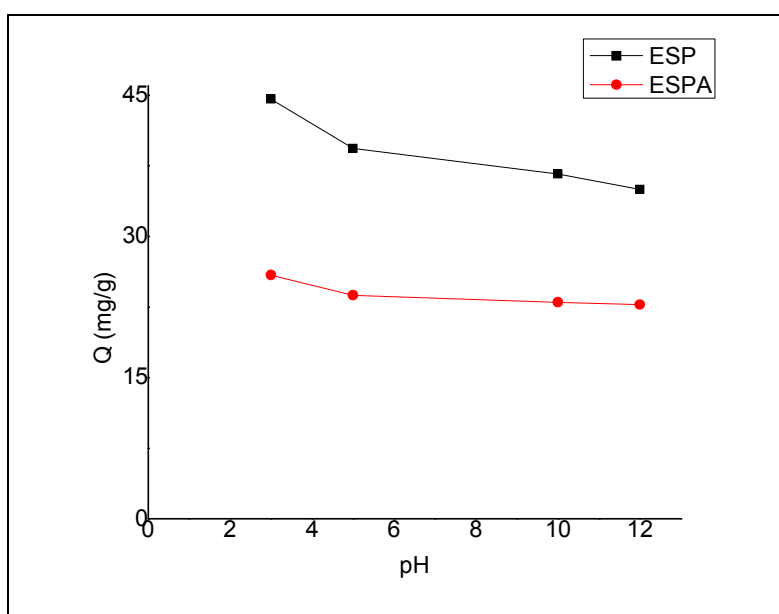


IV.15-Cinétique de MO sur schinus molle brute et acidifiée

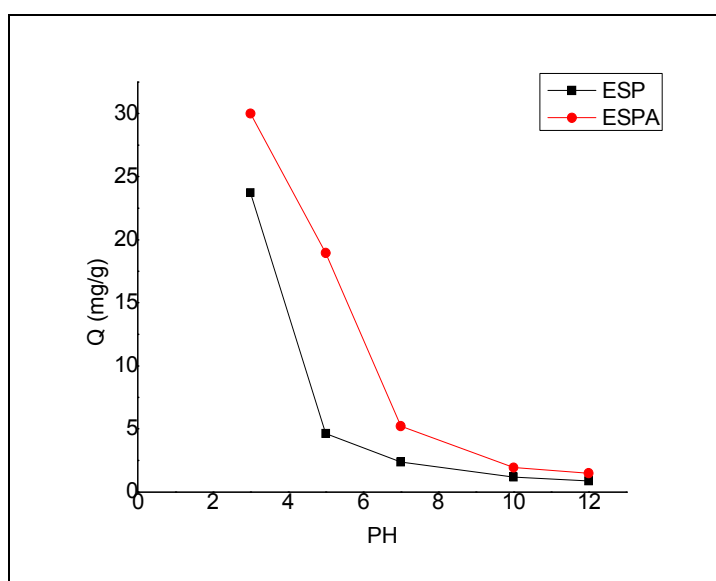
D'après les figures IV.14 et IV.15 on peut remarquer que l'écorce ESPA présente des courbes cinétique classique avec un temps de pseudo équilibre de 6 heure qui n'a pas été modifier par apport à l'adsorbant brut.

IV.4.2-Effet de pH

L'effet du pH sur le rendement de la rétention des molécules de RhB et MO par les écorces de Schinus molle brut et acidifié est montré dans les figures IV.16 et IV.17.



IV.16-Effet de pH sur l'adsorption de RHB sur ESP brute et acidifiée

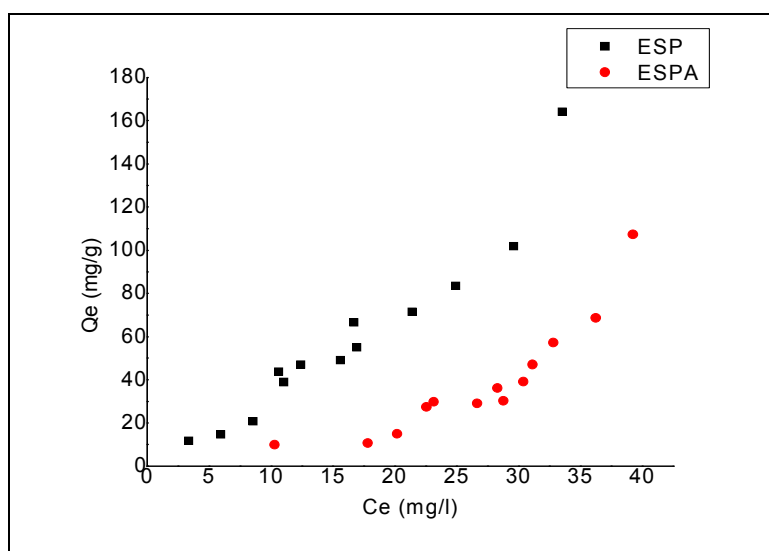


IV.17-Effet de pH sur l'adsorption de MO par ESP brute et acidifiée

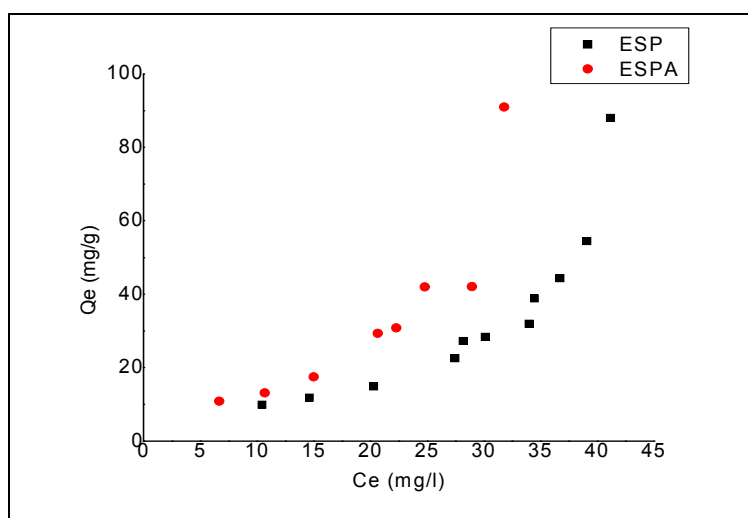
Ces résultats montrent de façon très claire que quelle que soit le pH du milieu étudié, la rétention de Rhodamine est plus favorable sur l'adsorbant brut (ESP) que l'adsorbant acidifié. Par contre le support ESP peut éliminer le MO par apport à l'ESPA.

IV.5-Isothermes d'adsorption

Afin de comparer les efficacités d'adsorption de l'écorce brute et l'acidifié, nous avons établi des isothermes d'adsorption pour des masses d'adsorbant variée de $5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ jusqu'à 0.2 g . Les résultats obtenus sont tracés sous forme de l'isotherme donnant par $Q_e = f(C_e)$



IV.18-Isothermes d'adsorption du RhB sur ESP et ESPA



IV.19-Isothermes d'adsorption du MO sur ESP et ESPA

Les performances de ESP est nettement supérieur par apport à ESPA concernant la rétention de RhB. A noter tout de même que les quantités adsorbées obtenues concernant l'adsorption de MO sur l'adsorbant ESPA s'avèrent bien meilleures que celles réalisées sur le support ESP. Cette différence dans les valeurs des quantités réside, non seulement, au niveau des charges de surface (pHpzc), mais aussi, dans l'état des différents micropolluants et le type des sites existants dans la structure de l'adsorbant.

IV.6.1-Modélisation des isothermes

Il est impérativement intéressant de vérifier si certains modèles mathématiques de la littérature scientifique permettent la description mathématique des résultats expérimentaux.

En effet, l'étude expérimentale de l'adsorption des deux colorants sur les trois adsorbants, a permis de traiter des résultats d'adsorption à l'aide de deux modèles : modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich qui sont représentés dans le tableau (IV.2) suivant :

Tableau IV.2 : Modèles de Langmuir et Freundlich.

Modèle	Equation	paramètres
Langmuir	$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{Q_{\max}}{K_1}$
Freundlich	$Q_e = K_f \cdot C_e^n$	$\frac{K}{n}$

L'application de ces deux modèles a permis non seulement de se rendre compte de la bonne concordance des modèles suggérés avec les points expérimentaux, mais aussi, de calculer les paramètres liés à chaque modèle. Le calcul de ces paramètres a été obtenu à l'aide du logiciel « ORIGIN 8 » dont le principe est basé sur les méthodes d'optimisation non linéaires. Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption réalisées sont dressés dans les deux tableaux suivants :

Tableau IV.3 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour le RhB.

Modèle	Langmuir			Freundlich		
Adsorbant	$Q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	K (L.g ⁻¹)	R ²	K (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ g ⁻¹)	n	R ²
ESP	389665,26	9.74*10 ⁻⁶	0.89	1.52	1.28	0.92
EMP	341436,93	6.25*10 ⁻⁶	0.77	0.12	1.83	0.9
ECP	359820,19	3.21*10 ⁻⁶	0.65	0.0011	2.93	0.8
ESPA	473465,1	3.32*10 ⁻⁶	0.59	0.0013	3.04	0.93

Tableau IV.4: Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour le MO.

Modèle	Langmuir			Freundlich		
Adsorbant	$Q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	k (L.g ⁻¹)	R ²	K (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ g ⁻¹)	n	R ²
ESP	280498,26	4,45*10 ⁻⁶	0,61	4.42*10 ⁻⁴	3.23	0.87
EMP	229423,44	4,17*10 ⁻⁶	0,66	1.4*10 ⁻³	2.81	0.94
ECP	160899,21	4.56*10 ⁻⁶	0.52	1.71*10 ⁻⁴	3.32	0.8
ESPA	311734.39	5.88*10 ⁻⁶	0.67	0.02	2.37	0.83

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs des deux modèles, nous pouvons conclure que le model de Freundlich est plus probable pour modéliser l'adsorption des deux colorants étudiés sur les quatre adsorbants employés.

La valeur ($n > 1$) suggère que les liaisons d'adsorption sont fragiles et plutôt de type physiques. Ainsi, la quantité adsorbée augmente et les premières molécules fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale ce qui se traduit par une couche bien adsorbée à la quelle les molécules suivantes pourraient s'adsorber verticalement.

Les valeurs des paramètres de Freundlich indiquent d'une manière générale que les adsorptions sont favorables pour les deux colorants.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Layoune Meziane, Bouchnafa Abd Errahim; « adsorption en mélange de composés organiques hydrosolubles sur argiles pontées – influence de co-adsorbat » ; PFE ; Université de Blida ; (2005).
- [2] Bouras Omar ; « Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation » ; thèse de doctorat ; l'université de limoges ; (2003).
- [3] Hemsas Sabrina ; « Contribution A l'étude de la de coloration des eaux sur grignons d'olives valorises-Etude dynamique- »; thèse de magister; Uuniversité M'hamed Bougara Boumerdès; (2008).
- [4] A. E. Leitch a, P. B. Armstrong a, K. H. Chu a; «Characteristics of dye adsorption by pretreated pine bark adsorbents»; International Journal of Environmental Studies; (2006); p: 59-66.
- [5] Graciela Palmaa, Juanita Freerb, Jaime Baeza; « Removal of metal ions by modified Pinus radiata bark and tannins from water solutions »; Water Research 37; (2003); p: 4974–4980.
- [6] Ruchi Srivastavaa, D.C. Rupainwarb; «Eucalyptus bark powder as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for various dyes»; Desalination and Water Treatment; (2009); p: 302–313.
- [7] L. C. Morais, E. P. Gonçalves, L. T. Vasconcelos, C. G. González Beça; « Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on Eucalyptus bark – Adsorption equilibria »; Environmental Technology, (2010), p:577-583.
- [8] L. C. Morais, O. M. Freitas, E. P. Gonc Alves, L. T. VASCONCELOS landc. G. Gonzaâlez Bec; «Reactive dyes removal from waste waters by adsorption on Eucalyptus bark: variables that define the process»; Université de Porto; PII: S0043-1354(98)00294-2; (1998).
- [9] Ghodbane Ilhem, Nouri Loubna, Hamdaoui Oualid, Chiha Mahdi; «Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II)ions from aqueous phase by Eucalyptus bark»; Journal of Hazardous Materials; 152; (2008); p: 148–158.

[10] Ruchi Srivastava, D.C Rupainwar; « A comparative evaluation for adsorption of dye on Neem and Mango bark powder »; India Journal of Chemical Technology Vol. 18, (2011), p: 67-75.

[11] Satish Patil , Sameer Renukdas , Naseema Patel; «Removal of methylene blue, a basic dye from aqueous solutions by adsorption using teak tree (Tectona grandis) bark powder» ; International Journal of Environmental Sciences; volume 1; No 5;(2011).

[12] G.Mckay, J.F.Porter, G.R.Prasad; «The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials»; University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, (1998).

[13] Tan, Lean.Seey, Jain, K, Rozaini, C.A; «Adsorption of textile dye from aqueous solution on pretreated mangrove bark, an agricultural waste: equilibrium and kinetic studies»; Journal of applied sciences in Environmental Sanitation; Volume 5; Number; (2010); p:283-294.

[14]. Tan Lean Seey, Mohd Jain Noordin, Mohd Kassim; «Characterization of Mangrove Bark as a Potentially Low-Cost Adsorbent for Reactive Dye Removal from Aqueous Solutions: Equilibrium, Mechanisms and Kinetics»; Int. J. Pure Appl. Sci.Technol; 9(1) (2012); pp. 9-19

[15] Paul Egwuonwu DIM; «adsorption of methyl red and methyl orange using different tree bark powder » ; University of Nottingham; Volume. 4 No. 1; (2013).

[16] Cédric Astier; « Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique » ; thèse de doctorat ; Université de Limoges ;(2010).

[17] J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore; «Molecular Cell Biology»; Second Edition;Scientific American Books, Distributed by W .H. Freeman and company; (1990).

[18] Sophie. Gendrault. Derveaux ; «Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine»; thèse de doctorat; Institut national des sciences appliquées de Lyon; (2004)

[19] EPFL - Laboratoire de matériaux de construction ; chapitre 1 « Structure du bois ».

- [20] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian; A review of potentially low-cost Sorbents for heavy metals; Water Res 33; (1999); p: 2469–2479.
- [21] Martin Claude Ngueho Yemele, Revue de littérature université Laval; Chapitre 1; (2008).
- [22] J.-F. Fiset, J.-F. Blais, R. Ben Cheikh, R. Dayaltyagi; « Review on métal removal from effluents by adsorption on saw dusts and wood barks »; Revue des sciences de l'eau; 13/3 ; (2000); p:325-349.
- [23] Grah Patrick ATHEBA ; «Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé»; thèse de Doctorat ; Université Paul Verlaine, Metz ;(2009).
- [24] Zermane Faiza ; «Adsorption des acides humiques de l'eau de mer synthétique sur une bentonite modifiée»; thèse de magister ; Université saad Dahleb de Blida ; (2005).
- [25] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31(1980), 385-427.
- [26] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31 (1980) 33-62.
- [27] Emna Errais ; « Réactivité de surface d'argiles naturelles-étude de l'adsorption de colorants anioniques » thèse de doctorat ; Université de Strasbourg ; (2011).
- [28]:Errassifi, F., «Mécanismes d'adsorption du Risedronate par des phosphates de calcium biologiques : Applications aux biomateriaux. », Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad, (2011).
- [29] Carmen Manole Creangă ; «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)»; thèse de doctorat ; Institut national polytechnique de Toulouse; (2007).
- [30].Mofridj Amina <<préparation de charbon actif à base d'alfa et application à l'adsorption du Zinc et du Cadmium (étude comparative) université de saad dahleb de blida 2012
- [31] Sabiha Hamidouche ; « Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants organophiles à base d'argiles pontées et d'alginate de sodium. Application à l'adsorption du pentachlorophenol » ; mémoire de magister ; Université de Blida ; (2008).
- [32] Nouredine Barka ; «Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif»; PFE; Université Ibn Zohr,

Agadir ; (2004).

[33] N. Naib, "Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grig non d'olive, modélisation par les plans d'expérience", Mémoire de Magister., Université M' Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.

[34] Shaobin, W., Eko, A; « Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite»; Journal of Colloid and Interface Science; 314; (2007); p: 25–31.

[35] Lemzeri Houria ; « Réponses écophysiologiques de trois espèces forestières du genre Acacia, Eucalyptus et Schinus (A.cyanophylla, E.gomphocephala et S. môle) soumises à un stress salin » ; thèse de magister ; Université Mentouri Constantine ; (2007).

[36] « Les plantes adaptées aux jardins et espaces verts varois » ; Les carnets varois de l'environnement n°5 Avec la collaboration de la Direction de l'Environnement et de l'équipement rural 390, avenue des Lices BP 1303 - 83076 Toulon Cedex.

[37] Zubair Béjaoui, Ali Albouchi, Mohamed .S. Lamhahamedi, Mohamed Hédi El Aouni; «Effet d'un assèchement édaphique sur la croissance, l'allocation de biomasse et les relations hydriques chez Casuarina» ; institue national de recherches en génie rural, eaux et forêts, Tunisie ; (2008).

[38] Chahrazed Boukhalfa ; «Fixation des Ions Sulfate et Cuivre (II) sur des Surfaces de type Oxy-hydroxyde cas du Ferrihydrite »; thèse de doctorat Université ; Mentouri de Constantine ; (2009).

[39] Mahasin F. Al-Kadhemy, Israa F. Alsharuee, Ali Abid D. Al-Zuky;« Analysis of the Effect of the Concentration of Rhodamine B in Ethanol on the Fluorescence Spectrum Using the "Gauss Mod" Function» ;Journal of Physical Science, Vol. 22(2); (2011); 77–86,

[40] Selmani, F ; « Etude de l'adsorption en mélanges binaires des colorants cationiques sur une argile organophile pontée au titane. », Mémoire de magister, Université de Blida, (2011).

[41] Alok Mittal, Arti Malviya, Dipika Kaur, Jyoti Mittal, Lisha Kurup; «Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials»; Journal of Hazardous Materials; 148 ;(2007); p: 229–240.

[42] Oubagha noura ; « Décontamination des eaux contenant les colorants Textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique » ;thèse de magister; université de Mouloud Mammeri Tizi Ouzou ; (2011).

[43] Talidi Abdellah ; « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée » ; thèse de doctorat ; université mohammed v – Agdal, Rabat-Maroc; (2006) ; P : 38,45.

[44] M. A. Al-Ghouti, J. Li, Y. Salamh, N. Al-Laqtah, G. Walker, M. N. M. Ahmad; «Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent»; Journal of Hazardous Materials;176 ; (2010); p: 510-520.

[45] Karine Flogeac «Etude de la capacité de rétention de produits Phytosanitaires par deux solides modèles des Sols. Influence de la présence des cations Métalliques » ; thèse de doctorat ; université de Reims Champagne-Ardenne ; (2004).

[46] Y, Guo., J, Zhao., H, Zhang., S, Yang., J, Qi., Z, Wang., H, Xu., « Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions »; J. Dyes and pigments; 66; (2005); p:123-128.

[47] Li, L., Liu, S., Zhu, T; « Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B. ». J. Environmental Sciences 2010, 22(8) 1273-126.

[49] J, Anandkumar., B, Mandal; « Adsorption of chromium (VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies »; J. Hazardous Materials; 186; (2011); p:1088-1096.

[49] Akar S.T, Uysal R; «Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I.Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies»; Chemical Engineering Journal; 162; (2010); p: 591-598.

[50] Hasnain Isa M, Lee Siewlang, Faridha. A.H Asaari, Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas ; «Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, Dyes and pigments»; 2007, vol. 74, n°.2, Paris, pp. 446-453.