

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ « SAAD DAHLEB » BLIDA 1

Faculté des sciences et technologies

Département de Génie des procédés



Laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux
appliqués à l'environnement

Option : Génie des procédés des matériaux –Master2-

Valorisation d'un déchet forestier
application à l'adsorption de colorants
textiles

Présenté par :

- *Bouguerra Nesrine.*
- *Fafou Marwa.*

Encadreurs :

M^{me} N. Bouchenafa.
M^{me} A. Amara.

Année Universitaire :

2019/2020

RÉSUMÉ

Le domaine d'adsorption a eu des prospérités ces dernières années, plusieurs recherches ont été faites pour avoir un remplaçant du charbon actif, des adsorbants à moindre coût d'origine végétale. L'idée des biosorbants n'est pas nouvelle mais le défi est d'avoir à moindre prix possible un adsorbant avec des capacités très élevés.

Dans ce travail, nous avons préparé un biosorbant à partir d'un déchet forestier qui est la caroube sauvage pour la purification des eaux usées des industries textiles chargées en colorants cationiques (Bleu de méthylène, Vert brillant).

L'influence des différents paramètres à savoir le temps de contact, la masse de biosorbant, la concentration initiale de solution ainsi que le pH a été étudié, la biomasse a été caractérisée par le pH du point isoélectrique.

L'étude comparative de l'adsorption pour les deux tailles de particules de biomasse (100 μ m et 300 μ m) avec une concentration initiale de colorant de 20 mg/l a montré que le taux d'adsorption pour une taille de particules de 100 μ m est plus important que celui de 300 μ m.

La modélisation de la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo deuxième ordre.

Mots clés : Adsorption, rejets textiles, colorants, déchet forestier, caroube sauvage.

ABSTRACT

The adsorption domain has flourished in the recent years many researches have been done to find a substitute for activated carbon that should be cheaper low-cost adsorbents of vegetable origin, the idea of biosorbents isn't new but the challenge is to find an adsorbent with very high capacities at the lowest possible price.

In this study, we have prepared a biosorbent from a forest waste that is wild carob to the purification of wastewater from textile industries loaded with cationic dyes (Methylene blue, Brilliant green).

The influence of different parameters such as contact time, biosorbent mass, initial solution concentration as well as pH was studied, the biomass was characterized by the pH of the isoelectric point.

The comparative study of the adsorption for the two sheets of biomass particles (100 and 300 μm) with an initial dye concentration of 20 mg / l has shown that the adsorption rate for a particle size of 100 μm is more important than that of 300 μm .

Modelling of adsorption kinetics follows the pseudo second order model.

Key words: Adsorption, textile wastewater, dyes, vegetal wastes, wild carob.

ملخص

عرف مجال الامتزاز في السنوات الأخيرة ازدهارا حيث تم إجراء العديد من الأبحاث بهدف الحصول على بديل للكربون المنشط، على ان يكون ذا تكلفة منخفضة مستخلصة من مواد ذات أصل نباتي، فكرة المواد الماصة الحيوية ليست جديدة ولكن يكمن التحدي في ايجاد ممتزٍ بديل بقدرات عالية وبأقل تكلفة ممكنة.

في هذا العمل، قمنا بإعداد ماص حيوي من بقايا مخلفات الغابات وهو الخروب البري لتنقية مياه صرف مصانع النسيج المحملة بالأصبغ الكاتيونية (أزرق الميثيلين والأخضر اللامع).

تم دراسة تأثير عدة عوامل مختلفة أي وقت التلامس، كتلة الامتصاص الحيوي، التركيز الأولي للمحلول بالإضافة إلى درجة الحموضة، وتم تمييز الكتلة الحيوية من خلال درجة الحموضة عند النقطة ذات شحنة تساوي الصفر.

الدراسة المقارنة للامتزاز بين حجمين مختلفين للكتلة الحيوية (100 و300 ميكرومتر) بتركيز أولي للصبغ يبلغ 20 مجم / لتر أظهرت أن معدل الامتصاص للقطر 100 ميكرومتر أهم من معدل الكتلة ذات القطر 300 ميكرومتر.

تتبع النمذجة الحركية الامتزاز النموذج الزائف من الدرجة الثانية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، مياه صرف مصانع النسيج، الأصبغ، كتلة حيوية نباتية، نبات الخروب.

REMERCIEMENT

Nous remercions tout d'abord DIEU le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la bonne santé, la volonté pour pouvoir accomplir notre travail et de nous avoir guidé vers le bon chemin.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à notre promotrice

M^{me} N. Bouchenafa pour avoir accepté de nous encadrer.

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements à notre copromotrice M^{me} A. Amara pour tous ses efforts, pour le soutien qu'elle nous a témoigné la patience énorme tout au long de cette étude et ses encouragements dans les moments de doute malgré tous les conditions et les moments qu'on a passé ensemble. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour son aide, sa disponibilité et sa persévérance pour que nous puissions terminer ce travail et ses précieux conseils.

Nous tenons à remercier également notre chef de département M^{me} K. Boutemak et la responsable de l'option génie des matériaux M^{me} F. Zermane, les responsables du laboratoire de recherche de génie chimique Mr N. Ait Benhamou et M^{me} Samia, sans oublier M^{me} Nefissa, M^{elle} Meriem, M^{elle} Nadjat et M^{elle} Hania ainsi que tout le personnel technique et administratif du département génie des procédés.

Sans oublier tous les enseignants qui ont assuré notre formation durant notre cursus universitaire.

Enfin, nous remercions vivement tous les membres de jury d'avoir accepté de juger notre travail et tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Dédicace

Je dédie ce travail à la source d'amour, de tendresse et de courage

À ma chère mère..... À mon cher père.

*À la personne qui a toujours été là pour moi ma sœur jumelle *Safa*.*

*À la mémoire de ma tante qui me manque énormément *M. Sabah*
que dieu l'accueille dans son vaste paradis.*

*À l'homme qui a toujours voulu me voir réussir mon oncle
M. Nadjib que je porte toujours dans mon cœur.*

*À mes deux frères *Hassan* et *Yanis*..... À ma petite sœur
Dounia.*

*À *M^{me} Chenouf*. *Y* pour son aide et son soutien.*

À mon binôme et sa famille.

*À mes grands-parents spécialement ma grande mère *M. Dabbia*.*

À tous les professeurs de mon parcours d'études.

*Enfin à tout personne qui m'aime sincèrement qui a cru en moi et qui
a contribué à ma réussite.*

Marwa

Dédicace

À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur, à celle qui a abandonné ses rêves pour réaliser les miens, qui a supporté toutes les chances pour me réussir À la femme en or, je suis ici aujourd'hui, grâce à vous... À toi Mama.

À mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde.... À toi Papa.

*À mes précieux frères que j'aime *Hichem* et *Abdelrezzak*, mes sources de bonheur.*

*À mon cher fiancé *Riadh* À celui que je compte beaucoup, ma source de patience, À l'homme qui a partagé avec moi tous les difficultés.*

*À mes chers grands parents... À mes tantes *Mounia* et *Nabila* qui m'ont encouragé à chaque moment de ma vie.*

*À mon binôme *Marwa*, à nos moments incoubliables et à sa famille.*

*À ma chère *Faiza*, et à tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.*

Nesrine

TABLE DES MATIÈRE

Remerciement

Dédicaces

ملخص /Abstract/ Résumé

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre 1 : Les déchets forestiers.

1 Les déchets forestiers et agricoles.....	2
1.1. Valorisation des déchets forestiers et agricoles.....	2
1.2. Aspect environnemental des déchets agricoles.....	2
1.3. Composition chimique des déchets agricoles et forestiers.....	3
2. Généralités sur les bio-adsorbants.....	3
3. Le caroubier.....	4
3.1. Généralités sur le caroubier.....	4
3.2. Intérêt et utilisation du caroubier.....	5

Chapitre 2 : Généralités sur l'adsorption.

1. Définition.....	7
2. Les différents types d'adsorptions.....	7
2.1. Adsorption physique (physisorption).....	7
2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	8
3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	8
3.1. La nature de l'adsorbant.....	8
3.2. La nature de l'adsorbat.....	9
3.3. Les caractéristiques du milieu.....	10

4. Les paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants.....	12
4.1. La capacité de l'adsorption.....	12
4.2. La cinétique d'adsorption.....	12
5. Les isothermes d'adsorption.....	13
5.1. La classification des isothermes d'adsorption.....	13
6. La modélisation des isothermes d'adsorption.....	15
6.1. Le modèle de Langmuir.....	15
6.2. Le modèle de Freundlich.....	16
7. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant	17
8. Les applications de l'adsorption.....	18

Chapitre 3: Généralités sur les colorants.

1. Historique.....	20
2. Définition des colorants.....	20
3. Classification des colorants.....	21
3.1. Selon l'origine.....	21
3.2. Selon la nature chimique	21
4. Les propriétés acido-basiques des colorants	23
4.1. Les Colorants basique ou cationiques.....	23
4.2. Les colorants acides ou anioniques	23
5. Application des colorants.....	23
6. Toxicité et impact environnemental.....	23
7. Les Procédés d'élimination des colorants.....	24
7.1. Les Procédés chimiques.....	24
7.2. Les Procédés physicochimiques.....	24

Chapitre 4 : la méthode expérimentale.

1. Introduction.....	27
2. Produits utilisés.....	27

2.1. Le Bleu de méthylène (BM).....	27
2.1.1. Préparation de la solution synthétique du colorant BM.....	28
2.1.2. Préparation des solutions filles à partir de la solution mère.....	29
2.2. La Caroube sauvage.....	29
2.2.1. Préparation de la biomasse.....	29
3. Montage des essais de l'adsorption.....	30
4. Influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.....	30
4.1. Effet du temps de contact : Étude cinétique de la biosorption du BM sur le CS.....	30
4.2. Effet de la concentration initiale du BM.....	31
4.3. Effet de la variation de la masse de CS.....	31
4.4. Effet de la variation du pH.....	32
4.5. Le point isoélectrique- Point de zéro charge (pH_{PZC}).....	32
4.5.1. Mode opératoire.....	32
4.6. La spectrophotométrie UV-Visible.....	33
4.6.1. Étalonnage et courbe d'étalonnage du BM.....	33

Chapitre 5 : Résultats et discussions.

1. La caractérisation de la Caroube Sauvage - détermination du pH isoélectrique (pH_{PZC}).....	34
2. L'étude de l'élimination du BM par la CS.....	34
2.1. Détermination de la courbe d'étalonnage.....	35
2.2. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM sur la CS : l'étude cinétique de l'adsorption du BM.....	35
2.3. L'effet de la variation de la concentration initiale du BM- l'étude cinétique de l'adsorption	36
2.4. Effet de la masse de la CS sur l'adsorption du BM : l'étude cinétique de l'adsorption.....	38
2.5. La cinétique d'adsorption en fonction du pH du milieu.....	40
3. Modélisation de la cinétique de bio adsorption.....	43
3.1. Le modèle de pseudo premier ordre	43
3.2. Le modèle de pseudo second ordre.....	44

Conclusion générale.....

46

Annexes

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BM : Bleu de méthylène.

C : Concentration.

C₁ : Concentration de la solution mère en mg/L.

C₂ : Concentration de la solution fille en mg/L.

CA : Charbon actif.

C_e : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre en (mg.L⁻¹).

COT : Carbone organique total.

CS : Caroube sauvage.

DBO : Demande biologique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

I : Intensité du faisceau émergent.

I₀ : Intensité du faisceau incident.

k : Constante d'équilibre de l'adsorption.

k₁ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹).

k₂ : La constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre.

K_f : Constante relative à la capacité d'adsorption.

L : Épaisseur de la cuve.

n : (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

N.R : Non réalisée.

pH : Potentiel d'hydrogène.

pH_f : Potentiel d'hydrogène finale.

pH_i : Potentiel d'hydrogène initial.

pH_{pzc} : Potentiel d'hydrogène du point de charge nulle.

pKa : Constante d'acidité.

Q_{ads} : Quantité adsorbée.

Q_{eq} : Quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg. g⁻¹).

Q_{max} : Quantité maximale d'adsorption (mg. g⁻¹).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t.

PPM: Partie par million.

R : Rendement.

V₁ : Volume de la solution mère en mg/L.

V_2 : Volume de la solution fille en mg/L.

ϵ : Coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

λ : Longueur d'onde.

μm : Micromètre.

LISTE DES FIGURES

Chapitre 2 : Généralités sur l'adsorption.

Figure 2.1 :	Schéma descriptif du procédé d'adsorption.....	7
Figure 2.2 :	Classification des isothermes d'adsorption.....	14
Figure 2.3 :	Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide : 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface.....	18

Chapitre 4 : Méthodologie expérimentale.

Figure 4.1 :	Poudre de bleu de méthylène (a) et structure chimique du BM (b).....	28
Figure 4.2 :	La caroube sauvage.....	29
Figure 4.3 :	La poudre de la caroube.....	29

Chapitre 5 : Résultats et discussions.

Figure 5.1 :	Le pH au point de charge nulle pH_{pzc} de la CS.....	34
Figure 5.2 :	La Courbe d'étalonnage de BM.....	35
Figure 5.3 :	Influence du temps de contact sur l'adsorption de BM pour les deux tailles de CS.....	36
Figure 5.4 :	Influence de la concentration sur la quantité adsorbée de BM (100 μ m).....	37
Figure 5.5 :	Influence de la concentration sur la quantité adsorbée de BM (300 μ m).....	37

Figure 5.6 :	Une photo des échantillons de solution de BM après adsorption sur de la CS pour une concentration de BM (a) 5mg/L (b) 20mg/L en fonction du temps	38
Figure 5.7 :	Effet de la masse de la CS sur l'adsorption du BM (100µm).....	39
Figure 5.8 :	Effet de la masse de la CS sur l'adsorption du BM (300µm).....	39
Figure 5.9 :	La cinétique d'adsorption en fonction de pH (100µm).....	40
Figure 5.10 :	La cinétique d'adsorption en fonction de pH (300µm).....	41
Figure 5.11 :	Le modèle de pseudo 1 ^{er} ordre (100µm).....	43
Figure 5.12 :	Le modèle de pseudo 1 ^{er} ordre (300µm).....	43
Figure 5.13 :	: Le modèle de pseudo 2 ^{ème} ordre (100µm).....	44
Figure 5.14 :	: Le modèle de pseudo 2 ^{ème} ordre (300µm).....	44

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1 : Les déchets forestiers.

Tableau 1.1:	Classification systématique du caroubier.....	5
Tableau 1.2:	Composition de la caroube en acides aminés.....	5
Tableau 1.3:	Composition de la caroube en g /100 g de matière comestible.....	6
Tableau 1.4:	Composition de la caroube en minéraux.....	6

Chapitre 2 : Généralités sur l'adsorption.

Tableau 2.1:	Résultats expérimentales réel des quantités d'adsorption du bleu de méthylène par la poudre de caroube	10
Tableau 2.2:	Résultats expérimentales réel des quantités d'adsorption du bleu de méthylène par la poudre de caroube.....	11

Chapitre 3 : Les colorants.

Tableau 3.1:	Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	20
Tableau 3.2:	Principaux groupements chromophores et aux auxochromes, classés par intensité croissante.....	21
Tableau 3.3:	Classification chimique des colorants.....	22

Chapitre 4 : Méthodologie expérimentale.

Tableau 4.1:	Produits chimiques	27
Tableau 4.2:	Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de méthylène.....	28

Chapitre 5 : Résultats et discussions.

Tableau 5.1:	Le temps, la quantité adsorbée à l'équilibre et le rendement.....	36
Tableau 5.2:	Les résultats optimaux d'effet de concentration sur la quantité de BM adsorbée pour les deux tailles des particules.....	38
Tableau 5.3:	Les quantités à l'équilibre et le rendement d'adsorption de BM pour chaque paramètre étudié et pour les deux différentes tailles de particules de CS.....	42
Tableau 5.4:	Les valeurs de paramètres (Q_e, K, R^2) pour les concentrations de BM des deux diamètres de CS.....	45

La bio sorption est un procédé utilisant la biomasse sous ses différentes origines animale bactérienne, fongique ou végétale pour ses propriétés exceptionnelles de séquestration de polluants en solution aqueuse. Le choix de la biomasse est motivé à la fois pour ses propriétés de rétention des éléments à décontaminer, mais également pour son abondance et son faible coût de production. Ainsi, les déchets forestiers ou la biomasse végétale sont fréquemment étudiés offrant des propriétés spécifiques telles que : abondance, non-toxicité régénération, biodégradabilité et une grande aptitude à la fonctionnalisation chimique.

Dans ce contexte, notre travail s'est intéressé à la valorisation d'un déchet forestier qui est la caroube sauvage pour l'élimination d'un colorant textile (le bleu de méthylène).

Ce mémoire comporte essentiellement cinq chapitres :

Les trois premiers chapitres sont consacrés à l'étude bibliographique dont :

- Le premier traite des généralités sur les colorants à savoir leurs caractéristiques et propriétés ainsi que les différents procédés de leur élimination.

- Le deuxième chapitre est consacré au phénomène de l'adsorption où nous avons présenté l'ensemble des paramètres ayant une influence sur l'efficacité d'adsorption, les modèles cinétiques utilisés et les isothermes d'adsorption.

- Dans le troisième chapitre nous avons défini les déchets forestiers et agricoles, leurs aspects environnemental et leurs compositions en particulier le Caroubier.

- L'avant dernier chapitre expose les différents protocoles et dispositifs expérimentaux ainsi que l'appareil utilisé pour analyse expérimentale.

- Pour le dernier chapitre et dans un premier temps, nous avons entrepris les différentes étapes de préparation de la biomasse, de la récolte jusqu'à l'obtention de la poudre de la Caroube Sauvage. Dans un second temps, nous nous sommes concentrés sur le rôle que peut jouer le déchet traité comme adsorbant du colorant basique bleu de méthylène en solutions aqueuses. Pour ce faire, nous avons notamment étudié l'influence des différents paramètres sur la sorption la cinétique d'adsorption, le pH du milieu, la concentration initiale du colorant ainsi que la masse et la taille des particules du biosorbant.

Les résultats de l'étude des différents paramètres ont été obtenus par analyse par spectrophotométrie UV-VISIBLE.

Enfin, nous exposons les conclusions de cette étude où nous résumons l'essentiel de nos résultats et nous terminerons par des recommandations et des perspectives.

1. Les déchets forestiers et agricoles :

La mécanisation a permis d'augmenter les récoltes et par conséquent la quantité des déchets d'origine végétale. Cependant, la nature et l'homme ont développé différentes voies pour leur transformation, leur décomposition et leur valorisation. D'autre part, l'évolution démographique de l'humanité a provoqué une augmentation exponentielle des besoins alimentaires entraînant l'essor des industries agroalimentaires. Ces dernières engendrent de nouveaux types de déchets. Il s'agit des produits résultant de la transformation des matières premières en alimentation humaine. Dans le passé, les volumes produits n'étaient pas considérables et avaient un impact négligeable sur l'environnement. Actuellement, ces déchets sont produits de façon importante dans des espaces restreints et constituent de ce fait un danger potentiel pour l'écosystème [1].

1.1. Valorisation des déchets forestiers et agricoles :

Les déchets forestiers et agricoles constituent un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle. L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. En générale, les résidus agricoles et agroalimentaires sont utilisés pour l'alimentation animale voire humaine, comme amendement organique, comme source d'énergie, comme matériaux de constitution, etc. Cependant, il faut souligner qu'une grande partie de ces déchets n'est pas valorisée et souvent abandonnée ou incinérée à l'air libre. Il semble donc intéressant de trouver de nouvelles voies pour promouvoir ces matériaux [1, 2].

1.2. Aspect environnemental des déchets agricoles :

La course à la productivité entraîne la pollution de l'environnement par les nitrates, les pesticides, etc. En effet, les déchets agricoles sont riches en matières organiques et leur rejet peut favoriser l'eutrophisation des cours d'eaux, ainsi, les taux en nitrates et en phosphore sont déterminants dans l'eau de consommation.

Les déchets agricoles, notamment les déchets d'élevage, contiennent des quantités importantes d'azote et de phosphore, qui peuvent contaminer les nappes phréatiques par l'eau de drainage. De plus, ils peuvent aussi dégrader la qualité de l'eau en augmentant sa teneur en COT, DCO et DBO. Le sol peut aussi être contaminé par la présence de certains

métaux lourds dans les déchets agricoles suite à l'emploi de composés organométalliques comme les pesticides, les insecticides, etc. Enfin, les odeurs constituent un problème pour les habitants proches de ces sources de déchets [3].

1.3. Composition chimique des déchets agricoles et forestiers :

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines, etc. Les composés minéraux (Ca, K, Mg, Na, Si, certains métaux lourds) représentent une faible proportion dans les déchets agricoles. Leur présence est néanmoins nécessaire pour le développement des plantes. Les substances inorganiques constituent les cendres d'incinération. Du fait de la diversité des déchets des espèces végétales, il n'est pas possible de donner une composition chimique type pour les déchets végétaux [1].

2. Généralités sur les bio-adsorbants :

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bio produits bio polymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans.

Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables non toxique et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écales de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques.

En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière qui permet d'entrevoir des capacités à complexer ou adsorber [4].

Ce comportement est essentiellement attribué :

- A la grande réactivité des groupes fonctionnels qui permet d'étendre le champ d'application des polymères (possibilités de greffage de groupements chimiques spécifiques).
- A la structure flexible des chaînes de polymères qui aboutit à des comportements particuliers en solution (propriétés viscosifiantes) [2].

Les bio-adsorbants sont des candidats potentiels à la synthèse de nouveaux filtres organiques adsorbants.

En particulier, parmi les nombreuses substances, les biopolymères ou polysaccharides occupent une place de choix et font l'objet de nombreuses études prometteuses [5].

Plusieurs travaux publiés sur l'adsorption des polluants par des biomasses extraites des déchets forestiers montrant l'importance d'utilisation de biomasse végétale pour l'adsorption des polluants :

Natali F. Cardoso a montré l'efficacité d'adsorption de la coquille de cupuassu (fruit connue en brésil) pour l'élimination de deux colorants (bleu direct et réactive rouge) [4].

M.Tukaram bai a montré que la bagasse de canne à sucre peut être utilisée comme un bon biosorbant alternatif à faible coût pour le traitement des effluents contenant du jaune d'éosine [6].

Bahdesin Gezer a prouvé que la poudre de caroubier est l'un des adsorbants issus des déchets forestiers les plus efficaces pour l'élimination du bleu de méthylène [7].

3. Le caroubier :

3.1. Généralités sur le caroubier :

Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) est une espèce agro-sylvo-pastorale possédant d'énormes intérêts socio-économiques et écologiques. Grâce à ses propriétés d'adaptation poussées aux contraintes hydriques, cet arbre s'installe aisément dans les zones arides et semi-arides [8, 9].

Tableau 1.1 : Classification systématique du caroubier.

Règne	Plantae
Embranchement	Tracheobionta
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	<i>Magnoliopsida</i>
Sous-classe	Rosidae
Ordre	Fabales
Famille	Fabaceae
Sous-famille	Césalpinoïdae
Genre	<i>Ceratonia</i>
Espèce	<i>Ceratonia siliqua</i> L.

3.2. Intérêt et utilisation du caroubier :

Le caroubier est un arbre d'importance écologique, industrielle et ornementale indiscutable. Il se révèle actuellement l'arbre le plus performant parmi les arbres fruitiers et forestiers puisque toutes les parties de l'arbre (feuille, fleur, fruit, bois, écorce et racine) sont utiles, notamment le fruit, ils sont utilisés dans plusieurs domaines à savoir : pharmaceutique, cosmétique, alimentation et tannerie [9].

Tableau 1.2: Composition de la caroube en acides aminés [9].

Composant	Teneur (g/100g protéine)
Acide aspartique + Asparagine	18.25
Acide glutamique + Glutamine	9.65
Serine	6.80
Histidine	2.80
Glycine	3.55
Thréonine	5.10
Arginine	3.20
Alanine	10.55
Proline	5.80
Tyrosine	1.70
Valine	9.05
Méthionine	1.40
Cystéine	0.80
Isoleucine	3.80
Leucine	9.30
Phénylalanine	3.10
Lysine	4.20
Tryptophane	0.95

Tableau 1.3 : Composition de la caroube en g /100 g de matière comestible.

Composant	Poudre de caroube
Humidité	9.03
Glucides	38.7
Glucides réducteurs	11.6
Glucides non réducteurs	27.1
Fibres	7.24
Tannins	3.75
Protéines	5.82
Lipides	0.74
Cendres	2.48

Tableau 1.4 : Composition de la caroube en minéraux.

Composant	Teneur (mg/100g Ms)
Potassium	970
Phosphore	71
Calcium	300
Magnésium	60
Fer	1.88
Manganese	1.29
Zinc	0.75
Cuivre	0.85

1. Définition :

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, au cours de ce processus l'adsorbat vient se fixer sur la surface d'un solide appelés adsorbant, il y aura donc le transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobe, hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [10].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permet de distinguer deux types d'adsorption (adsorption physique et adsorption chimique) [11].

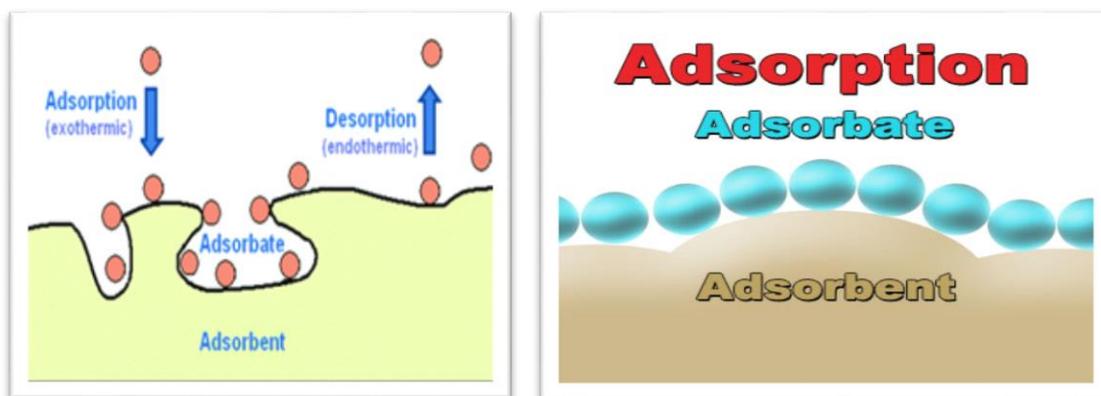


Figure 2.1 : Schéma descriptif du procédé d'adsorption.

2. Les différents types d'adsorption :

2.1. Adsorption physique (physisorption) :

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [12].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies d'interaction mise en jeu faible jusqu'à 50 KJ .Il n'y a pas de formation de liaison c'est le résultat de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines [13].

C'est un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) qui ne conduit pas à la modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires du produit adsorbé [14].

2.2. Adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique est due à la formation d'une liaison chimique covalente plus permanente entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par rapport à la physisorption l'adsorption est plus élevée (2 à 100 Kcal /mol contre quelques Kcal /mol). La fixation de l'adsorbat est irréversible sur des sites d'adsorption très spécifiques, elle est aussi favorisée à température élevée [13].

3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

3.1. La 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 [15].

3.1.1. La surface spécifique :

La dépendance de la cinétique d'adsorption de 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 qui peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [16].

3.1.2. La porosité :

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [16, 17].

La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur taille [18].

3.1.3. La polarité :

Un soluté polaire a une affinité pour un solvant ou un adsorbant 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...) [16].

3.2. La nature de l'adsorbat :

3.2.1. La solubilité :

D'après la règle de Lundenius, moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée [25].

3.2.2. La taille de la molécule :

La taille de la molécule a également une influence directe sur l'adsorption, les molécules dont la 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, les molécules de taille relativement importante se déplacent difficilement à l'intérieur des pores à cause de leur taille relativement importante [19].

P.T. Juchen et al ont publié un manuscrit sur l'élimination du colorant bleu réactif 5G par la bagasse de malt comme biomasse, l'objectif de cette étude était d'évaluer l'influence de tailles des molécules sur l'adsorption, pour cela une variation de taille des particules (0.24, 0.33, 0.55, 1.09, 1.4 mm) a été examinée, comme résumé de résultats d'après l'étude la capacité maximale d'adsorption est remarquée avec un diamètre de 1.4mm (19.84mg/g) et 0.33mm (19.73mg/g), ce qui montre l'influence de la tailles des particules sur l'adsorption[20].

3.2.3. Le pKa :

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption [21].

3.3. Les caractéristiques du milieu :

3.3.1. Le pH de milieu :

L'adsorption qui est un phénomène de surface dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge [15].

La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H^+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH^- élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater l'état de neutralité de cette dernière, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle) [18, 20, 22].

Bahdesin Gezer a publié un article sur la capacité d'adsorption pour éliminer le bleu de méthylène des eaux usées avec de la poudre de la caroube, il a travaillé sur l'influence de plusieurs paramètres (pH, taille des particules) qui sont groupés dans le tableau 2.1 [7] .

Tableau 2.1: Résultats expérimentales réel des quantités d'adsorption du bleu de méthylène par la poudre de caroube.

Std. order	pH (X_1)	Ultrasound frequency (Hz) (X_2)	Particle size (μm) (X_3)	Dye adsorbed q_e (mg/g) (Y_1)
1	2.00	30.00	100.00	185.17
2	8.00	30.00	100.00	220.73
3	2.00	50.00	100.00	196.81
4	8.00	50.00	100.00	239.18
5	2.00	40.00	50.00	182.36
6	8.00	40.00	50.00	206.35
7	2.00	40.00	150.00	220.54
8	8.00	40.00	150.00	253.12
9	5.00	30.00	50.00	215.503
10	5.00	50.00	50.00	225.80
11	5.00	30.00	150.00	263.14
12	5.00	50.00	150.00	208.08
13	5.00	40.00	100.00	270.58
14	5.00	40.00	100.00	250.18
15	5.00	40.00	100.00	262.49
16	5.00	40.00	100.00	269.79
17	5.00	40.00	100.00	251.82

3.3.2. La température :

L'adsorption est un phénomène exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [15].

Çetin Doğar ont publié un article sur l'étude thermodynamique et cinétiques de la biosorption d'un colorant basique à partir d'une solution aqueuse en utilisant une biomasse, afin de voir l'influence sur l'adsorption ; plusieurs paramètres ont été varié : la concentration de 10-90 mg/l ainsi que le temps de contact de 5min jusqu'à 12h et une température de 293 K jusqu'à 333 K, le résultats obtenus de cette étude peut être résumé comme suit : le procédé est exothermique lorsque la température augmente la capacité d'adsorption diminue, elle augmente aussi avec l'augmentation de la concentration initiale du colorants [22,50,52].

Bahadisen Gezer [23] a étudié l'adsorption du colorant bleu de méthylène en utilisant la caroube comme nouveau adsorbant écologique pour la dépollution des eaux usées, il a été constaté que le processus d'adsorption est favorisé lors de l'augmentation de la température donc c'est un procédé exothermique. Les résultats de l'influence de la température ,de la concentration initiale et du temps de contact sont résumés dans le tableau 2.2 ci-après.

Tableau 2.2 : Résultats expérimentales réel des quantités d'adsorption du bleu de méthylène par la poudre de caroube.

Std. order	Adsorption temperature (°C) (X ₄)	Initial concentration (L) (X ₅)	Contact time (min) (X ₆)	dye adsorbed q _e (mg/g) (Y ₂)
1	25.00	10.00	240.00	231.48
2	45.00	10.00	240.00	128.76
3	25.00	30.00	240.00	242.12
4	45.00	30.00	240.00	147.03
5	25.00	20.00	120.00	208.84
6	45.00	20.00	120.00	134.18
7	25.00	20.00	360.00	224.85
8	45.00	20.00	360.00	119.75
9	35.00	10.00	120.00	149.03
10	35.00	30.00	120.00	177.90
11	35.00	10.00	360.00	155.77
12	35.00	30.00	360.00	198.14
13	35.00	20.00	240.00	171.53
14	35.00	20.00	240.00	168.58
15	35.00	20.00	240.00	170.18
16	35.00	20.00	240.00	171.41
17	35.00	20.00	240.00	170.33

4. Les paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants :

L'évolution de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liée à la cinétique d'adsorption.

La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbeur, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et les polluants [15].

4.1. La capacité de l'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un biosorbant est la quantité de polluants que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées, elle est le principal paramètre retenu en estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant est exprimée en mg ou mmole de polluant adsorbé par g de matériau sec [15, 22, 26, 24].

4.2. La cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance opératoire d'un adsorbant, elle permet d'estimer la quantité de polluants en fonction du temps.

La cinétique fourni des informations relatives au mécanisme d'adsorption et au mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Les vitesses d'adsorption sont beaucoup plus faibles en phase liquide qu'en phase gazeuse. Cette cinétique relativement lente se traduit par des délais assez importants pour atteindre l'équilibre d'adsorption [22, 24, 25].

4.2.1. Les modèles cinétiques d'adsorption :

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption parmi eux :

a. Le modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) :

Lagergren, (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante [26] :

$$\frac{dq_t}{q_t} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$$

Equation 2.1

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation I.1 donne :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - k_1 t$$

Equation 2.2

b. Le modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre :

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [24] :

$$dq_t/q_t = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$$

Equation 2.3

K_2 : La constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g / mol.min).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation I.3 donne :

$$q/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + q/q_t$$

Equation 2.4

5. Les isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

5.1. La classification des isothermes d'adsorption :

La capacité d'adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption [27].

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure 2.2 illustre la forme de chaque type d'isotherme.

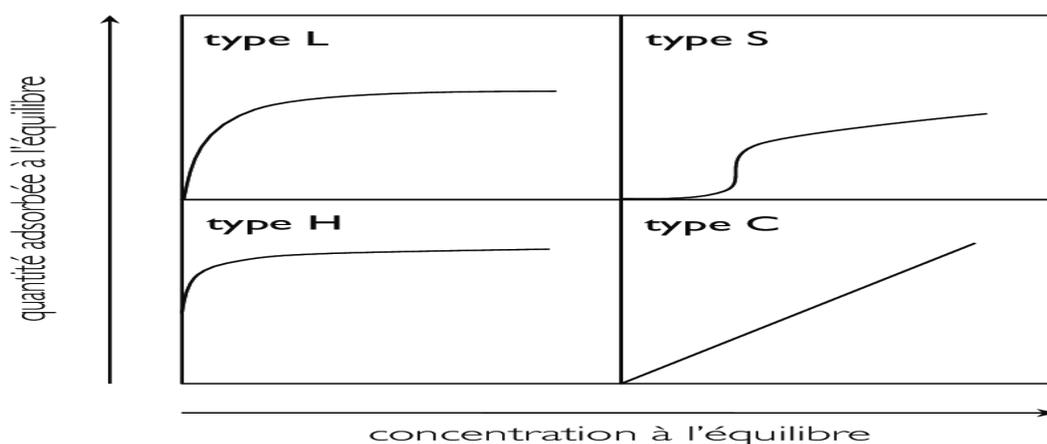


Figure 2.2 : La classification des isothermes d'adsorption.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- _ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci explique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et 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 [28].

a. 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, par une adsorption verticale des molécules de soluté comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part par une compétition d'adsorption forte de ces molécules avec le solvant [29].

b. Classe L :

Les isothermes de classe L se présentent à faible concentration en 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 horizontalement 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 [18].

c. 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 [18].

d. Classe C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une répartition 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 [30].

6. La modélisation des isothermes d'adsorption :

De nombreux modèles sont utilisés et parfois développés dans la littérature. Les plus communément utilisés dans le domaine d'adsorption sont : le modèle de Langmuir et de Freundlich.

6.1. Le modèle de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir reste de nos jours, l'un des modèles formellement le plus simple pour décrire la physisorption et la chimisorption. Il s'agit d'une vision dynamique du processus d'adsorption local [29, 50].

A l'équilibre, on retrouve une équation 2.5 telle que :

$$Q_e = Q_{\max} \left(\frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \right)$$

Equation 2.5

Q_e : La quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g).

Q_{\max} : La quantité maximale d'adsorption (mg/g).

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

K : La constante d'équilibre de l'adsorption.

Yusra Safa et al ont fait une étude cinétique sur l'utilisation de la coquille du riz pour l'élimination des colorants direct red-31 et direct orange-26 des solutions aqueuses, ainsi que l'évaluation de l'influence de certains paramètres : taille des particules, temps de contact, concentration initiale de solution et pH... parmi les résultats obtenue de cette étude , la capacité maximale de la biosorption de DR-31 et le DO-26 est observé a pH=2 et pH = 3 respectivement, l'étude du temps de contact a montré que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la valeur de ce dernier jusqu'à 180 min où l'équilibre commence et d'après ces résultats il a été marqué que la cinétique suit un modèle de pseudo second ordre et une isotherme de Langmuir [24].

6.2. Le modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique.

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée [17, 30,50].

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f C_e^n$$

Equation 2.6

Q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en (mg/g).

K_f : La constante relative à la capacité d'adsorption.

C_e : La concentration de l'adsorbant à l'équilibre en (mg/L).

La constante n (adimensionnelle) 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 des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1 l'isotherme devient linéaire donc de type C [31].

7. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant :

L'adsorption est un processus largement répandu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [29, 30].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés ce processus s'opère en plusieurs étapes.

Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.

Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

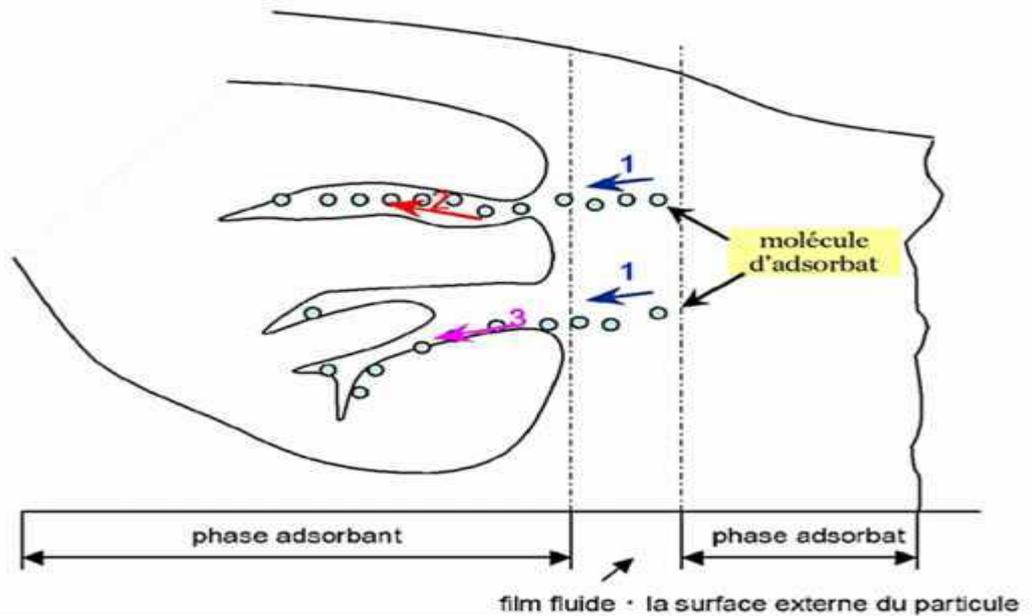


Figure 2.3 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide
1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface [31].

8. Les applications de l'adsorption :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- ✓ La rétention de très petites particules, comme les colloïdes.
- ✓ La rétention des composants à très faible concentrations, comme les impuretés ou les molécules des ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréable, voir une toxicité.
- ✓ La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange [32].

Parmi les applications industrielles diverses, on cite :

- La décoloration des jus sucrés, des liquides, des gaz et la chromatographie.
- La purification de divers produits pétroliers et de matière grasses animales et végétales.
- Le traitement et la purification des eaux.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- Les récupérations des solvants volatiles et de l'alcool dans le processus de fermentation [33].

Trobinsonen [17] a étudié la biosorption de cinq colorants textiles sur deux biosorbants d'origine végétale (le marc de pomme et la paille de blé). Pour les cinq colorants, différents paramètres ont été évalué à savoir la variation de la concentration, du pH et de la masse. Les résultats de cette étude ont montré que la variation de la masse des biosorbants utilisés n'a aucune influence sur la capacité d'adsorption.

1. Historique :

Les colorants étaient connus et utilisés il y a plus de 4000 ans. Les Sumériens, Grecs, Romains, Egyptiens, Mayas etc... les utilisaient abondamment notamment comme teintures et produits cosmétiques. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle les colorants appliqués étaient d'origine naturelle comme l'alizarine et l'indigo [35].

L'industrie des colorants synthétiques a vu le jour en 1856 quand le chimiste W. H Perkin a découvert accidentellement le « mauve » (aniline) en essayant de synthétiser la quinine artificielle pour soigner la malaria d'où le lancement d'une production après avoir breveté son invention. Depuis ce jour l'apparition de nouveaux colorants n'a cessé d'augmenter surtout après la découverte de la molécule du benzène en 1865 par Kekulé [36].

2. Définition des colorants :

Les colorants ont une grande variété de composés qui peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [37].

Les caractéristiques colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [38].

La relation entre la longueur d'onde absorbée et la couleur transmise est donnée dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [39].

longueur d'onde absorbée λ (nm)	Couleur absorbée (transmise)
400–435	Violet
435–480	Bleu
480–490	Vert bleu
490–500	Bleu-vert
500–560	Vert
560–580	Jaune-vert
580–595	Jaune
595–605	Orange
605–700	Rouge

Les colorants possèdent des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation les auxochromes [40].

Les principaux groupements chromophores et auxochromes sont reportés dans le tableau 1.2 suivant :

Tableau 1.2 : Principaux groupements chromophores et aux auxochromes [7].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (-NO ₂ Ou =NO-OH)	Alcoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

3. Classification des colorants :

3.1. Selon l'origine :

a. Naturelle :

- Végétale (indigo, garance, safran, orseille, cachou, curcuma, noix de galle, gaude).
- Animale (cochenille, pourpre).
- Minérale (oxyde de fer, graphite, ...) [42].

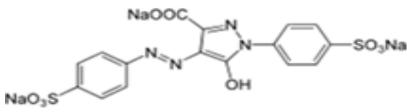
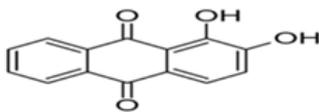
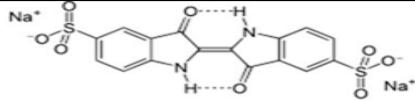
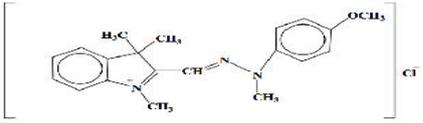
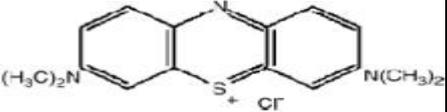
b. Synthétique :

Le benzène et ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [42].

3.2. Selon la nature chimique :

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore (tableau 1.3) :

Tableau 1. 3 : Classification chimique des colorants [43].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Exemple
Azoïques	Présence de groupe fonctionnel AZO ($-N=N-$)	Tatrazine 
Anthraquinoniques	Leur chromophore est un noyau qu'ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.	Alizarine 
Indigoides	Molécules qui dérivent de l'indigo.	Carmin d'indigo 
Polyméthinique	Dans cette catégorie de colorants on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores Méthine par un groupe azométhine N substitué.	Colorant jaune 28 
Nitrés et nitrosés	L'existence d'un groupe nitro ($-NO_2$) dans le rapport ortho par rapport à un groupe électrodonneur.	Colorant nitré 
Xanthènes	Composé organique tricyclique constitué d'un cycle de pyranne entouré de deux cycles benzéniques.	Fluorescéine 
Thiazines	Présence d'un cycle de quatre carbones d'un azote et un atome de soufre.	Bleu de méthylène 

4. Les propriétés acido-basiques des colorants :

Les colorants sont divisés en deux catégories selon la nature de la charge des groupes.

4.1. Les colorants basique ou cationiques :

Les colorants basiques possèdent des groupes chargés positivement, ils sont généralement sous forme de chlorures ou de sulfates.

4.2. Les colorants acides ou anionique :

Les colorant acides contiennent des groupes chargés négativement tel que les groupes carboxyle (-COOH) et hydroxyle des phénols (-OH). En raison de leur charge négative ce type de colorants se lie aux structures cellulaires chargées positivement [44].

5. Applications des colorants :

Les colorants sont employés dans différents domaines à savoir la teinture et impression sur plusieurs matières (fibre et tissus de tous genres, du cuir et des fourrures 3% , des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques 10% , du bain de filage des fibres chimiques , 10% papiers peints ,des encres , textiles 60%) , la préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ainsi que la colorations des denrées alimentaires et les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [45].

6. Toxicité et impact environnemental :

Les colorants sont des substances difficiles à décomposer par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et l'animal. Plusieurs études de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été réalisées.

En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés irritent la peau ; un eczéma et une ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane. Les colorants de synthèse à base d'amines comportent des risques cancérigènes et tumeurs urinaires en particulier les tumeurs bénignes et malignes de la vessie ; sur les milieux aquatiques et dans les rivières, les déchets des industries textiles chargés en colorants peuvent affecter grandement les animaux, les plantes et les micro-organismes vivant dans ces eaux [47].

7. Les procédés d'élimination des colorants :

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico- chimiques [48, 49] :

7.1. Les Procédés chimiques :

a. Les procédés d'oxydation classique :

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃) ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques y compris des colorants en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène est un procédé utilisé en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbon actif ou la nano-filtration [42].

b. Les procédés d'oxydation avancée (POA) :

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [43].

7.2. Les Procédés physicochimiques :

a. La coagulation-précipitation :

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation grâce à l'ajout de cations trivalents cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales suivie de leur agglomération (floculation) en micro floes puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents tels que le sulfate, le chlorure d'alumine, le chlorure et le sulfate ferrique ou de coagulants organiques de synthèse à caractère cationique tel que l'épichlorhydrine diméthylamine [44].

b. Les techniques membranaires :

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des

tailles moléculaires des composés mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de Co-solutés, du matériau, de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires et des phénomènes de colmatage etc...

Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse parmi eux, l'ultrafiltration et nano filtration sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes de colorants [45,46].

c. L'échange d'ions :

L'échange d'ions est un procédé par lequel dans certaines conditions un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [47].

d. L'adsorption :

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide l'adsorbant.

Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitements des eaux [48].

Ces dernières années, d'autres adsorbants moins chers et plus efficaces ont été développés. Les déchets forestiers étant moins chers et renouvelable, la tendance vers ces matériaux alternatifs comme adsorbant a augmenté.

Les nombreux travaux publiés montrent l'importance d'utilisation de biomasse comme adsorbant :

Bhattacharyya a obtenu un taux d'adsorption de 93% pour le bleu de méthylène à 25 mg/L adsorbé sur 2g de poudre de feuilles de neem (*Azadirachta indica*) comme biosorbants au bout d'une heure, les résultats des expériences ont montré une relation proportionnelle entre la quantité adsorbée et la concentration de colorant .

Aucune influence de pH sur la capacité d'adsorption n'a été remarquée [50].

Tamer Akar a montré que la biosorption de l'acide bleu (AB 40) par une le Thuya de Chine (*Thuya orientalis*) est rapide et l'équilibre est atteint au bout de 50 min plusieurs paramètres ont été évalué à savoir la variation de la concentration initial et le pH du milieu une augmentation de la capacité d'adsorption à pH = 4 et pH = 1 a été remarquée [51].

A.R.khataee a fait une étude sur l'utilisation des algues vertes *Spirogyraspa* pour l'élimination de trois colorants textiles (l'acide Orange 7 (AO7), C.I, le rouge basique 46 (BR46) et le bleu basique 3 (BB3)). Il a montré que la capacité d'adsorption diminuée avec la variation de concentration et l'équilibre est atteint à 60 min. Le $pH_{PZC} = 4$ a permis de constater que le pourcentage de colorant adsorbée le plus élevée de AO7 a été observé à un pH acide, de BR46 a un $pH=10$ et pour BB3 à un pH alcalin [52].

Smilja Markovic a étudié l'application des particules de coquille de pêche crues pour l'élimination du colorant basique bleu de méthylène, il a constaté que l'adsorption du bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale dans le milieu réactionnel et la diminution de la valeur du pH. Par contre une valeur de $pH = 12$ n'a pas d'influence sur la capacité de l'adsorption [53].

1. Introduction :

Ce chapitre expose la nature et les propriétés du matériel et des réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant la préparation du matériau utilisé et l'étude cinétique pour une modélisation de la cinétique d'adsorption ainsi que l'influence des différents paramètres sur l'évolution de la cinétique d'adsorption (la concentration du colorant, la masse du biosorbant, le pH du milieu etc.....). Il s'agit de mettre en application l'adsorption du bleu de méthylène sur de la caroube sauvage.

2. Produits utilisés :

Les produits utilisés dans l'étude expérimentale sont regroupés dans le tableau 4.1 :

Tableau 4.1 : Produits chimiques.

Produit	Formule Chimique	Pureté (%)	Densité	Fournisseur
Nitrate de Potassium	KNO ₃	99.4	2,11 g/cm ³	PanreacQuimica
Acide Chlorhydrique	HCl	36	1,19 g/ cm ³	PanreacQuimica
Hydroxyde de sodium	NaOH	98.8	2,13 g/cm ³	PanreacQuimica

2.1. Le Bleu de méthylène (BM) :

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium chlorure, de formule brute C₁₆H₁₈ClN₃S (figure 4.1). Sa masse molaire est de 319,852 g/mol. Il est très soluble dans l'eau.

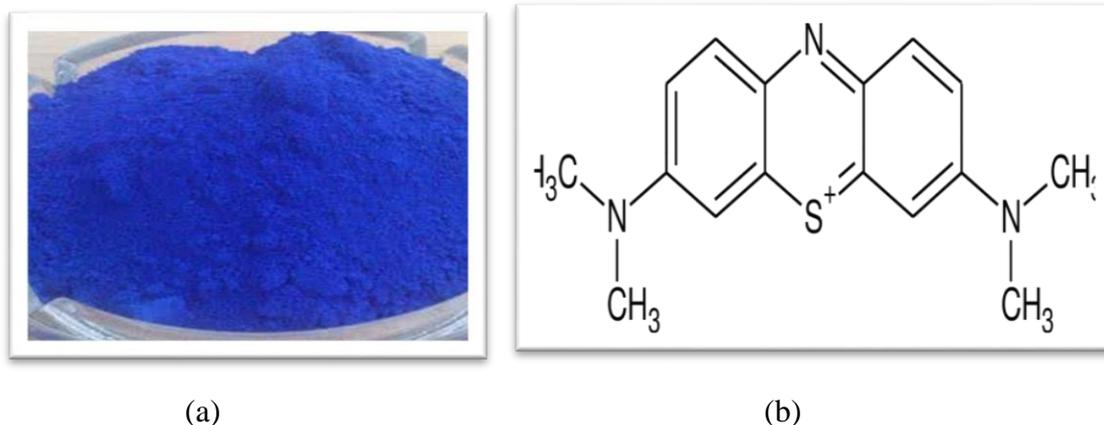


Figure 4.1 : La poudre de bleu de méthylène (a) La structure chimique du BM (b).

Tableau 4.2 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de méthylène.

Nom	Bleu de Méthylène
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse moléculaire	319,86 g/mol
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ_{\max} (nm)	663
pKa	3,8

2.1.1. Préparation de la solution synthétique du colorant BM :

La solution mère est préparée en faisant dissoudre 0.02g de la poudre de bleu de méthylène pur dans 1L d'eau distillée.

2.1.2. Préparation des solutions filles à partir de la solution mère :

Les solutions filles utilisées dans les essais de l'adsorption sont obtenues par dilution de la solution mère du bleu de méthylène.

2.2. La Caroube sauvage :

La caroube sauvage utilisée dans ce protocole expérimental a été récoltée au niveau de la région de Blida durant la période du mois de juillet – septembre.

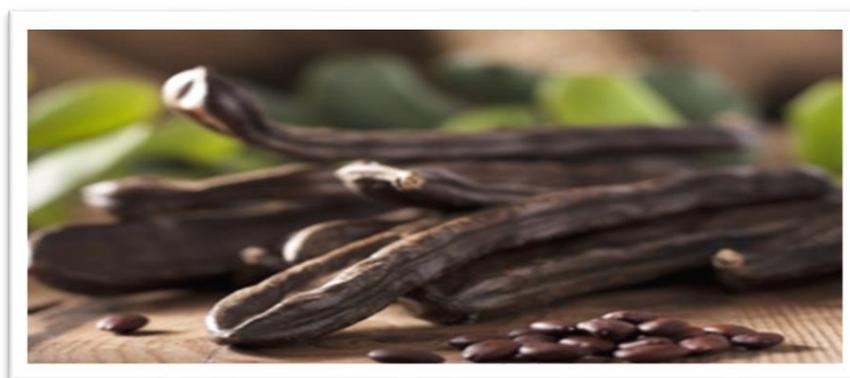


Figure 4.2 : La caroube sauvage.

2.2.1. Préparation de la biomasse :

La caroube récoltée est préalablement nettoyée à l'eau de robinet pour éliminer les impuretés puis séchée en premier lieu à l'air libre ; Un deuxième nettoyage est effectué avec de l'eau distillée ensuite jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage claire, elle est ensuite séchée à l'étuve à 80°C pendant 24 heures.

Après le séchage la caroube est directement broyée et tamisée pour obtenir une poudre de différentes tailles de particules, les fractions de 100 μm et 300 μm ont été utilisées pour les essais d'adsorption.



Figure 4.3 : La poudre de la caroube

3. Montage des essais de l'adsorption :

Dans des flacons contenant 25 ml de la solution de BM, 0,05 g de poudre de CS est ajouté, le mélange ainsi obtenu est mis sous agitation à 250 tr/ min grâce à un secoueur de type (IKA-SCHÜTTLER MTS 2 pendant un temps fixe.

Les échantillons sont ensuite filtrés sur des micros filtres de 0.45 μ m de diamètre pour récupérer le surnageant.

Le surnageant obtenu a été analysé par UV-visible en utilisant un spectrophotomètre UV/VIS de type (UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU) pour déterminer la concentration résiduelle du BM.

4. Influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du BM sur la CS :

L'étude de l'adsorption de BM sur la caroube sauvage en poudre de taille de particules de 100 μ m et 300 μ m implique de toute évidence la détermination de l'influence de quelques paramètres physicochimiques, l'étude de ces paramètres a été organisée en quatre parties comprenant :

4.1. Effet du temps de contact : Étude cinétique de la biosorption du BM sur la CS :

La bio adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

0.05g de biomasse est ajoutée à 25 ml de BM de concentration 20mg/L placé dans une série de flacons fermé est disposée sur le secoueur IKA-SCHÜTTLER MTS 2 à température ambiante.

Une agitation de 250 tr/mn permet une bonne mise en contact du bio adsorbant avec la solution du colorant. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps déterminés jusqu'à 180minutes, après filtration sur des micros filtres de 0.45 μ m de diamètre, le surnageant est récupéré et analysé par spectroscopie d'adsorption UV-Visible sur le spectrophotomètre de type (UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU) afin de déterminer la concentration du BM.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit :

$$Q_{ads} = [C_0 - C_{eq}/m].V$$

Equation 4.1

Q_{ads}: La quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : Le volume de la solution en L.

C₀ et C_{eq} : Respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/L).

m: La masse de bio adsorbant en (g).

Les résultats sont représentés par la courbe $Q_{ads} = f(t)$

Le rendement est calculé comme suit :

$$R(\%) = [C_0 - C_{eq} / C_0] \cdot 100$$

Equation 4.2

R : Le rendement de l'élimination du colorant.

C₀ : La concentration initiale du colorant en (mg/L).

C_{eq} : La concentration à l'instant t du colorant en (mg/L).

4.2. Effet de la concentration initiale du BM :

Les essais ont été réalisés en mélangeant des volumes de 25ml de la solution du BM de différentes concentrations de 5 ; 10 ; 15 et 20 mg/L, avec des masses de 0,05g de CS de taille de particules de 100µm et 300µm respectivement. Les flacons contenant le mélange CS-BM ont été placés sur le secoueur de type IKA-SCHÜTTLER MTS 2 avec une vitesse de 250 tr/min pour une étude cinétique jusqu'à 180 min, à chaque instant t bien déterminé, les échantillons ont été filtrés sur un micro filtre de 0,45µm de diamètre et les concentrations résiduelles de la solution de BM ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible sur le spectrophotomètre de type (UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU). Les différents résultats obtenus sont représentés par la courbe $Q_{ads} = f(t)$.

4.3. Effet de la variation de la masse de la CS :

25 ml de la solution du BM de concentrations à 20 mg/La été ajouté à 0,025g ; 0,05 g et 0,075g de la CS respectivement. Une étude cinétique a été réalisée en plaçant les flacons contenant le mélange CS-BM sur un secoueur de type IKA-SCHÜTTLER MTS 2 avec une vitesse de 250 tr/min pour une étude cinétique jusqu'à 180 min, à chaque instant t bien déterminé, les échantillons ont été filtrés sur un micro filtre de 0,45µm de diamètre et les

concentrations résiduelles de la solution de BM ont été déterminé par spectrophotométrie UV-Visible sur le spectrophotomètre de type (UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU). Les différents résultats obtenus sont représentés par la courbe $Q_{ads} = f(t)$.

4.4. Effet de la variation du pH :

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre de type OHAUS STARTER 3100 pour des valeurs de pH du (mélange solution BM à 20 mg/L et une masse de CS de 0,05g pour une taille de particules de CS de 100 μm et 300 μm respectivement) de 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12. Des solutions de HCl ou NaOH à 0,5M ont été ajouté au mélange (BM-CS) afin d'ajuster le pH pour une zone de PH acide ou basique respectivement. Les solutions ajustée ont été placé sur le secoueur de type UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU avec une vitesse d'agitation de 250tr/min pour une étude cinétique jusqu'à 180 min les échantillons ont été filtrée sur un micro filtre 0,45 μm de diamètre. Les concentrations résiduelles de la solution BM ont été déterminées par (spectrophotométrie UV-Visible) sur le spectrophotomètre de type (UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU). Les différents résultats obtenus sont représenter par la courbe $Q_{ads} = f(t)$.

4.5. Le point isoélectrique Point de zéro charge (pH_{pzc}) :

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

4.5.1. Mode opératoire :

Le pH au point de charge nulle a été déterminé par la méthode d'addition de solide. 20ml de solution de KNO_3 (0.1M) a été ajouté à 0,05g de CS le mélange a été placé dans des flacons de 25 mL, des solutions de NaOH (0.5M) ou HCl (0.5M) ont été ajouté au mélange afin d'ajuster le pH sur les valeurs de 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 respectivement. Les flacons ont été placés sur le secoueur de type (UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU) avec une vitesse d'agitation de 250 tr/min pendant 24h, le pH final a été mesuré.

Le pH final a été représenté en fonction du pH initial et la valeur de pH_{pzc} a été obtenue par l'extrapolation du point d'intersection avec la première bissectrice sur l'axe des abscisses.

4.6. La spectrophotométrie UV-Visible :

La spectroscopie dans l'UV-visible est en général limitée à des molécules comportant des groupements dits « chromophores », c'est-à-dire présentant une forte absorption dans le domaine spectral envisagé.

Le principe de la spectroscopie UV - visible repose sur la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. L'absorption de radiations électromagnétiques s'effectue dans les régions UV200-400nm et le Visible 400-800nm.

La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert :

$$\text{Log (I /I}_0\text{)} = \epsilon.L.C$$

Equation 4.3

I₀ : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent.

C : Concentration de la solution à analyser.

ε : Coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

L : Épaisseur de la cuve.

Les différentes concentrations des solutions initiales et les concentrations à l'équilibre ont été déterminées par analyse spectrophotométrie UV visible à l'aide d'un spectrophotomètre de type UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU, la longueur d'onde maximum d'absorption du BM λ_{max} est égale à 663nm obtenue par balayage dans la zone du visible.

4.6.1. Étalonnage et courbe d'étalonnage du BM :

La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration donnée, par dilution successive une série des solutions de concentration bien déterminée ont été préparé. Ces solutions ont été analysées par spectroscopie UV-visible qui donne la variation de la densité optique en fonction des concentrations C_i (mg/L) des solutions aqueuses de BM.

Enfin, des droites avec des coefficients de corrélation de 0.999 ont été obtenues, qui ont permis la détermination des valeurs des concentrations inconnues des solutions.

1. La caractérisation de la Caroube Sauvage : détermination du pH au point isoélectrique (pH_{pzc}) :

Le pH est un facteur très important pour déterminer les propriétés d'adsorption de la CS, pour cette raison, il est important de connaître son point isoélectrique noté (pH_{pzc}) pour lequel la CS possède un potentiel de charge nulle sur sa surface. La présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charge de surface des adsorbants.

Pour déterminer le point isoélectrique ; la procédure a été déterminée dans le chapitre 4 ; les résultats obtenus sont tracés sous forme de pH_f en fonction de pH_i et sont représentés par la courbe suivante :

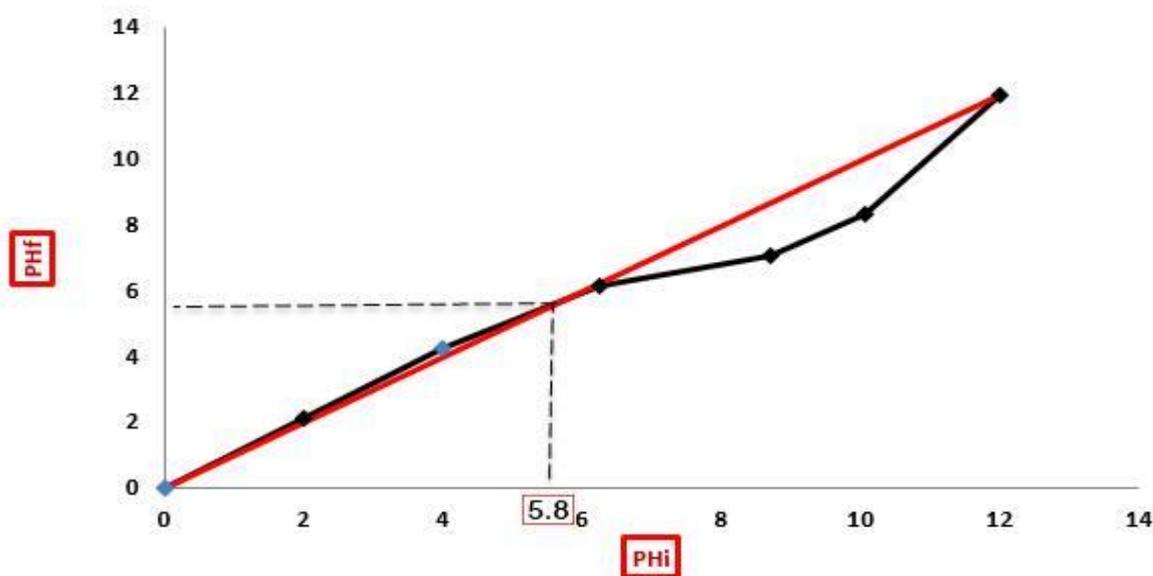


Figure 5.1 : Le pH au point de charge nulle pH_{pzc} de la CS.

Sur la figure 5.1 la valeur du point isoélectrique est donnée par l'intersection de la droite de diagonale et la courbe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$. La valeur du pH au point isoélectrique pour la CS est de 5,8 ainsi dans le domaine de ($\text{pH} < 5,8$; $\text{pH}_i < \text{pH}_{\text{pzc}}$), les groupes fonctionnels de surface de la CS seront protonés par un excès de protons H^+ donc notre adsorbant (CS) est plus attracteurs de composés chargés négativement, par contre dans le domaine de ($\text{pH} > 5,8$; $\text{pH}_i > \text{pH}_{\text{pzc}}$), les groupes fonctionnels de surface de notre adsorbant (CS) seront protonés par la présence des ions OH^- de la solution. Les adsorbants dans ce domaine de pH sont plus attracteurs de composés chargés positivement [51].

2. L'étude de l'élimination du BM par la CS :

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption du BM sur la CS et l'influence des différents paramètres relatifs au BM ou à la CS. Pour cela, tous les essais

expérimentaux ont été analysés par spectrophotométrie UV-VISIBLE et une courbe d'étalonnage du BM a été élaborée.

2.1. Détermination de la courbe d'étalonnage :

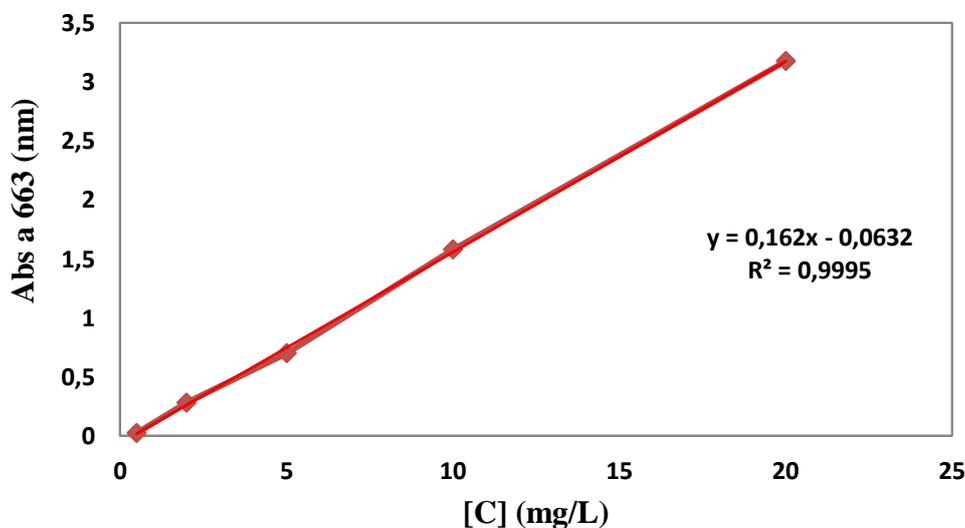


Figure 5.2 : La courbe d'étalonnage du BM.

La courbe d'étalonnage du BM représente l'absorbance en fonction de la concentration du BM à $\lambda_{\max} = 663$ nm.

2.2. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM sur la CS : l'étude cinétique de l'adsorption du BM :

L'objectif principal de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption et la quantité maximale adsorbée de BM par la CS. Il a été remarqué que l'équilibre est atteint au bout de deux heures pour les deux tailles de particules de la CS de 100 μ m et de 300 μ m.

Deux périodes ont été notés, la première où l'interaction est rapide dans la première heure qui s'explique par la grande affinité de la CS à la rétention du BM, dans la deuxième période l'interaction devient lente car les sites sont saturés et l'équilibre est atteint au bout de 2 heures. Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre pour une concentration de BM de 20 mg/L et une masse de la CS de 0,05g sont 9.14 mg/g et de 8.89mg/g pour une taille de particules de la CS de 100 μ m et de 300 μ m respectivement. Les résultats sont présentés par les figures 5.3.

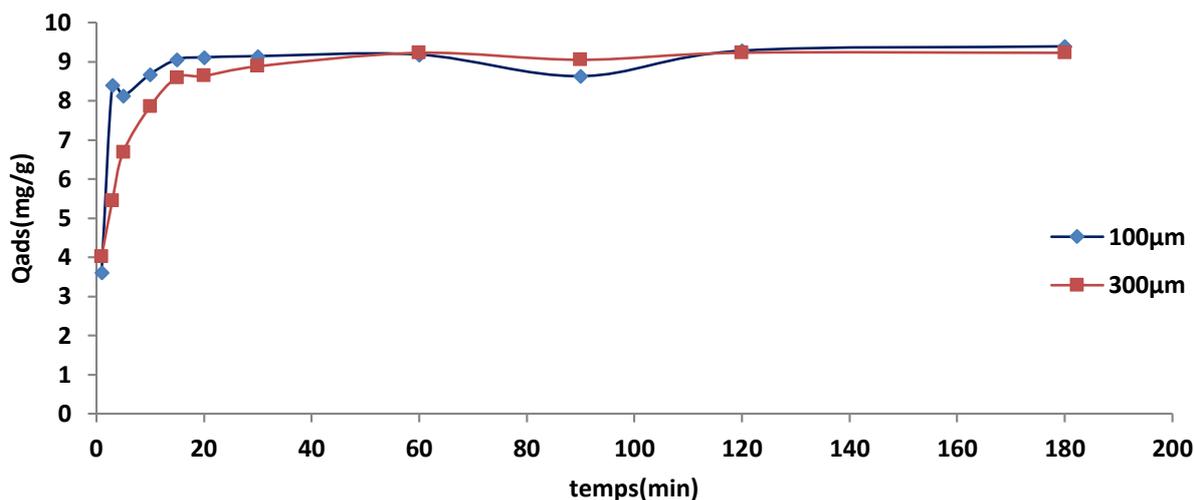


Figure 5.3 : Influence du temps de contact sur l’adsorption du BM pour les deux tailles de la CS.

Tableau 5.1 : Le temps, la quantité adsorbée à l’équilibre et le rendement.

Colorant	Bleu de méthylène			
	Echantillons	t _{eq} (min)	Q _{eq} (mg/g)	%R
100µm		120	9.14	91.4
300µm		120	8.89	88.9

La plus grande capacité d’adsorption a été obtenue avec la CS de 100µm de taille de particules ceci est due à la grande surface de contact [17, 24].

2.3. L’effet de la variation de la concentration initiale du BM : l’étude cinétique de l’adsorption :

L’augmentation de la concentration initiale du colorant n’a pas une grande influence sur la capacité d’adsorption de la biomasse, une légère diminution de la capacité d’adsorption lorsque la concentration passe de 5 mg/L à 20 mg/L ceci est en accord avec les résultats obtenus par AR Khatae [52] et Smilja Markovic [53].

Les tracés montrent que la dégradation du BM par adsorption sur la CS est rapide lors de la période initiale de contact qui est de 1 heure pour les quatre concentrations de BM étudiés, jusqu’à atteindre l’équilibre au bout de 2 heures indiquant l’existence des forces d’attractions entre la surface d’échange et le colorant et ce pour les deux tailles de particules de la CS (100 µm et 300 µm) [50, 53].

Les quantités adsorbées à l'équilibre sont regroupés dans le tableau 5.2 et représenté par la figure 5.4 et la figure 5.5 pour confirmer les interprétations.

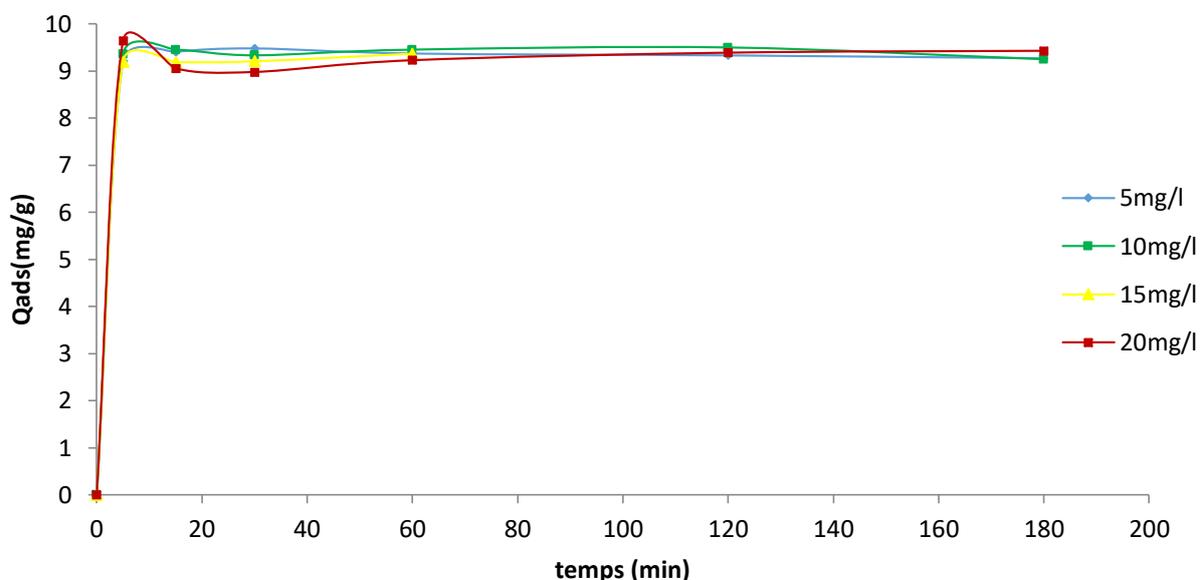


Figure 5.4 : Influence de la concentration sur la quantité adsorbée de BM (100µm).

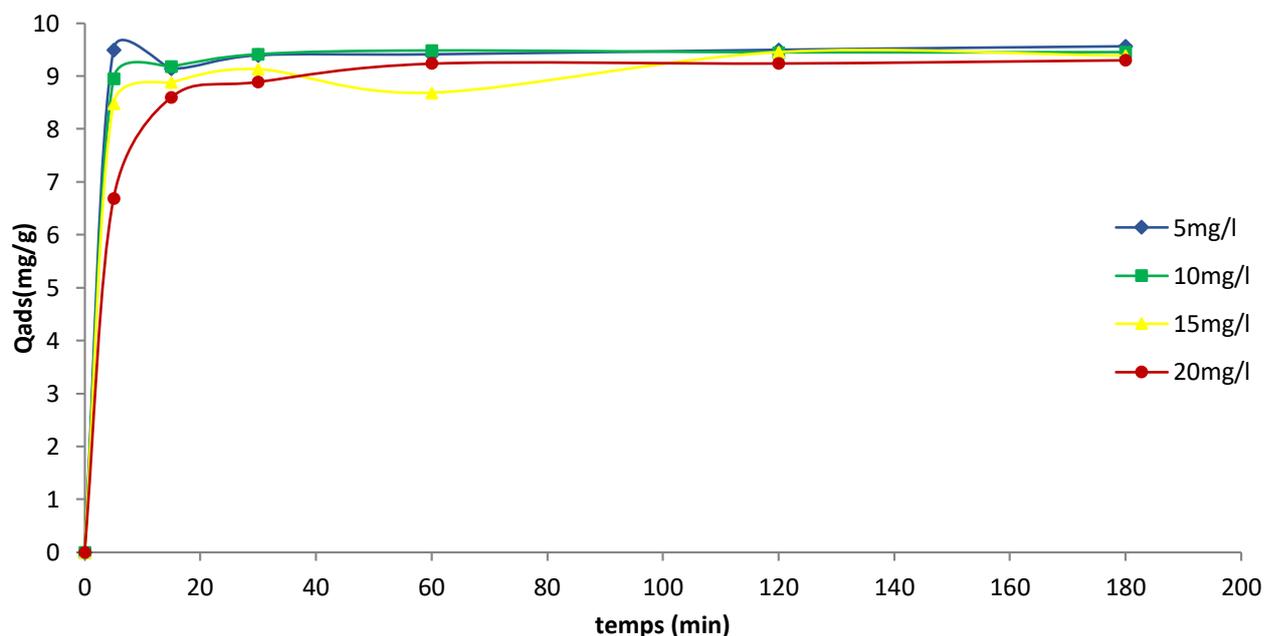


Figure 5.5 : Influence de la concentration sur la quantité adsorbée de BM (300µm).

Les représentations graphiques de la quantité adsorbée et du rendement d'adsorption en fonction de la variation de la concentration initiale du BM pour les deux tailles de particules de la CS (100 µm et 300 µm) sont regroupés dans les annexes B et C respectivement.

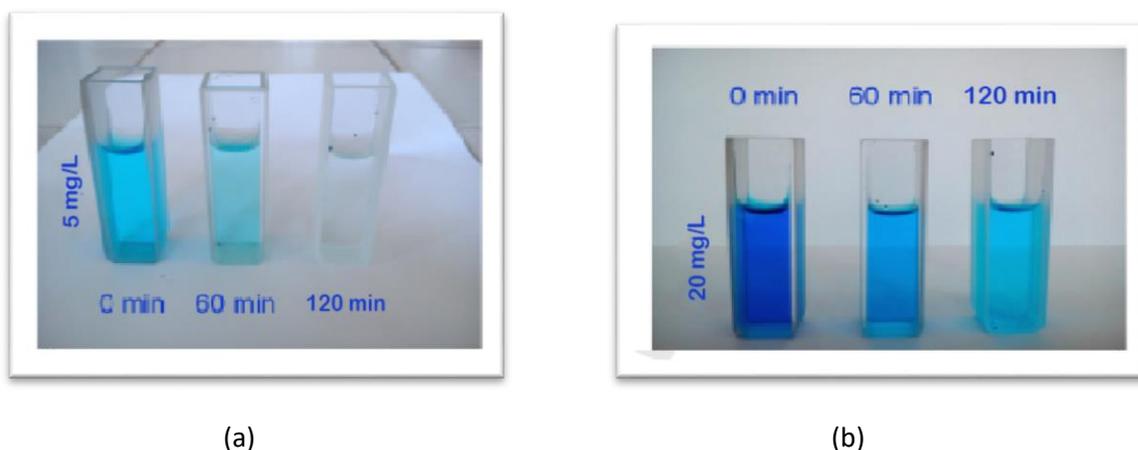


Figure 5.6 : Une photo des échantillons de solution de BM après adsorption sur de la CS pour une concentration de BM (a) 5mg/L (b) 20mg/L en fonction du temps.

Tableau 5.2 : Les résultats optimaux de l'effet de la concentration sur la quantité de BM adsorbée pour les deux tailles des particules.

Taille des particules de la CS (μm)	100	300	100	300	100	300	100	300
Concentration de BM (mg/L)	5		10		15		20	
Q_{ads}	9.48	9.408	9.332	9.398	9.19	9.125	9.14	8.89

2.4. Effet de la masse de la CS sur l'adsorption du BM : l'étude cinétique de l'adsorption :

Les résultats de l'étude cinétique de l'effet de la masse de la CS sur l'adsorption du BM à une concentration initiale de 20 mg/L sont représentés par les figures 5.6 et la figure 5.7 et montrent que dans tous les cas la quantité adsorbée de BM augmente lorsque la masse de la CS passe de 0,025 g à 0,05 g suite à l'augmentation de la surface spécifique et donc du nombre des sites actifs disponibles pour l'adsorption jusqu'à atteindre l'équilibre qui correspond à la saturation à une masse de CS de 0,075 g pour les deux tailles de particules de la CS (100 μm et 300 μm) [6, 53].

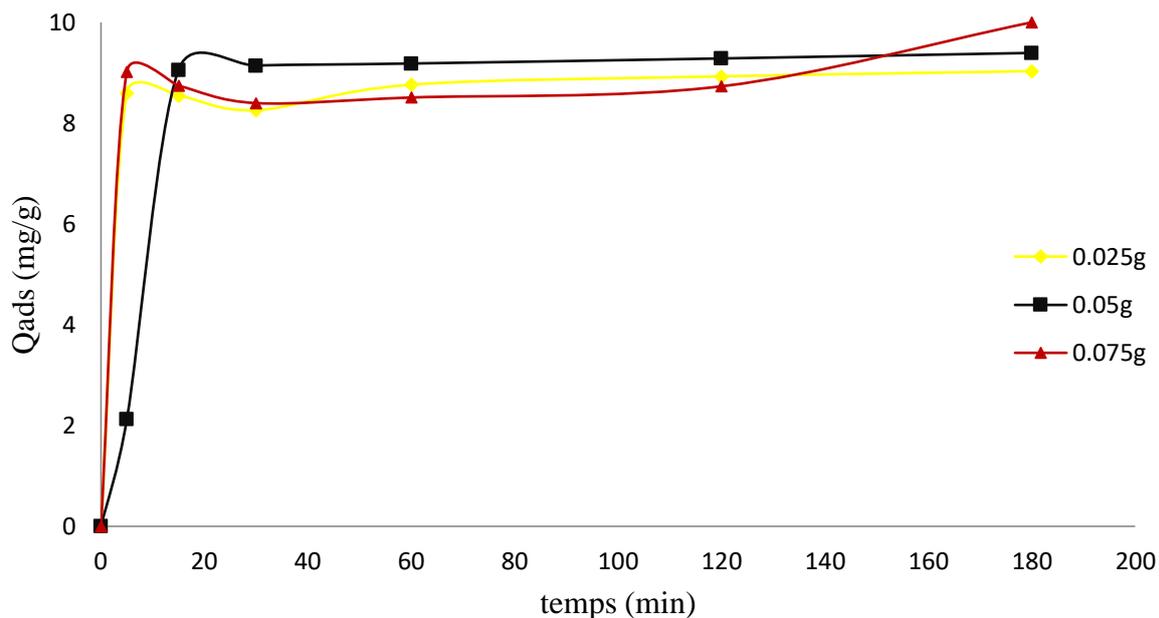


Figure 5.7 : Effet de la masse de la CS sur l'adsorption du BM (100µm).

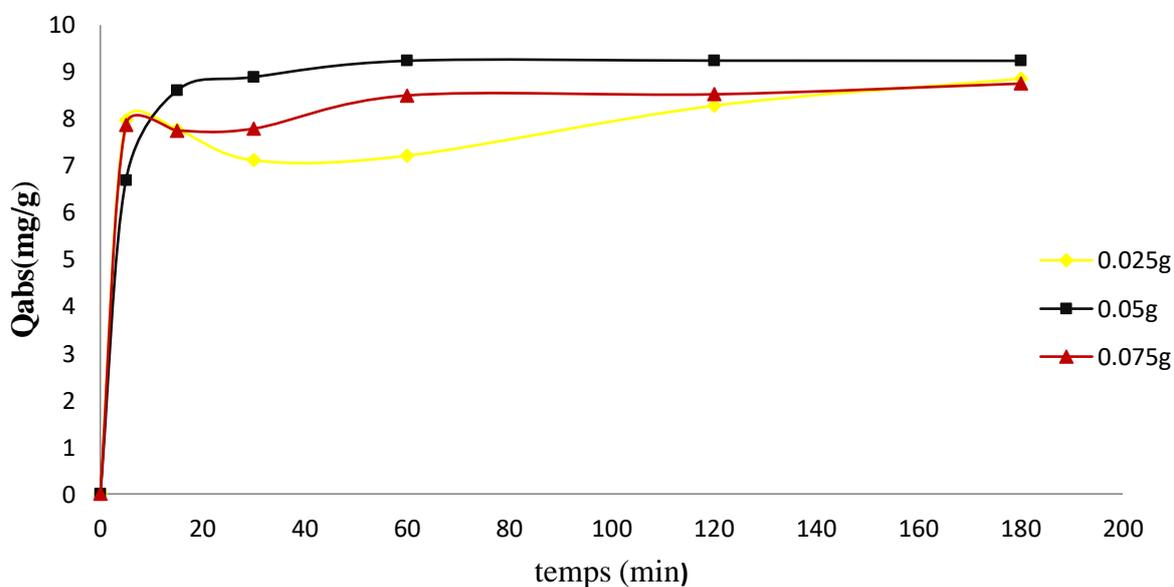


Figure 5.8 : Effet de la masse de la CS sur l'adsorption du BM (300µm).

Les représentations graphiques de la quantité adsorbée et du rendement d'adsorption en fonction de la variation de la masse de la CS pour les deux tailles de particules de la CS (100 µm et 300 µm) sont regroupés dans les annexes B et C respectivement.

2.5. La cinétique d'adsorption en fonction du pH du milieu :

Le pourcentage d'élimination varie avec le pH initial de la solution. Aux faibles valeurs de pH, inférieur au pH_{pzc} nous remarquons un faible pourcentage de sorption du fait que dans cette zone de pH la surface de la CS est chargée positivement et les molécules du BM sont aussi chargées positivement.

Cependant dans l'intervalle de pH (5,8 – 10), le taux d'élimination augmente pour atteindre des valeurs maximales de 9,61mg/g et 9,37mg/g pour les deux tailles de particules de la CS (100 μ m et 300 μ m) respectivement car dans cette zone de pH supérieur au pH_{pzc} la surface de la CS est chargée négativement et les molécules du BM sont chargées positivement ceci suggère de dire que le mécanisme d'élimination du colorant est un processus d'échange ionique [52].

Au-delà de pH=10 la modification du pH n'a pas d'effet spectaculaire sur la sorption du BM. Ces résultats sont confirmés par les données de la littérature [53].

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les graphes suivants :

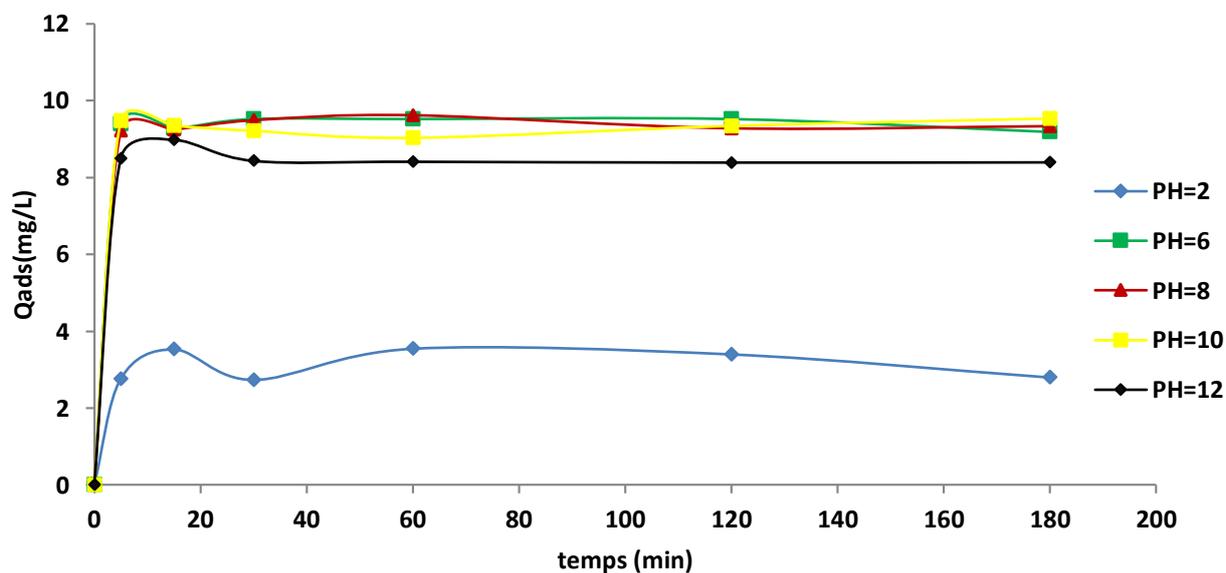


Figure 5.9 : La cinétique d'adsorption en fonction du pH (100 μ m).

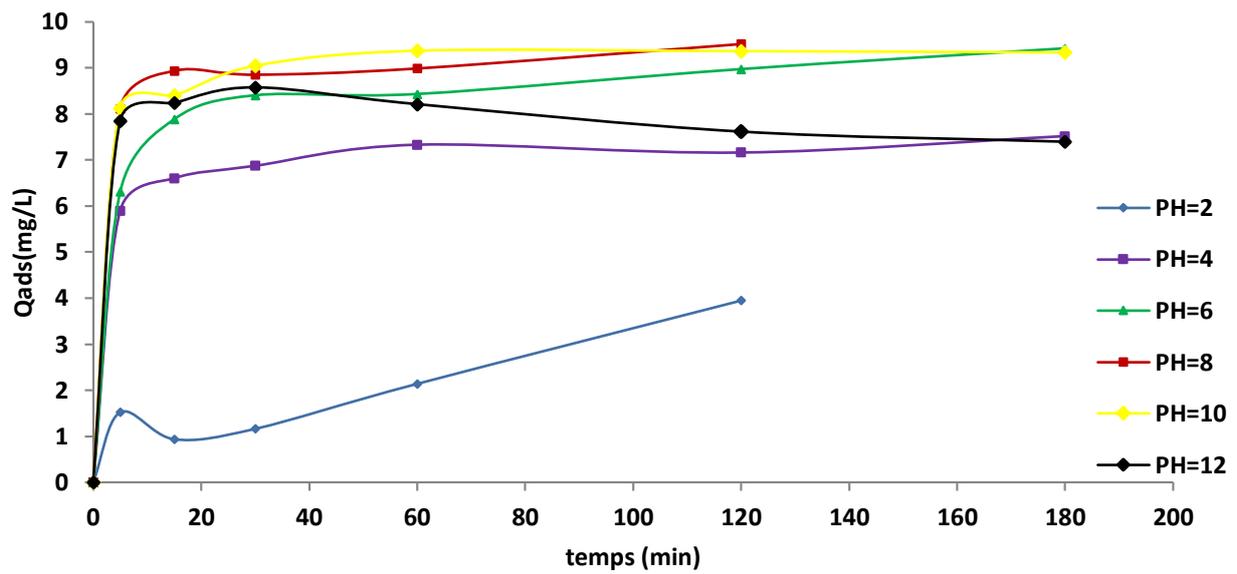


Figure 5.10 : La cinétique d'adsorption en fonction du pH (300µm).

Les représentations graphiques de la quantité adsorbée ainsi que le rendement d'adsorption en fonction de la variation du pH du milieu pour les deux tailles de particules de la CS (100 µm et 300 µm) sont regroupés dans les annexes B et C respectivement.

Tableau 5.3 : Tableau récapitulatif de l'étude cinétique de l'adsorption du BM en fonction des différents paramètres pour les deux tailles de particules de la CS.

Taille de particule		100		300	
Paramètres		Q_e	R%	Q_e	R%
Masse (g)	0.025	8.7617	87.617	7.2132	72.13
	0.05	9.239	92.39	9.2365	92.36
	0.075	8.5086	85.086	8.4932	84.93
pH	2	3.5488	35.488	2.14	21.4
	4	N.R	N.R	7.33	73.3
	6	9.5242	95.242	8.4228	84.2
	8	9.6136	96.136	8.9901	89.90
	10	9.0302	90.30	9.3728	93.72
	12	8.4099	84.09	8.857	88.57
Concentration (mg/L)	5	9.484	94.84	9.4082	94.082
	10	9.332	93.32	9.3982	93.982
	15	9.19	91.9	9.1255	91.255
	20	9.14	91.4	8.890	88.90

3. Modélisation de la cinétique de bio adsorption :

3.1. Le modèle de pseudo premier ordre :

- Pour une concentration de BM = 20mg/L :

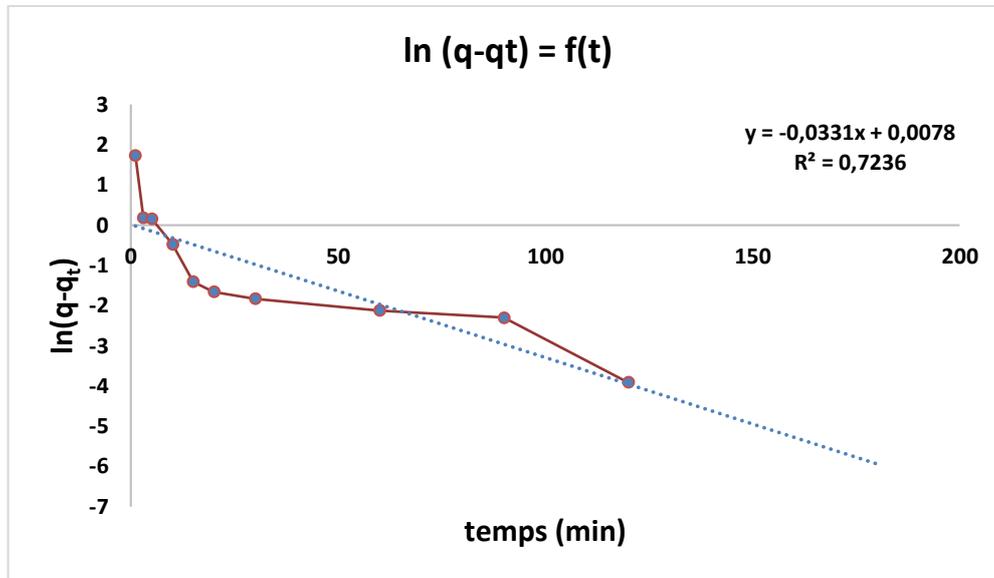


Figure 5.11 : Le modèle de pseudo 1^{er} ordre (100µm).

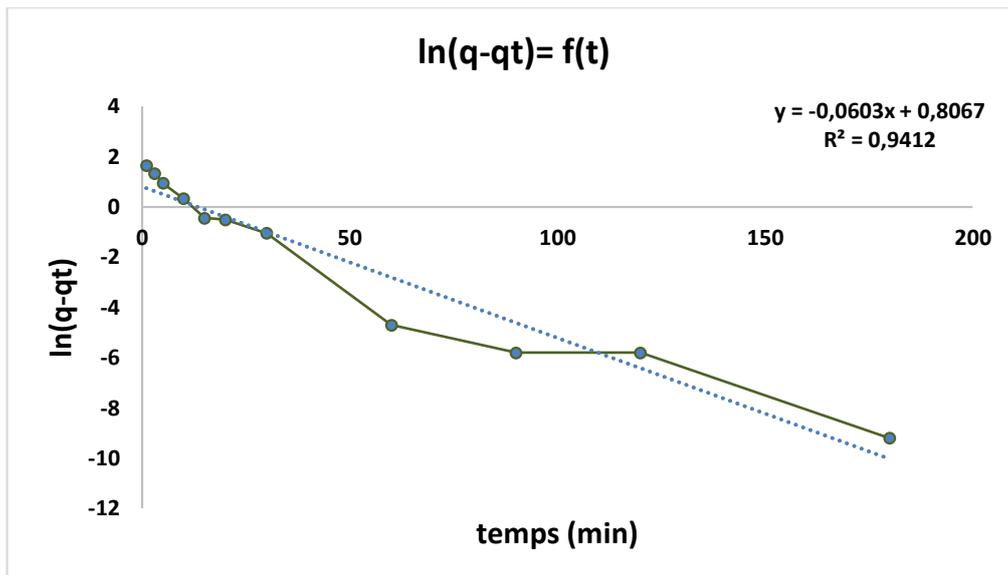


Figure 5. 12 : Le modèle de pseudo 1^{er} ordre (300µm).

3.2. Le modèle de pseudo second ordre :

- Pour une concentration de BM = 20 mg/L :

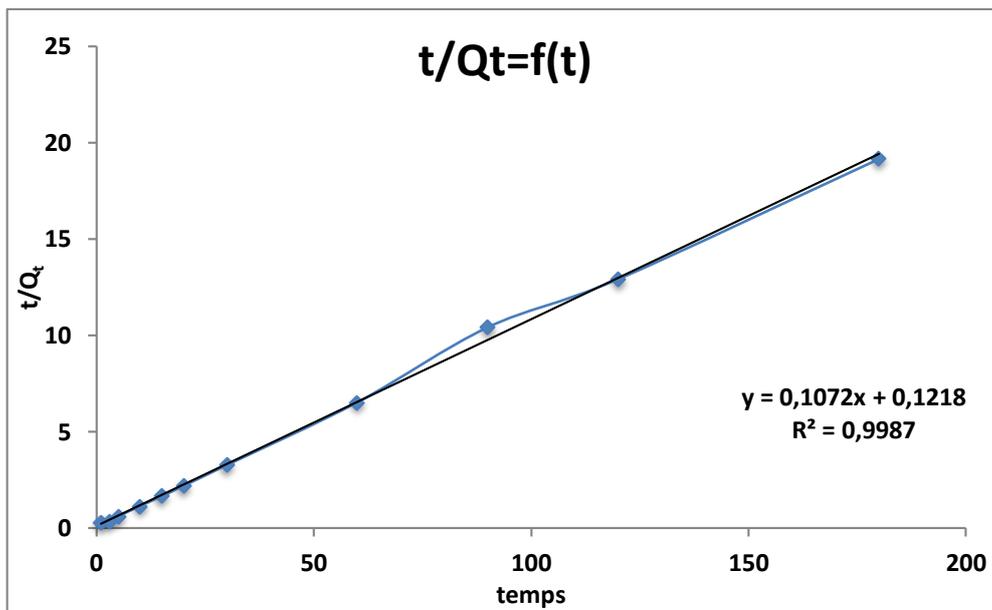


Figure 5.13 : Le modèle de pseudo 2^{ème} ordre (100µm).

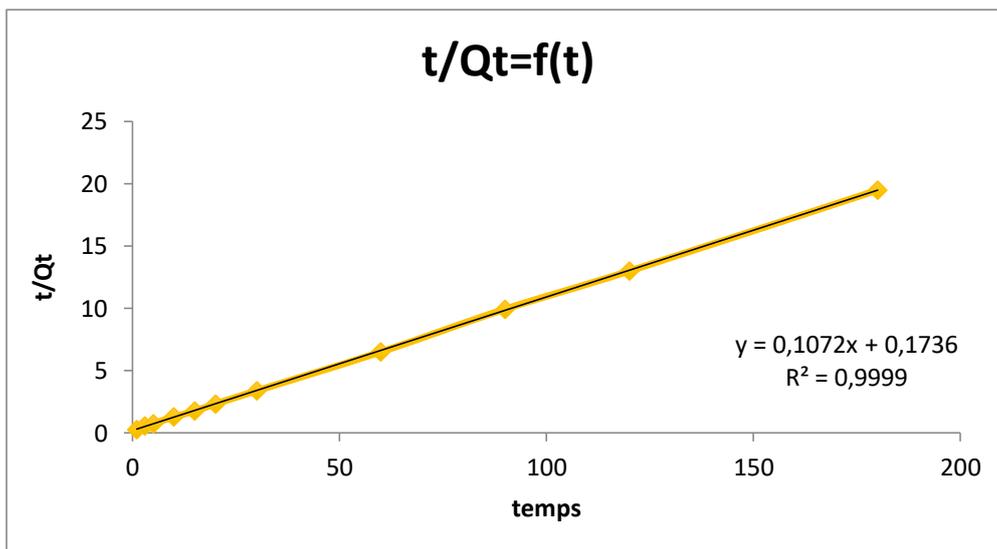


Figure 5.14 : Le modèle de pseudo 2^{ème} ordre (300µm).

Tableau 5.4 : Les constantes et les coefficients de corrélation pour les deux modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

Concentration (mg/l)	Diamètres (µm)	Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{eme} ordre		
		Q _e (mg/g)	k (L/mn)	R ²	Q _e (mg/g)	k (L/mn)	R ²
5	100	9.484	0.0136	0.4838	9.484	-0.2842	1
	300	9.4082	0.0284	0.7788	9.4082	0.2595	0.9999
10	100	9.332	0.0444	0.9267	9.332	-0.2164	0.997
	300	9.3982	0.0159	0.8291	9.3982	0.2509	1
15	100	9.19	0.0345	0.7067	9.19	0.2870	0.9999
	300	9.1255	0.0189	0.8375	9.1255	0.0597	0.9994
20	100	9.14	0.0331	0.7236	9.14	0.09543	0.9987
	300	8.8905	0.0603	0.9412	8.8905	0.06519	0.9999

Ce tableau indique que les valeurs du coefficient de corrélation R² pour le modèle de pseudo deuxième ordre était plus proche à un que ceux du modèle de pseudo premier ordre. Ainsi le modèle de pseudo second ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du pseudo premier ordre [7].

Les représentations graphiques des deux modèles (pseudo premier ordre et pseudo second ordre) pour l'étude cinétique à des concentrations de BM de 5mg/L ; 10mg/L et 15mg/L sont regroupés dans les annexes D et E respectivement.

Le présent travail rapporte une étude sur la valorisation d'un déchet forestier : la Caroube Sauvage pour son utilisation dans le traitement des eaux et des effluents de l'industrie textile (élimination des colorants cationiques BM).

Après préparation de la caroube sauvage pour les essais pratiques, seule la poudre de biomasse de taille de particules de 100 μm et 300 μm a été utilisée. Celle-ci, a été caractérisé par la détermination de sa charge nulle, pH_{pzc} qui s'avère légèrement acide ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5.8$).

Quant à la partie dépollution, une étude expérimentale de l'effet de plusieurs paramètres a été réalisée à savoir le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant et le pH. Il a été conclu que :

*L'équilibre est atteint au bout de deux heures et les quantités maximales adsorbées à l'équilibre sont 9,14 mg/g et de 8,89 mg/g pour les deux tailles de particules de la Caroube Sauvage de 100 μm et 300 μm respectivement.

*L'augmentation de la concentration initiale du colorant BM n'a pas une grande influence sur la capacité d'adsorption de la biomasse, une légère diminution de la capacité d'adsorption a été remarquée lorsque la concentration du colorant BM passe de 5 mg/L à 20 mg/L et la plus grande capacité d'adsorption a été obtenue avec la CS de 100 μm .

*Une relation proportionnelle entre la quantité adsorbée de BM et la masse de la CS jusqu'à atteindre l'équilibre qui correspond à la saturation à une masse de 0,075g pour les deux tailles de particules de la CS (100 μm et 300 μm).

*La variation du pH n'a pas d'effet spectaculaire sur la sorption du BM Au-delà d'une valeur de $\text{pH} = 10$ et les taux d'élimination maximales (9,61 mg/g et 9,37 mg/g) sont obtenues dans l'intervalle de $\text{pH} 5,8-10$ pour les deux tailles de particules de la Caroube Sauvage (100 μm et 300 μm) respectivement.

*Concernant l'étude de la cinétique d'adsorption il a été montré que c'est le modèle de pseudo- second- ordre qui décrit correctement le phénomène d'adsorption.

Ce travail ouvre la voie à un grand nombre de perspectives dont nous citerons quelques-unes ci-dessous :

- Approfondir la caractérisation de l'adsorbant par des analyses de morphologie à savoir SEM-EDX et FTIR –ATR.

Conclusion Générale

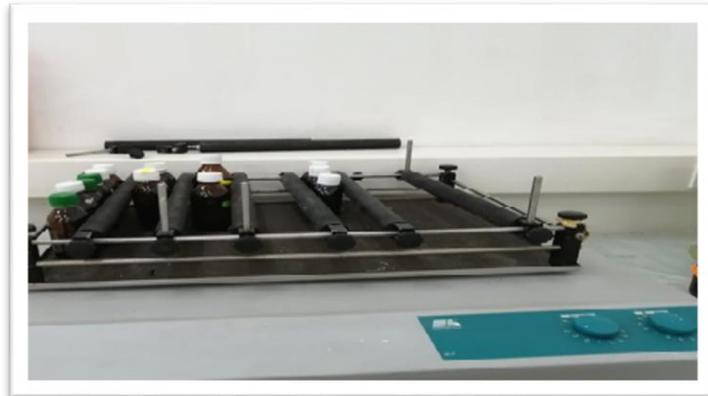
- Tester d'autres colorants à usage fréquent dans l'industrie textile.

Enfin , il serait intéressant d'achever ce travail par l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption pour procéder à la modélisation des isothermes d'adsorption en utilisant les différents modèles décrits dans la littérature.

ANNEXE A

Matériel utilisé dans l'étude expérimentale.

1. Un secoueur de type (IKA-SCHÜTTLER MTS 2)



2. Un pH - mètre de type OHAUS STARTER 3100



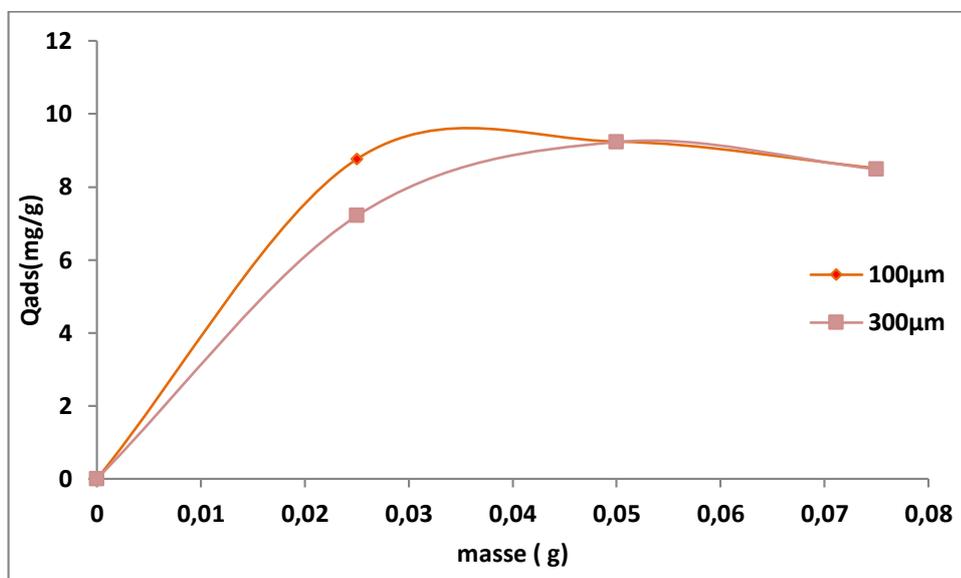
3. Un spectrophotomètre UV/VIS de type (UV-1800 PHARMA SPEC, SHIMADZU)



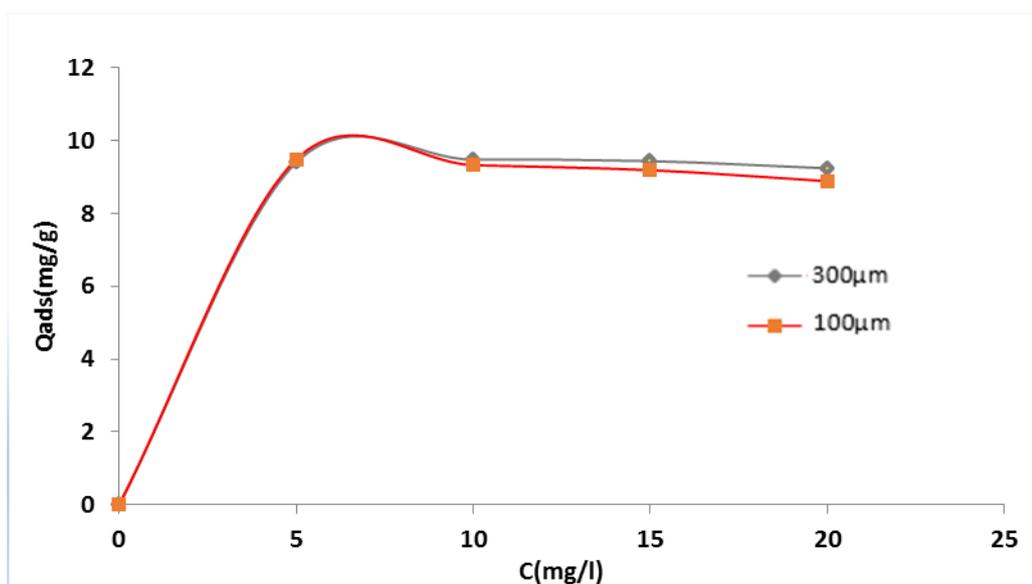
ANNEXE B

Étude expérimentale de l'influence des différents paramètres étudiés sur l'adsorption du BM.

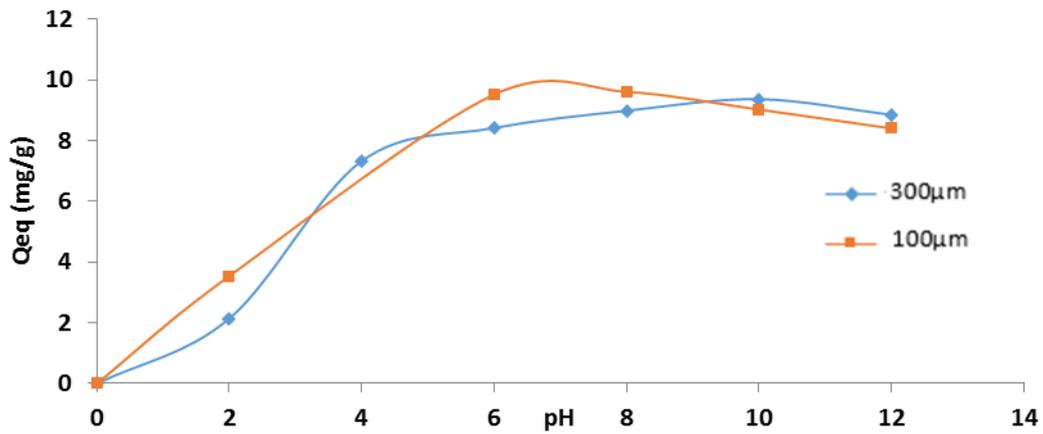
1. Influence de la variation de la masse de la CS sur la capacité d'adsorption :



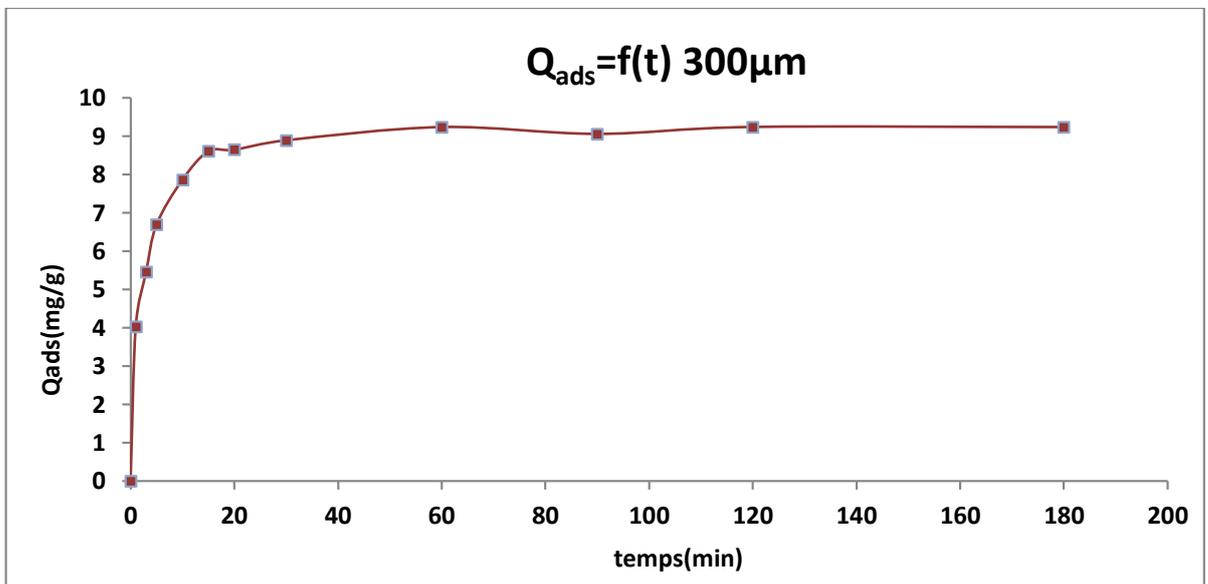
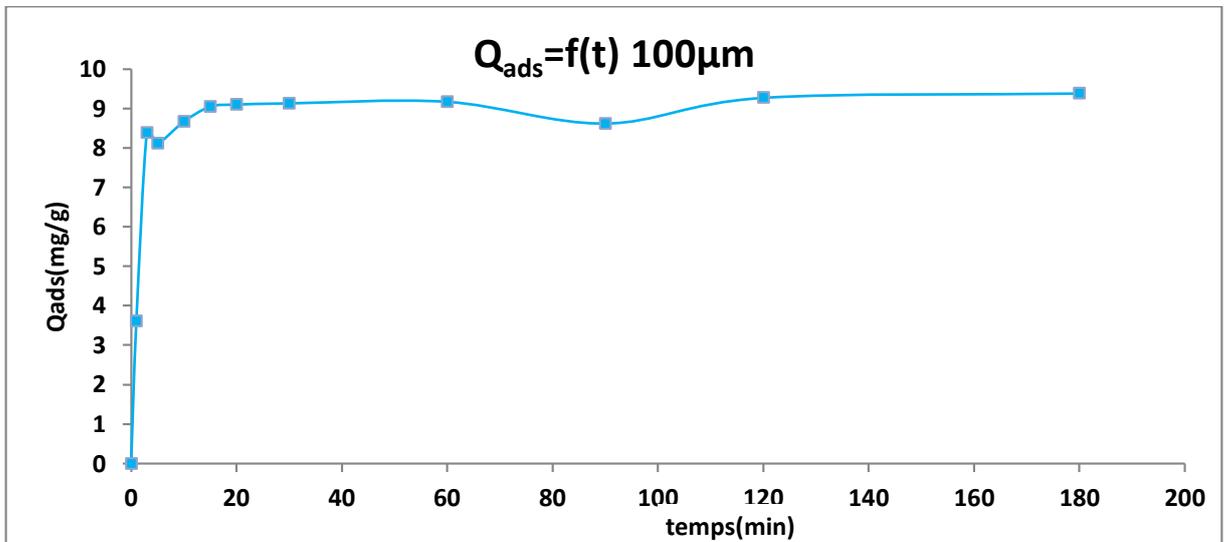
2. Influence de la variation de la concentration du BM sur la capacité d'adsorption :



3. Influence de la variation du pH du milieu sur la capacité d'adsorption :



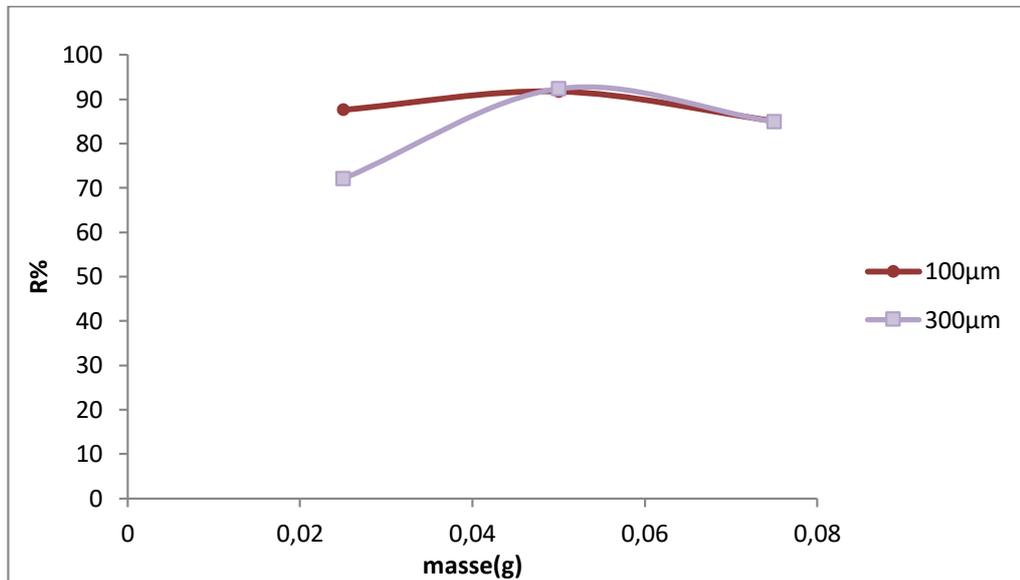
4. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption :



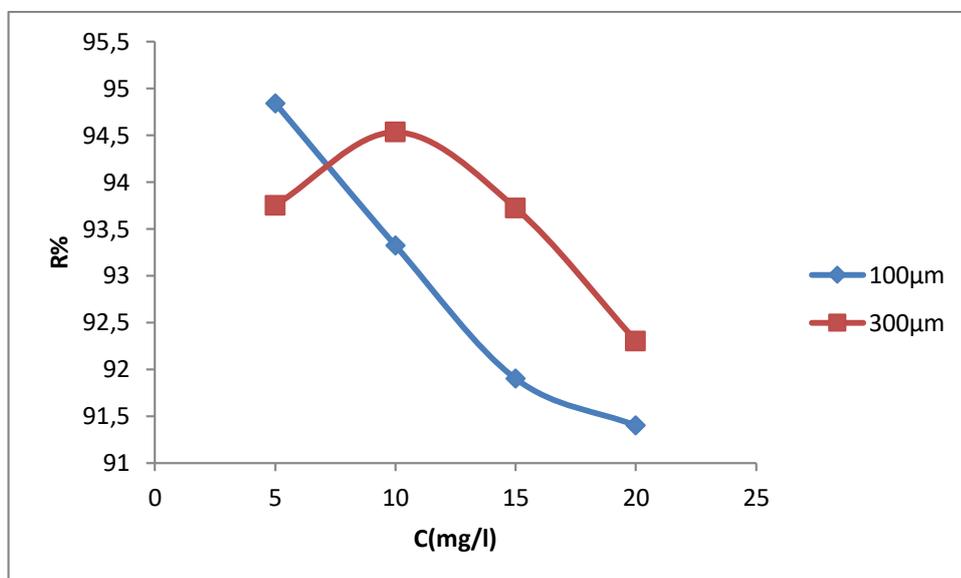
ANNEXE C

Le rendement d'élimination du BM par la CS.

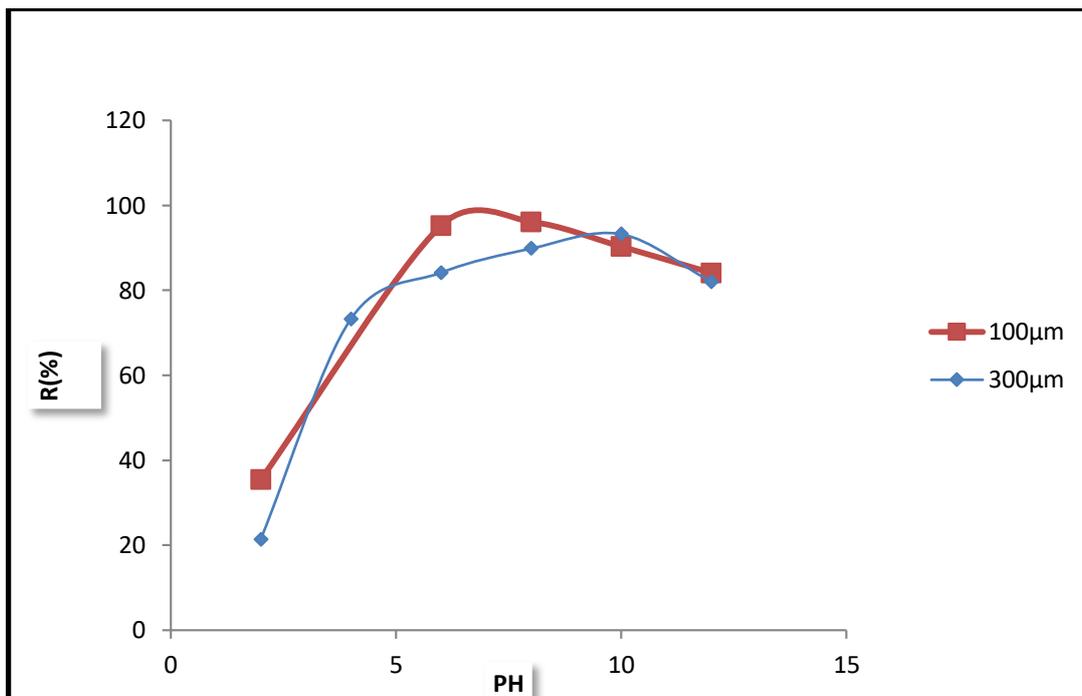
1. Le rendement d'élimination du BM en fonction de la variation de la masse de la CS :



2. Le rendement d'élimination du BM en fonction de la variation de sa concentration :



3. Le rendement d'élimination du BM en fonction de la variation du PH du milieu :

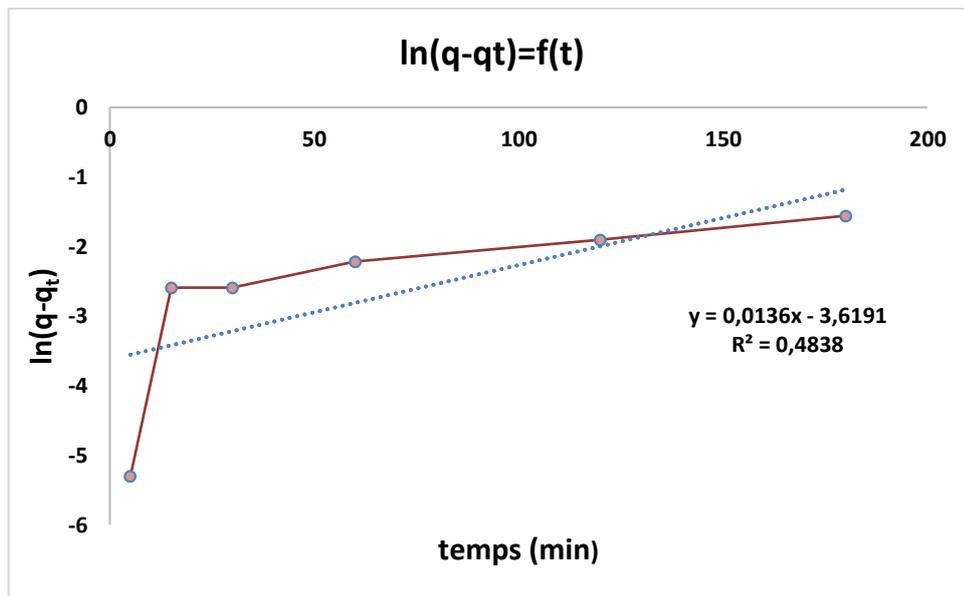


ANNEXE D

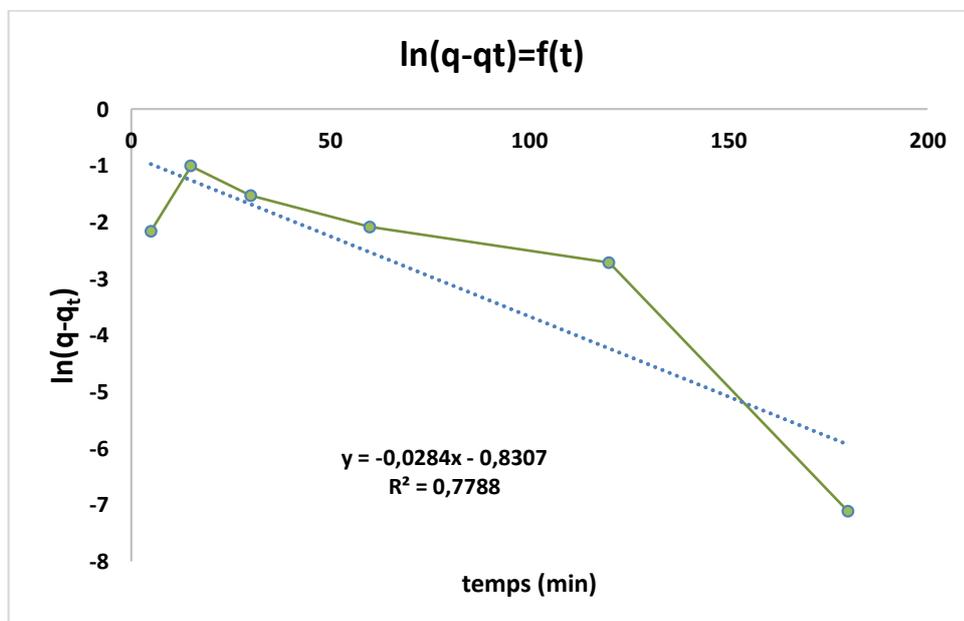
Modélisation des différentes cinétiques d'adsorption par le modèle de pseudo premier ordre pour les différentes concentrations du BM.

1. Concentration du BM=5mg/L :

- Taille des particules de la CS = 100 μ m

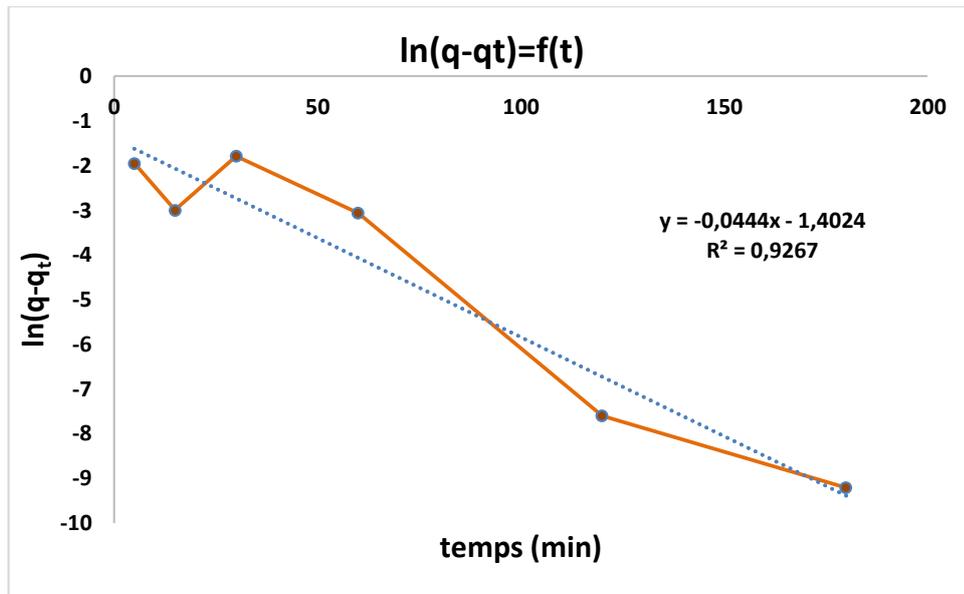


- Taille des particules de la CS = 300 μ m

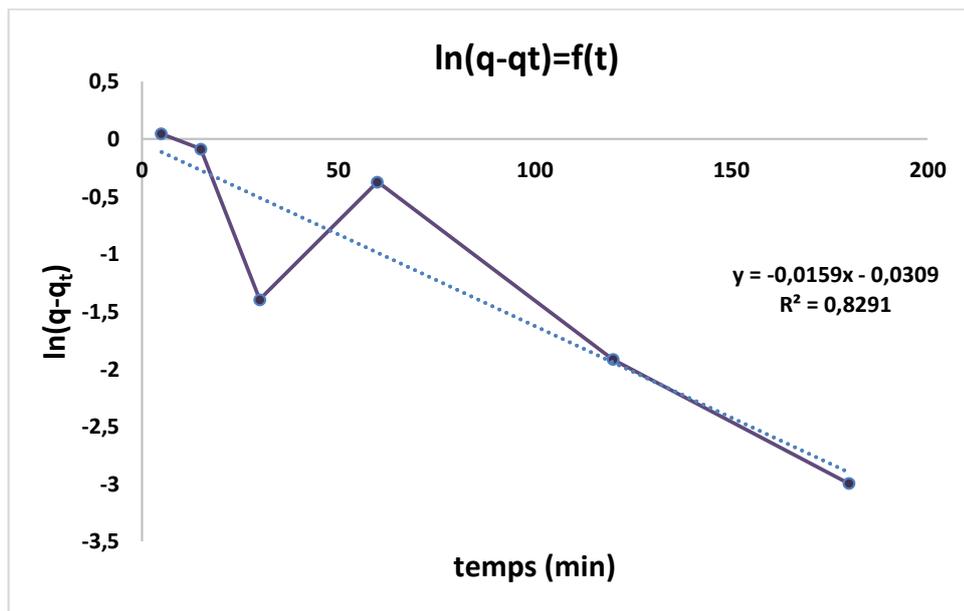


2. Concentration du BM= 10mg/L

- Taille des particules de la CS =100 μ m

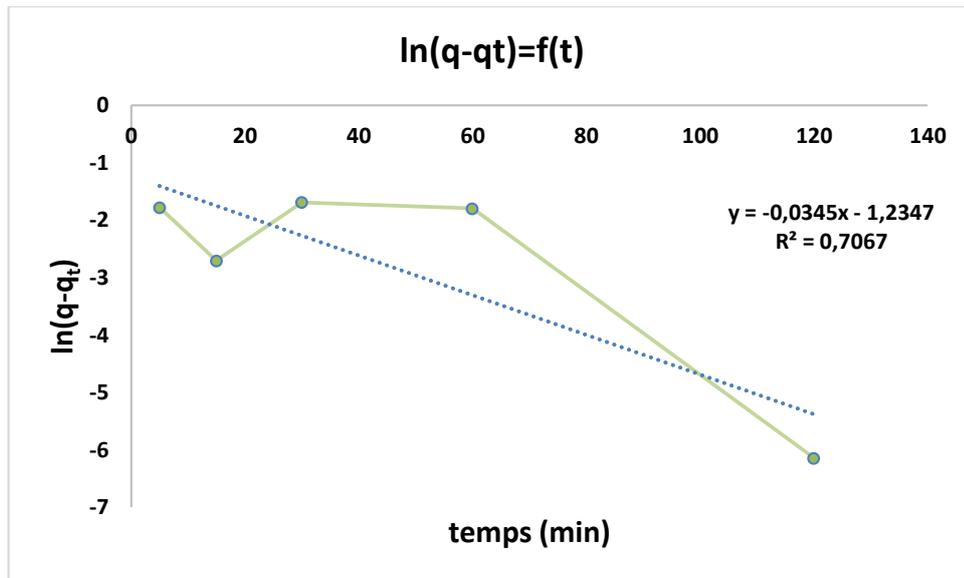


- Taille des particules de la CS = 300 μ m

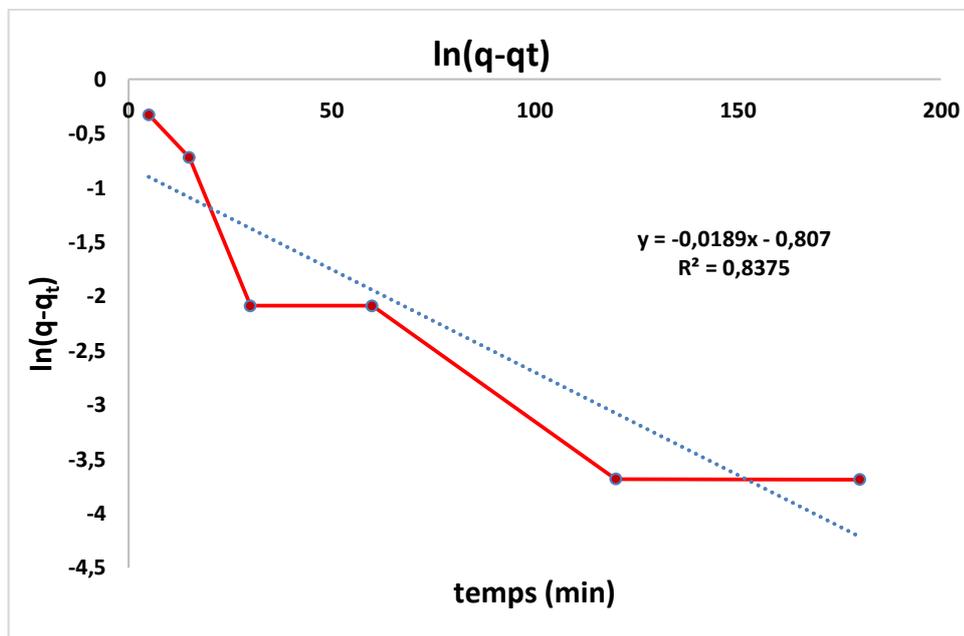


3. Concentration du BM=15mg/L

- Taille des particules de la CS = 100 μ m



- Taille des particules de la CS = 300 μ m

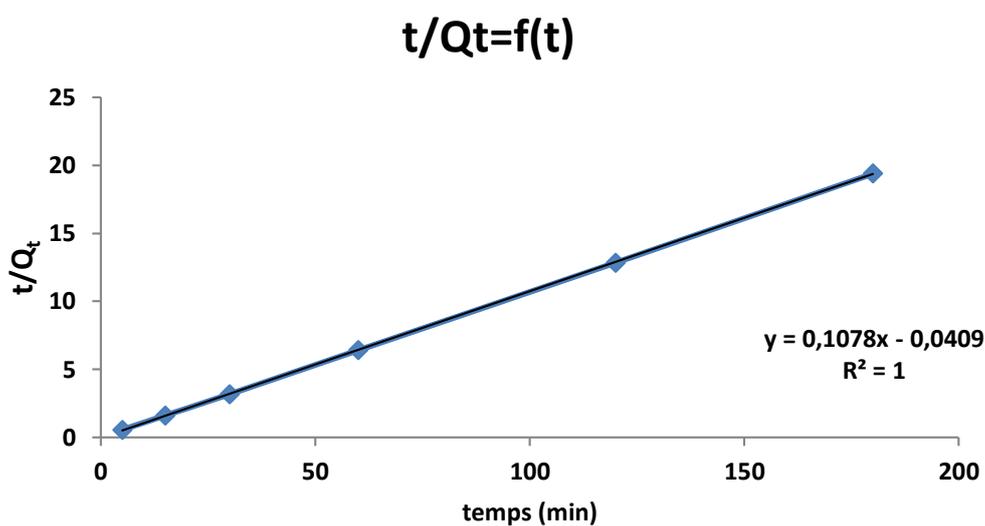


ANNEXE E

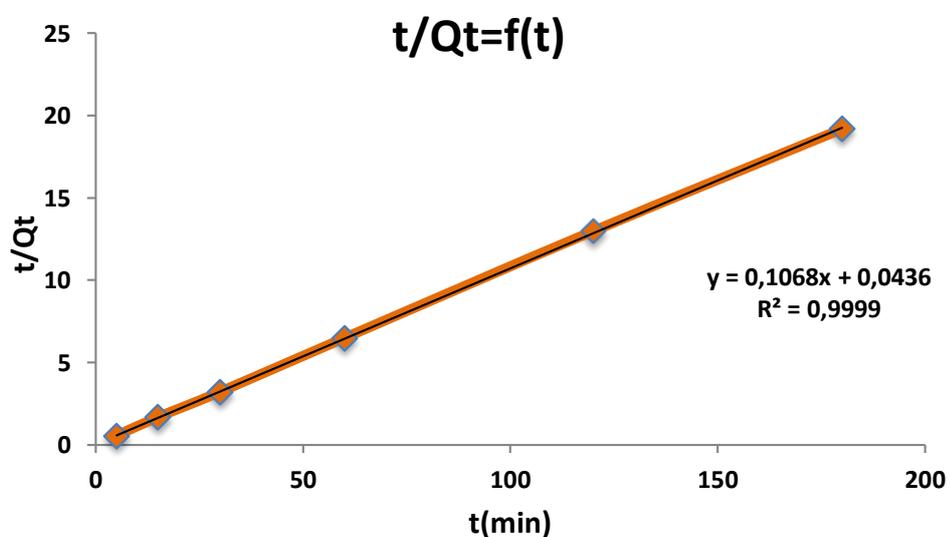
Modélisation des différentes cinétiques d'adsorption par le modèle de pseudo second ordre pour les différentes concentrations du BM.

1. Concentration du BM = 5mg/L :

- Taille des particules de la CS = 100 μ m

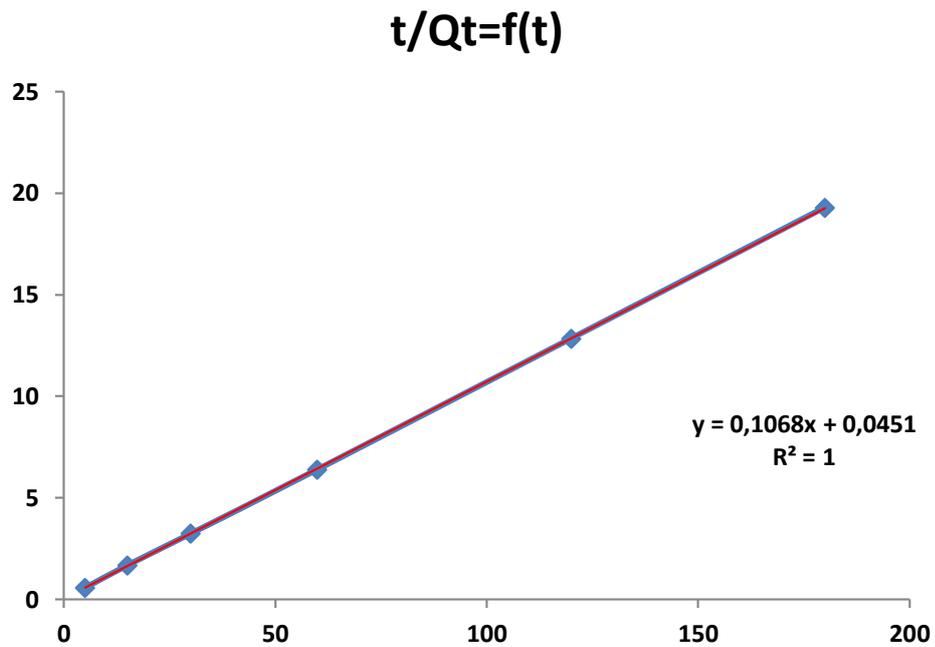


- Taille des particules de la CS = 300 μ m

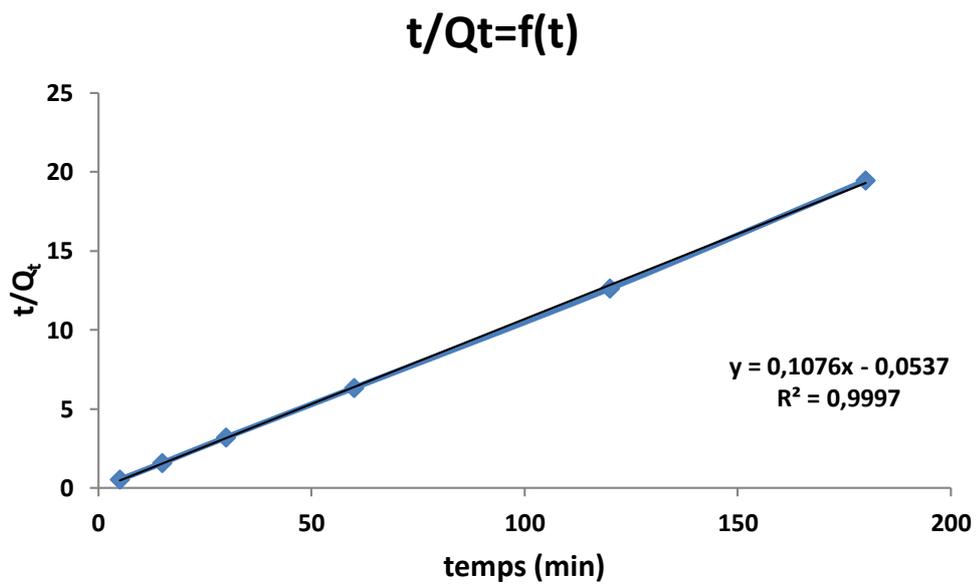


2. Concentration du BM = 10mg/L :

- Taille des particules de la CS = 100 μ m

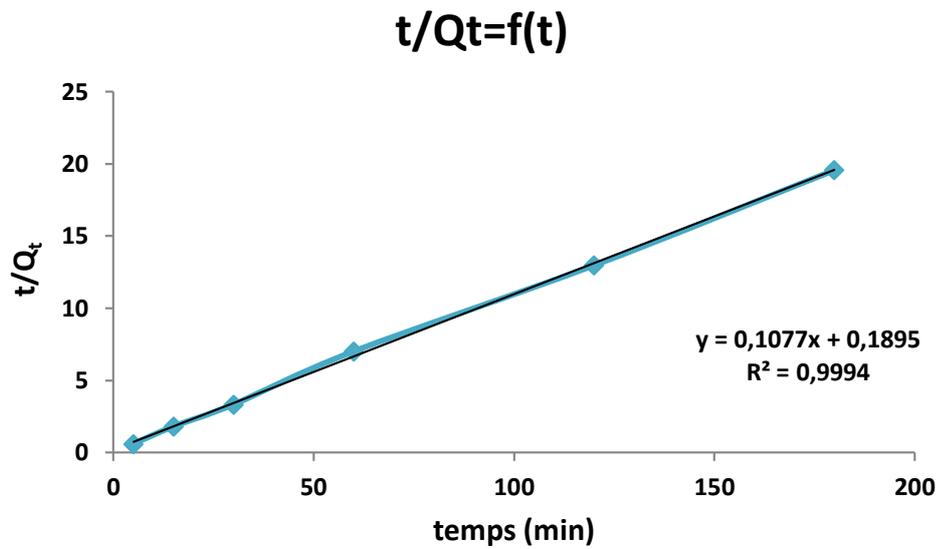


- Taille des particules de la CS = 300 μ m

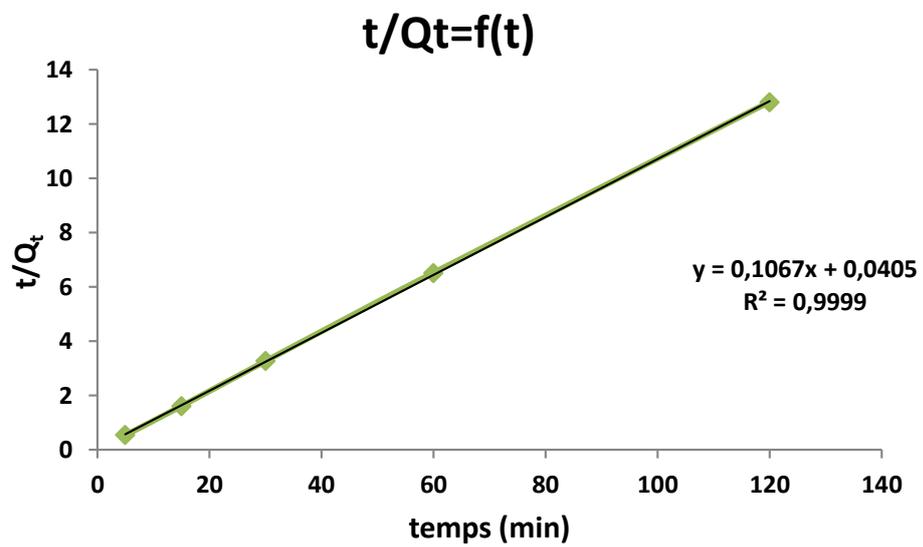


3. Concentration de la CS=15mg/L :

- Taille des particules de la CS = 100 μ m



- Taille des particules de la CS = 300 μ m



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MIRGHAFARI. N ; « Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles». Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1998).
- [2] CHOW. S; CORDER. S. E; KENNEDY. R. W; PROTER. L. J; WAHLGREN. H. E; «Properties and uses of bark, proceeding of xvi iufro world Congress » pages 125-135,1976.
- [3] M-J. BINETTE. « Nouveaux matériaux nano composites dérivées des polysilicates Lamellaires », Thèse de doctorat , Université d'Ottawa , (1999).
- [4] Natali F. Cardoso et al, « l'application de coquille de cupuassu (fruit connue en brésil) comme biosorbant pour l'élimination des colorants textiles d'une solution aqueuse », 2013.
- [5] Yahiaoui Tariq, Mémoire de magister option Génie chimique, 2015.
- [6] M. Tukaram bai , Osman Shaik, J. Kavitha, M.S. Hemanth Varma, N. Chittibabu « Biosorption of eosin yellow dye from aqueous solution using sugarcane bagasse: Equilibrium, kinetics and thermodynamics » Author links open overlay Vol 26, Part 2, Pages 842-849,2020.
- [7] Bahdişen.G, usak university, department of engineering, usak/turkey international journal of agriculture, forestry and life science, pages 1-4 2018.
- [8] Aafi A., « Note technique sur le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) », Centre Nationale de la Recherche Forestière, Rabat (Maroc),1996.
- [9] Battle I.« Carob tree. *Ceratonia siliqua* L. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops»,1997.
- [10] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, « Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique », 1999.
- [11] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere pages 479-491 ,1986.
- [12] L.Zhenwang,L.Zhenluc, L.jranjan. « The pt dye molecular structure and its Chromophori clumnescences mechanisme. 15thword conference on non-destructive testing» pages 15-21,Rome, October 2000.
- [13] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. « Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents ». Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 (2013).

- [14] A. Demirbas. « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review », *Journal of Hazardous Materials* 167 ,pages 1–9,2009.
- [15] O. Joseph. « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués », Thèse doctorat, chimie de Lyon ,2009.
- [16] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. « Characterization and treatment of textile printing wastewaters ». *Environmental Technology*, 21 ,pages 1147-1155,2009.
- [17] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, « Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw », *Water Research* 36, pages 2824–2830,2002.
- [18] N.P. Cheremisinoff. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [19] S.A. Avlonitis, I. Poullos, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. « Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration ». *Desalination* pages 259–267,2008.
- [20] Juchen PT, Piffer H, Veit MT, da Cunha Gonc alves G, Palacio SM, Zanette JC, « Biosorption of reactive blue BF-5G dye by malt bagasse: kinetic and equilibrium studies », *Journal of Environmental Chemical Engineering* ,2018.
- [21] Masoumi, A.A., & Tabil, L. « Physical properties of chickpea (*C. arientinum*) cultivars » Paper No. 036058 for 2003 ASAE Annual Meeting. Las Vegas, NV, USA 2003.
- [22] C.Dogar, Ahmet .G , Metin .A., E.Özkan, « Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix* sp, *Colloids and Surfaces B* » , *Biointerfaces* pages 279–285,2010.
- [23] Bahdişen .G et Yusuf .E Uşak Üniversitesi, « Türkiye Journal Makaleler » ,Vol 11 , Issue 2, Pages 306 - 320, 2018.
- [24] Yusra. S & Bahatti . *desalination* 272 (s 1–3): pages 313–322 ,May 2011.
- [25] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 pages 1880-1886, 1998.
- [26] LAGERGREN. S, « about the theory of so-called adsorption of soluble substances *K Svenska Vetenskapsakad Handl* », 24,1898.
- [27] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. « Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals ». *Science of the Total Environment*,vol 366,pages 409-426 ,2006.
- [28] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, , U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, *springer-Verlag*, pages 37-90, Berlin, 1989.

- [29] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. «Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies», Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers pages 646-653,2013.
- [30] L. Yu, Y-M Luo. « The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon»,Environmental chemical Engineering pages 220-229,2014.
- [31] Y. Nouara, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxapatite et charbon actif », mémoire de magister : université mouloud mammeri tizi ouzou.2012.
- [32] M.CHARLFSWORTH JOHN, «Interactions of Clay minerals with organic nitrogen compounds realised by Kerogen pyrolysis Geochim. cosmochimi, arta», Vol.50 ; N°7, p1431-1435 ,1968.
- [33] Bengana , Chanane , « élimination des colorants cationiques et anioniques par adsorption sur des CA issue de GLEDITSIA TRIACANTHOS », Mémoire Master en génie des procédés Spécialité : Génie de l'Environnement , 2017/2018.
- [34] Mémoire master GPE, « optimisation des conditions opératoires pour l'élimination des colorants par la biosorption »,2016.
- [35] Encyclopédie universalis, les colorants, paris, 2003.
- [36] I. R. Hardin, « chemical treatment of textile dye effluent - christie, r.m. in environmental aspects of textile dyeing», woodhead publishing, pages 191-211,2007.
- [37] J.a. moore, « chimie organique moderne, travaux pratiques,traduit par colette et alain staub ». editions hrw ltee, montréal, toronto – distributeur exclusif pour l'europe, université de delaware– masson, 1975.
- [38] K. Mehdjoubi, M. Belmimouni « essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités », mémoire de master, université de tlemcen, 2010.
- [39] N. Juster, «color and chemical constitution », california association of Chemistry Teachers, Journal of Chemical Education, pages 596-601,1962.
- [40] P. Cooper, « Colour in dyestuff effluent », the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- [41] R. Perrin, J. « Pierre Scharff » , chimie industrielle , pages 661, 2002.
- [42] M. Lemonnier, M. Viguier, « Les textiles et leur entretien », éditions Jacques Lanore, Paris 7e,pages 104-105,2002.

- [43] E.Z. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé -Electro-Fenton- : application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [44] E.S. Boatmans, M.W. Berns, R.J. Walter, J.S. « introduction à la microbiologie, partie I, étude de la structure microbienne : microscopie et préparation des échantillons » Foster, today microscopie, BioScience, chapitre 2, pages 27, 1987.
- [45] A. Benaissa, « étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle », thèse de doctorat, Université Abou bakr balkaid-Tlemcen, pages 15-36, 2012.
- [46] A. Abouzaid, « étude de différents traitements des effluents de l'industrie textile », thèse de doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, pages 52-62, 2001.
- [47] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, « précis de médecine du travail », 5^{ème} Edition Masson, pages 838-845, 1987.
- [48] G. Crini, « non-conventional low-cost adsorbents for dye removal ». a review *Bioresource Technology*, 97, pages 1061-1085, 2005.
- [49] F.M. Chequer, « la pollution des eaux précisément les eaux usées des industries textiles polluées des effluents « colorants », les procédés de coloration, les eaux usées et leurs traitements, une optimisation des procédés pour réduire la toxicité des colorants de l'industrie textile », 2013.
- [50] Krishna G. Bhattacharyya, A. Sharma, « Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder », *Dyes and Pigments* pages 51-59, 2005.
- [51] Tamer .A, A. Safa, Sibel. T, Adnan. O, « Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters » *Bioresource Technology* 99, pages 3057–3065, 2008.
- [52] A.R. Khataee, F. Vafaei, M. Jannatkah « Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies », *International Biodeterioration & Biodegradation* Vol 83, pages 33-40, September 2013.
- [53] Smilja Markovic, « application of raw peach shell particles for removal of methylene » *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol 3, Issue 2, Pages 716-724, June 2015.
- [54] S. Ouchene et S. Merakchi « Etude Cinétique et Thermodynamique de l'Adsorption d'un Colorant Organique Sur un géo matériau », mémoire Pour l'obtention du diplôme de Master en chimie Option : Chimie analytique, Université Oum El Bouighi, 2019

