

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة سعد دحلب البليدة
UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA
قسم الكيمياء الصناعية
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



PROJET DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME

Master 2 en Génie des Procédés

OPTION : Eau, Environnement et Développement Durable.

Thème

Elimination des colorants organiques
(vert malachite, rhodamine B, méthyle
orange) par adsorption sur l'écorce de pin.

Encadré par : Dr.B.CHEKNANE

Réalisé par : M^{elle} ADI SOUMIA

Octobre 2013

DEDICASES

A mon père.

A ma mère.

A mes sœurs.

A mes frères.

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail à été réalisé au laboratoire 126 au niveau de Département de chimie industrielle de l'Université de SAAD DAHLAB à BILDA.

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience , le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je tiens à remercier très sincèrement mon promoteur Dr.Cheknane pour son orientation, sa disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils qui m'ont été indispensable.

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

Je remercie tout particulièrement Pr. Bouras Omar mon responsable de master et mon enseignant. Professionnellement, j'ai beaucoup appris avec lui tout au long de ces deux années d'études, où à maintes reprises son expérience et ses conseils m'ont été d'une grande utilité et d'un apport inestimable pour ma formation du Master.

J'adresse mes remerciements aussi à M^{me}Zermane et à tout le personnel de l'institut de chimie industrielle mes enseignants, les ingénieurs et les techniciens et surtout Mr Rachid avec une mention spéciale pour Dr. Houari et ma promotion 2012/2013 sans exception

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو تثمين (تقييم) مواد طبيعية من اصل نباتي وهي قشرة أشجار الصنوبر الساحلي ، الصنوبر الحلبي ، الصنوبر ألثمري ، من اجل معالجة المياه إلاتيه من مصانع النسيج. أجريت دراسة علي العوامل المؤثرة في طبيعة الامتزاز كطبيعة الممتز ، الملون و درجة الحموضة. النتائج المحصل عليها اثبتت ان الحموضة تاتي علي سرعة الامتزاز و انها متجاوبة في الوسط الحامضي. النتائج المحصل عليها من دراسة حركية الامتزاز اثبتت ان الملون الاخضر له قدرة امتزاز اكبر بالنسبة للعناصر الاخرى و ان مدة ستة ساعات هي كافية لتحقيق التوازن. اظهرت تحاليل الامتزاز المختلفة التي تم الحصول عليها ان نموذج (فرلدليش) يمثل افضل نموذج.

الكلمات المفتاحية: الصنوبر الساحلي ، الصنوبر الحلبي ، الصنوبر التمرى ، الأخضر الملون، الرودامين ب، متيل البرتقالي الامتزاز .

ABSTRACT

The objective of this work is the valorization of the bark pinus pinaster, pinea, and halpensis for treatment wastewater resulting from the industry of textiles. At the first time we focus to study the different parameters influencing adsorption: the nature of the adsorbents, the nature of the adsorbed, effect of pH. The results obtained reveal that the speed adsorption is strongly influencing by the pH and the comparative study show that adsorption is favorable in the medium of (Q=40mg/g) for rhodamine B and (Q=46mg/g) for orange methyl. The results of the kinetics of adsorption reveal that the molecules of VM are adsorbed better (Q=48mg/g) than the molecules of RhB (Q=46mg/g) and methyl orange (Q=18mg/g), and the pseudo-time balance of 6 hours. The results of adsorption isotherms show the adsorbed quantity on RhB PM (Q=200mg/g), PP (Q=184mg/g), PA (Q=131mg/g), and for methyl orange are PM (Q=88mg/g) PP(Q=56mg/g), PA (Q= 46mg/g). The different were modeled by using reveal of Langmuir and Freundlich results show that the Freundlich equation represent that the model of Freundlich is the representative model.

Key words: bark , pinus pinaster , pinea and halpensis , VM, RhB, MO, adsorption.

RESUME

L'objectif de ce travail de mémoire de master est la valorisation des matériaux naturels d'origine végétal l'écorce de pin maritime, pignon et alep pour le traitement des eaux usées issus de l'industrie de textiles. Au premier temps nous nous sommes focalisés à étudier les différents paramètres influençant l'adsorption : la nature des adsorbants, la nature des adsorbats et l'effet du pH. Les résultats obtenus montrent globalement que la vitesse d'adsorption ciblée est fortement influencée par le pH et l'étude comparative montre que l'adsorption est favorable dans le milieu acide d'une quantité adsorbée de $Q \geq 40 \text{ mg/g}$ pour le rhodamine B et $Q \geq 46 \text{ mg/g}$ pour le méthyle orange. Les résultats de la cinétique d'adsorption révèlent que les molécules de VM sont mieux adsorbées ($Q=48 \text{ mg/g}$) que les molécules de RhB ($Q=46 \text{ mg/g}$) et de méthyle orange MO ($Q=18 \text{ mg/g}$), le temps de contact de 6h est suffisant pour atteindre le temps de pseudo-équilibre. Les résultats des isothermes d'adsorption montrent que la quantité adsorbée des trois adsorbants sur le rhodamine B est PM ($Q=200 \text{ mg/g}$), PP ($Q=184 \text{ mg/g}$), PA ($Q=131 \text{ mg/g}$) et pour le méthyle orange sont PM ($Q=88 \text{ mg/g}$), PP ($Q=56 \text{ mg/g}$), PA ($Q=46 \text{ mg/g}$). Les différents résultats obtenus ont été modélisés en utilisant le modèle de Langmuir et Freundlich montre que le modèle de Freundlich est le plus représentatif.

Mots clés : écorce, pin maritime, pignon et alep, VM, RHB, MO adsorption.

SOMMAIRE

RESUME

REMERCIEMENT

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I : ADSORPTION

I.1. Généralités sur l'adsorption.....3

I.2. Définition.....3

I.3. Type d'adsorption.....3

I.3.1. Adsorption physique ou physisorption.....3

I.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....3

I.4. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....4

I.4.1. Nature de l'adsorbat.....4

I.4.1.1. La solubilité.....4

I.4.1.2. Polarité4

I.4.1.3. La taille de la molécule.....4

I.4.2. pH su milieu.....4

I.4.3. Température.....5

I.4.4. Nature de l'adsorbant.....5

I.4.4.1. Surface spécifique.....5

I.4.4.2. Porosité.....5

I.5. Isotherme d'adsorption.....6

I.5 .1. Classification des isothermes d'adsorption.....6

I.5 .1. 1. Les isothermes de type S.....7

I.5 .1. 2. isothermes de type L.....7

I.5 .1. 3. isothermes de type H.....7

I.5 .1. 4. isothermes de type C.....7

I.4 .2. Modélisation des isothermes d'adsorption8

I.4.2.1. Modèle de Langmuir.....	8
I.4.2.2.Modèle de Freundlich.....	8

CHAPITRE II

GENERALITESUR L'ESSENCE D'ETUDE

II.1Définition.....	10
II.2.Types des écorces.....	10
II.3.Composition de l'écorce.....	10
II.4.Composition chimique de l'écorce.....	10
II.5.Fonction de l'écorce.....	10
II.6.Principales utilisation de l'écorce.....	10
II.7.Pin pignon.....	11
II.7.1.Origine et répartition.....	11
II.7.2.Air d'introduction.....	12
II.7.3.Caractères botaniques.....	12
II.7.4.Elément d'autécologie.....	13
II.7.4.1.Exigence altitudinale.....	13
II.7.4.2.Exigences climatiques.....	13
II.7.4.3.Exigences édaphiques.....	13
II.7.5.Utilisations.....	13
II.7.5.Reboisement de protection.....	13
II.7.5.2.Production ligneuse.....	14
II.7.5.3.Production fruitière.....	14

II.8.Pin d'alep.....	14
II.8.1.Origine et répartition.....	14
III.8.2.Caractères botaniques.....	15
II.9.Pin maritime.....	16
II.9.1.Origine et répartition.....	16
II.9.2.Caractères botaniques.....	16
II.9.3.Caractères biologiques.....	17

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODES

III.1.Adsorbant utilisé.....	18
III.2.Préparation de l'écorce.....	18
III.3.propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc}).....	19
III.4.Application a l'adsorption.....	20
III.4.1.Choix des polluants.....	20
III.4.2.Caractéristiques des adsorbats étudiés	20
III.4.2.1.Rhodamine.....	20
III.4.2.2.Vert malachite.....	20
III.4.2.3.Méthyle orange	21
III.4.3.Préparation des solutions	22
Méthode de dosage	22
III.5.Protocoles expérimentaux d'adsorption	22
III.5.1.Cinétique d'adsorption.....	22
II.5.2.Isotherme d'adsorption.....	23
III.5.3.Calcul des quantités adsorbées.....	24

III.6.Traitement acide de l'écorce de pin.....	24
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	
IV.1.Introduction.....	25
IV.2.Caractéristique des adsorbants utilisés.....	25
Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pZC})	25
IV.3.Application d'adsorption	28
IV.3.1. Effet de temps de contact	28
IV. 4.Effet de la Nature de l'adsorbant.....	30
IV.5. Effet de la nature de l'adsorbat.....	31
IV.6.Effet du pH.....	32
IV.7.Isotherme d'adsorption.....	34
IV.8.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	35
IV.9.Influence de l'acidification sur les performances d'adsorption de l'écorce de Pin maritime.....	37
IV.9.1.Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pZC})	37
IV.9.2.La cinétique d'adsorption.....	37
IV.9.3.Effet de pH.....	39
IV.9.4. Isothermes d'adsorption.....	41
Conclusion.....	43

Conclusion

CONCLUSION

Le travail de ce mémoire avait d'abord abordé l'étude de l'adsorption en utilisant l'écorce de pin (maritime, pignon, alep) pour l'élimination de certains micropolluants susceptibles d'être présents dans les eaux d'effluents industriels.

- ❖ L'étude du comportement des écorces de pin sur l'adsorption nous a permis de dégager les renseignements suivants :
- ❖ Les résultats expérimentaux relatifs aux différentes cinétiques d'adsorption des adsorbants étudiés sur les colorants utilisés montrent qu'un temps de l'ordre de six heures est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.
- ❖ Les résultats expérimentaux relatifs à l'influence de pH montrent que les meilleurs résultats sont obtenus pour l'intervalle des pH acide pour le rhodamine et le méthyle orange.
- ❖ Les différents résultats des isothermes obtenus montrent que le modèle de Freundlich est le plus représentatif et ce qui caractérise par le meilleur coefficient de corrélation ($R^2 \geq 0,79$ pour le RhB et $R^2 \geq 0,48$ pour le MO).
- ❖ La modification de l'écorce de pin (maritime) n'améliore pas l'adsorption avec les deux colorants (RhB, MO) comparé avec l'écorce brute.

En perspective, il serait intéressant de poursuivre cette étude en examinant particulièrement les points suivants :

- ❖ Etude de l'adsorption en système continu.
- ❖ L'étude de la co-adsorption dans le mélange binaire.

LISTE DES FIGURES

Figure .I.1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	6
Figure II.1. Aire de répartition du pin d'alep en Algérie.....	15
Figure.III.1. Ecorce de pin maritime.....	18
Figure.III.2. Ecorce de pin pignon.....	18
Figure.III.3. Ecorce de pin d'alep.....	19
Figure. III. 4 . Structure du Rhodamine B (RhB).....	20
Figure.III.5. Structure du vert malachite.....	21
Figure.III.6. Structure de méthyle orange.....	21
Figure. III.7. Schéma du secoueur utilisé.....	23
Figure. IV.1. Courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'écorce de pin maritime (PM).....	25
Figure. IV.2. Courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'écorce de pin pignon (PP).....	26
Figure.IV.3 . Courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'écorce de pin d'alep (PA).....	26
Figure.IV.4. La cinétique d'adsorption de verte malachite sur les trois adsorbants l'écorce de (PM, PP, PA).....	28
Figure. IV.5. Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur les trois adsorbants l'écorce de (PM, PP, PA).....	29
Figure .IV.6. Cinétique d'adsorption de méthyle orange sur les trois adsorbants (PM, PP, PA).....	29
Figure .IV.7. Effet de la nature des trois adsorbants.....	31
Figure. IV.8. Effet de la nature des trois adsorbats.....	31
Figure. IV.9. Effet du pH sur l'adsorption de RhB.....	32

Figure. IV.10. Effet du pH sur l'adsorption de MO.....	33
Figure. IV.11. Isothermes d'adsorption du RhB sur l'écorce de pin maritime pignon et alep.....	34
Figure. IV.12. Isothermes d'adsorption du MO sur l'écorce de pin maritime pignon et alep.....	35
Figure. VI.13 . Courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'écorce de pin maritime acidifiée (PMA).....	37
Figure. VI.14. Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur le pin maritime brute et acidifier.....	38
Figure. VI.15 Cinétique d'adsorption de méthyle orange sur le pin maritime brute et acidifier.....	39
Figure. IV.16. Effet de pH sur l'adsorption de RhB sur l'écorce de pin maritime brute et acidifier.....	40
Figure. IV.17. Effet de pH sur l'adsorption de MO sur l'écorce de pin maritime brute et acidifier.....	40
Figure. IV.18. Isothermes d'adsorption du RhB sur l'écorce de PM et PMA...	41
Figure. IV.19. Isothermes d'adsorption du MO sur l'écorce de PM et PMA...	42

Liste des tableaux

Tableau.II.1. représente les caractères botaniques de pin pignon.....	12
Tableau.II.2. représente les caractères botaniques de pin d'alep.....	15
Tableau.II.3. représente les caractères botaniques de pin maritime.....	16
Tableau.III.1 : présente les différentes propriétés physico-chimiques des adsorbats Utilisés.....	21
Tableau.III.2: Constantes d'absorptivité (ϵ) des trois colorants utilisés.....	22
Tableau IV.1. présente les valeurs de pH_{pzc} des adsorbants utilisés.....	44
Tableau.IV.2: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des micropolluants RhB , MO sur l'écorce de PM , PP, PA.....	53

CHAPITRE III**MATERIELS ET METHODES**

Ce chapitre expose la nature et les propriétés des adsorbants et des réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant les capacités d'adsorption de l'écorce vis-à-vis des micropolluants organiques issu de l'industrie du textiles.

III.1.Adsorbant utilisé

L'adsorbant utilisé est l'écorce de pin sous forme de poudre, dont la taille obtenue après le tamisage est 0.315 mm.

III.2.Préparation de l'écorce

Les morceaux d'écorce brute ont été lavée avec l'eau distillée et séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 h puis broyée avec un broyeur à pilon et tamisée à l'aide d'un tamiseur de 0.315 mm[5].



Figure.III.1.Ecorce de pin maritime



Figure.III.2.Ecorce de pin pignon



Figure.III.3.Ecorce de pin d'alep

III.3.Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc}) :

Les propriétés acido-basiques de surface des différents adsorbants ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981). Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide nitrique HNO_3 et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M dans une solution d'électrolyte NaNO_3 0,01M) dans une solution de (0,01g de l'adsorbant dans 100mL d'eau distillée).

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

$$Q = \frac{(C_b - C_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])}{m} \quad \text{Eq.III.1.}$$

Ou :

Q : charge de surface en mol.g^{-1} .

C_a : quantité d'acide ajoutée en mol.L^{-1} .

C_b : quantité de base ajoutée en mol.L^{-1} .

m : masse d'adsorbant en g.

Les concentrations de $[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ont été déterminées comme suit:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{OH}^-] * [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

III.4. Application a l'adsorption

III.4.1. Choix des polluants

Le but d'examiner et d'étudier la capacité et l'affinité que possède l'écorce de pin dans l'adsorption des micropolluants organiques. Nous avons choisi trois colorants commerciaux hydrosolubles largement utilisés dans les industries de textile et de la tannerie. Ces produits sont le Rhodamine B (RhB), le vert malachite (VM) et le méthyle orange (MO).

III.4.2. Caractéristiques des adsorbats étudiés

III.4.2.1. Rhodamine B (RhB)

L'un des plus importants colorants xanthéniques est largement utilisé dans le domaine de l'industrie de textiles. Il est nocif en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires. A été prouvé expérimentalement par plusieurs auteurs cités par [41] la haute toxicité du RhB envers les êtres humains et les animaux et également sa cancérogénicité et sa neurotoxicité.

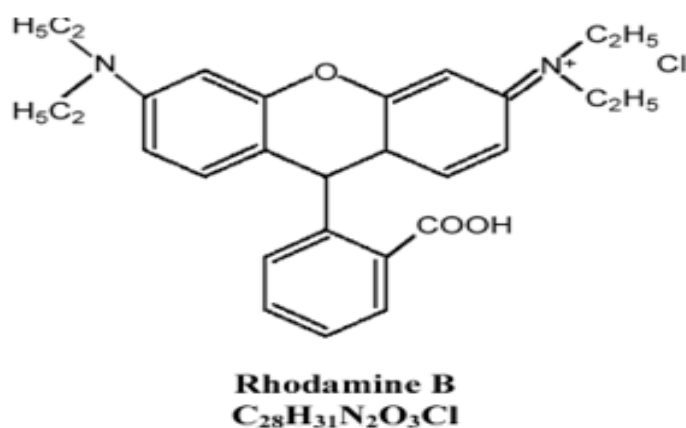


Figure. III.4 . Structure du Rhodamine B (RhB).

III.4.2.2. Vert de malachite (VM)

Le vert malachite est un produit chimique toxique essentiellement réputé pour ses qualités de colorant bleu-vert. Du point de vue application il a été utilisé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson [42]. La formule semi-développée de VM est la suivante :

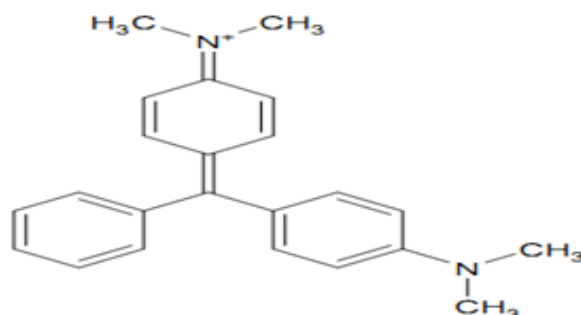


Figure.III.5. Structure du vert malachite

III.4.2.3.Méthyle orange (MO)

L'orange de méthyle (OM) est un indicateur coloré utilisé surtout pour l'impression de la coloration des textiles. Ce composé a pour nom chimique : 4- diméthylaminoazobenzène-4-sulfate. Il possède au niveau des atomes d'azote deux sites de protonation[43].

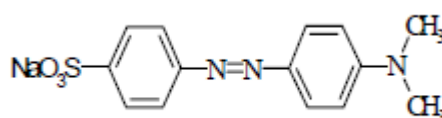


Figure.III.6.structure de méthyle orange.

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

Adsorbats	Masse molaire (g.mole ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	pKa	S (g.L ⁻¹)	Co (mg.L ⁻¹)
Rhodamine B (RhB)	479	553	6.41	50	5
Vert malachite (VM)	420	620	10	110	50
Méthyle orange	327	463	3.6	5.2	50

III.4.3. Préparation des solutions

Les trois solutions utilisées sont préparées à des concentrations initiales de 50 mg/l, dans des flacons sombres à bouchons, à partir des solutions mères de 1g.L^{-1} préalablement préparées.

➤ Méthode de dosage

Nous avons utilisé le spectrophotomètre de type SHIMADZU 1700. Pour mesurer les adsorbants de nos échantillons.

Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ($L=1\text{ cm}$). Les longueurs d'ondes des différents micropolluants sont obtenues par balayage entre 200 et 800 nm.

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

colorant	λ_{max}	ϵ
Rhodamine B (RhB)	553	0.190
Vert malachite (VM)	620	0.141
Méthyle orange (MO)	463	0.067

III.5. Protocoles expérimentaux d'adsorption

III.5.1. Cinétique d'adsorption

Le but de cette étude consiste à déterminer le temps de pseudo-équilibre de l'adsorption des micropolluants (RhB, VM et MO) sur l'écorce de pin. Les essais d'adsorption ont été réalisés à une température ambiante, à l'aide d'un secoueur de type EDMUND BUHLER GMBH sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 mL (Figure.III.7.).



Figure.III.7. Schéma du secoueur utilisé [44].

Pour chaque soluté, nous avons traité des volumes de solution identiques (50 ml) et de concentrations en micropolluant égales à 50 mg.l^{-1} avec des masses de 0,05 g d'adsorbant.

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, des prélèvements sont effectués et filtrés sur des membranes. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées (pour RhB, VM et MO).

III.5.2. Isotherme d'adsorption

Les expériences sont réalisées en réacteur fermé dans une série de petits flacons de capacité 250 mL. L'opération consiste à mélanger des masses d'adsorbant allant de 5 à 50 mg avec les mêmes volumes d'adsorbat (50 mL). Les expériences ont été effectuées à une concentration initiale fixe (50 mg.l^{-1}).

L'étude a été effectuée à température ambiante ($25\text{C}^{\circ}\pm 1$) plus au moins pendant un temps de contact de 6 heures. Celui-ci étant jugé suffisant pour atteindre l'équilibre adsorbant-adsorbat. Au-delà de ce temps de contact, tous les échantillons ont été filtrés sur des membranes (porosité $0,45 \mu\text{m}$) puis analysés par UV-Visible à la longueur d'onde maximale appropriée (pour RhB, et MO).

III.5.3. Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq.III.3}$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g-1);

C₀ : la concentration initiale de la solution (mg.L-1);

C_e: la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg.L-1);

V: le volume de l'adsorbat (L);

m : la masse de l'adsorbant (g);

L'isotherme d'adsorption du soluté est obtenue en traçant la courbe Q = f(C_e)

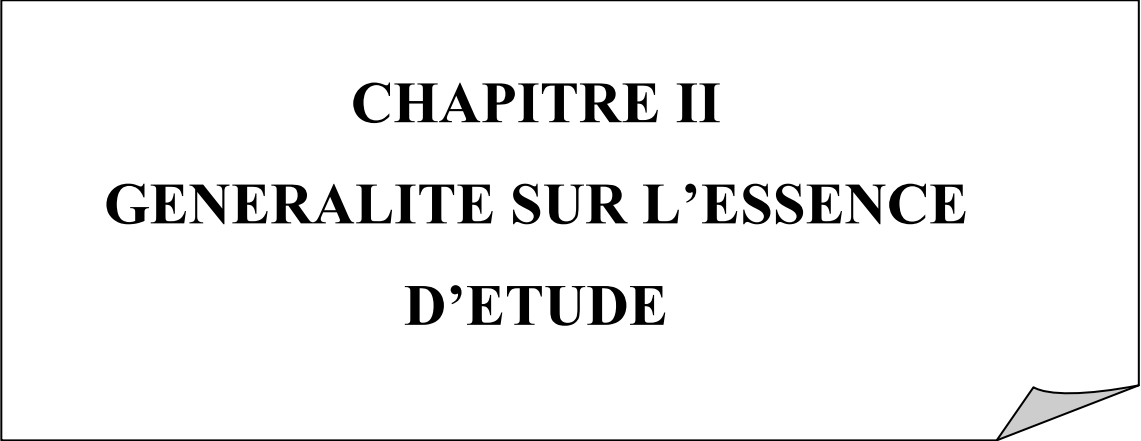
III.6. Traitement acide de l'écorce de pin

D'après les protocoles de traitement acide nous avons suivi le protocole de Graciela Palma et al qui consiste à mélanger 1g d'adsorbant (écorce de pin maritime(sélectionnée)) avec 50 mL de l'acide nitrique HNO₃ (3%) et 0.8 mL formaldéhyde (35%) laisser à l'agitation pendant 60 min à 35C° puis sécher à 50C° pendant 24h[45].

CHAPITRE I
ADSORPTION



CHAPITRE II
GENERALITE SUR L'ESSENCE
D'ETUDE



CHAPITRE III
MATERIELES ET METHODES



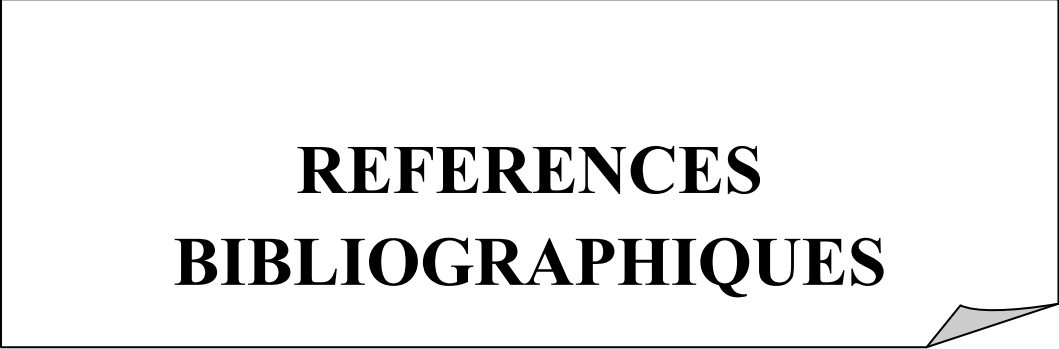
CONCLUSION

INTRODUCTION

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSION



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES



I.1. Généralités sur l'adsorption

1.2. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [9].

I.3. Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

I.3.1. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface solide, elle est dite multimoléculaire par nature faisant intervenir des forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [10] car l'énergie mise en cause est faible (de l'ordre de 1 à 10 kcal/mol). Ce procédé d'adsorption étant peu ou pas spécifique, consiste essentiellement en un phénomène de diffusion dans les pores du matériau [11] et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [12].

I.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Le processus résulte d'une interaction chimique avec formation de liens entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [10]. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont de type covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées [13]. Ce type d'adsorption est spécifique et n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées. L'énergie des forces est importante et supérieure à 10 kcal/mol et l'énergie de liaison est caractérisée par la grande chaleur d'adsorption qui varie de 15 à 50 kcal/mol. Ce procédé d'adsorption est souvent irréversible [14] du fait que les molécules adsorbées de l'adsorbat sont modifiées. Dans ce cas, l'accumulation de ces molécules se fait exclusivement sur une couche d'une molécule d'épaisseur.

Selon les multiples données répertoriées dans la littérature, la physisorption et la chimisorption interviennent simultanément, mais d'une façon générale, la physisorption est considérée comme le mécanisme prépondérant [15].

I.4. Facteurs influençant l'adsorption

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

I.4.1. Nature de l'adsorbat

I.4.1.1. Solubilité

D'après la règle de Lundenius : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [16].

I.4.1.2. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine, ..., etc) [17].

I.4.1.3. La taille de la molécule

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

I.4.2. pH du 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. 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 qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle) [18].

I.4.3. Température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température peut provoquer la désorption. En pratique, il n'y a pas de modification significative du phénomène d'adsorption dans l'intervalle de température 5-20 °C [18].

I.4.4. Nature de L'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels situés à la surface de l'adsorbant. Pour un même couple solvant/soluté, les écarts d'adsorption des adsorbants peuvent être dus à une différence de l'aire spécifique et de la porosité. Les interactions de nature physique incluent l'exclusion de taille et les effets de porosité.

I.4.4.1. Surface spécifique

La surface spécifique est généralement proportionnelle à l'adsorption. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation de l'adsorbant pourtant elle ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption [19].

I.4.4.2. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [20].

I.5. Isotherme 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.

I.5.1. Classification des isothermes d’adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d’un mélange constituent 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 [21].

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

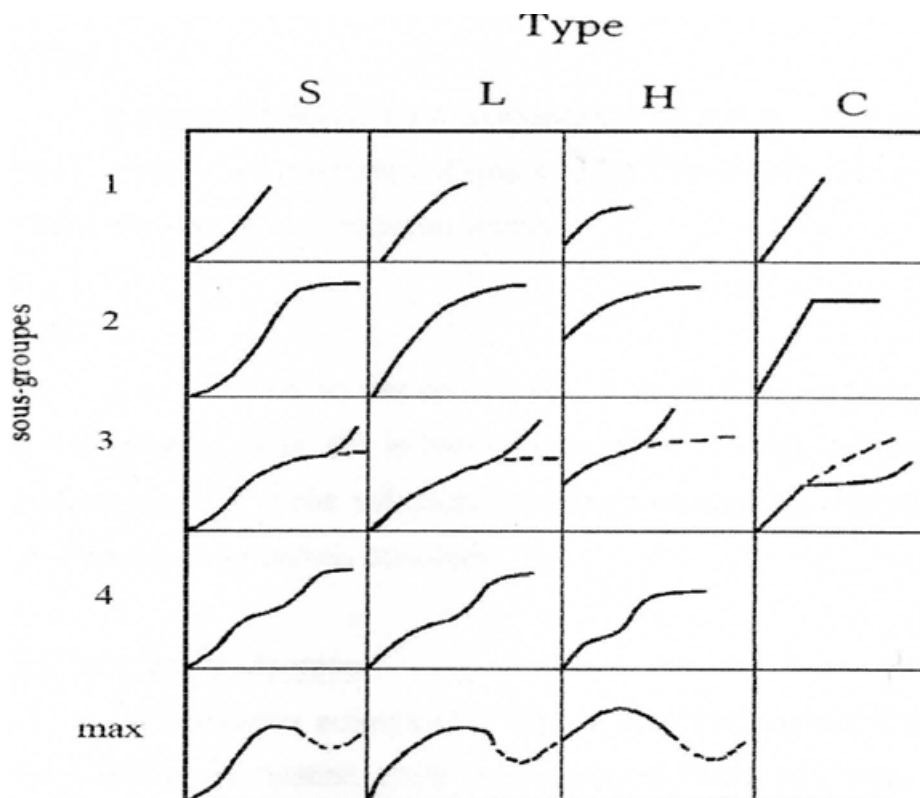


Figure. I.1. Classification des isothermes d’adsorption selon Giles et al [22]. Cette classification tient compte entre autre d’un certain nombre d’hypothèses [22]:

_ Le solvant s’adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique 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.

I.5.1.1 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 filots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [23].

I.5.1.2. Classe L

Les isothermes de classe L 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].

I.5.1.3. 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].

I.5.1.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la

solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [23].

I.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. Les plus communément utilisés dans le domaine d'adsorption sont : le modèle de Langmuir et de Freundlich.

I.5.2.1. 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 [24].

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

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad \text{Eq.I.1}$$

Où

q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) ;

θ est le taux de recouvrement.

Les paramètres q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et K_L ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

I.5.2.2. 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 [25]. 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 [26]. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad \text{Eq.I.2.}$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis[27] 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 remplacée 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.

ECORCE

II.1.Définition

L'écorce est la partie externe du tronc, lequel se compose de trois parties essentielles. Au centre du tronc est le bois mort, qui s'est formé par couches successives les années passées. C'est le bois dur recherché par l'industrie et l'artisanat. Son rôle est de supporter le houppier [28].

II.2.Types des écorces

L'écorce est aussi variée que le feuillage ou la floraison : on distingue les écorces lisses, lisses peu fissurées, lisses et cannelées, rugueuses se détachant par lanières, se détachant par plaques, se détachant écailles, fibreuses, filandreuses, fissurées (les fissures sont verticales) [28].

II.3.Composition de l'écorce

Les écorces sont, en général, constituées d'une fine couche intérieure (phloem) et d'une couche externe (rytidom) séparées par une couche intermédiaire (periderm). L'épaisseur de l'écorce varie en fonction de l'espèce de l'arbre et de son âge. Les parois cellulaires qui constituent le phloem sont principalement riches en amidon, en acides gras et en tanins. Les résines circulent quant à elles, à l'intérieur de minuscules canaux. Le periderm est composé de trois couches dont l'épaisseur varie avec l'espèce [29].

II.4.Composition chimique de l'écorce

La composition chimique de l'écorce est différente de celle du bois par la présence de subérine, d'une teneur plus importante que le bois en polyphénols et en extractibles, et d'un faible pourcentage en polysaccharides [30].

II.5.Fonction de l'écorce

L'écorce protège l'arbre des facteurs extérieurs physiques et biologiques, assure le transport des substances nutritives et l'entreposage des substances nocives au métabolisme de l'arbre. La connaissance de la structure et des propriétés de l'écorce permet d'identifier l'arbre d'après l'aspect de son écorce, de mieux comprendre sa physiologie et d'évaluer ses possibilités d'utilisation à des fins économiques [31].

II.6.Principales utilisation de l'écorce

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

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

L'écorce est aussi utilisée pour la fabrication de produits à forte valeur. Les produits extractibles présents dans l'écorce sont en général, les mêmes que ceux que l'on trouve dans le bois. Ils y sont présents en quantités plus importantes. Les principaux produits d'extraction sont les tannins, utilisés pour le tannage du cuir, les cires, les huiles essentielles, les résines, les gommes et divers autres composés organiques utilisables dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique [32].

Dans notre travail on a utilisé les écorces des arbres de pin pignon , alep et maritime.

II.7.Pin Pignon

II.7.1.Origine et répartition

L'aire de répartition de pinus pinea comprend la région méditerranéenne septentrionale, de la péninsule ibérique à l'Anatolie jusqu'aux côtes méridionales de la mer noire. Cette essence a fait l'objet de boisements très anciens pour la production de ses graines comestibles.

Le pin pignon, essence forestière présente en Algérie sous forme de reboisement, et c'est une essence qui est parfois considérée comme arbre fruitier pour la rentabilité de ses fruits.

La superficie totale couverte par le pin pignon dans le monde est estimée à 600 000 ha (75 % en Espagne, 9 % au Portugal, 8 % en Turquie, 7 % en Italie, 0.5 % au Maroc et le reste en Grèce, Liban, Tunisie et en France)[33].

II.7.2. Air d'introduction

Le pin pignon n'existe pas à l'état spontané dans tout le nord de l'Afrique ; toutefois cette absence ne s'explique pas facilement, étant donné sa diffusion dans la Méditerranée occidentale et la présence en Berbérie de toutes les autres espèces euro-ibériques.

En Algérie, il pousse bien sur les dunes littorales de Mostaganem à Bourahma, Bouachira, Khadra. Il constitue une magnifique pineraie à Ouled Baroudi. On le trouve aussi à Relizane, La Mactaa (Oran), ElKala, Djebel Ouache, Draa Nagah (Constantine), Bainem, Bouchaoui, Merja, Mezloug (Setif) Berrahal et à Zeralda [34].

II.7.3. Caractères botaniques

Tableau.II. représente les caractères botaniques de pin pignon

Nom commun	Pin parasol, Pin pignon nommé par les anglophones 'Stone pine', 'Stone' ou 'Umbrella pine'.
Nom latin	<i>Pinus halpensis</i> .
Famille	Pinaceae
Port	globulaire, compact, arrondi qui s'aplatit en parasol en prenant de l'âge
Feuillage	persistant (se renouvelle tous les 3 ou 4 ans), vert franc, glauque. Longues et épaisses aiguilles (10 à 18 cm) rigides.
Floraison	au printemps (avril-mai) unisexuée, châtons mâles oblongs ocre jaune assez insignifiants mais fortement chargés de pollen, les femelles en petits cônes aux extrémités des rameaux.
Fruits	A maturité tous les 3 ans, strobiles ovoïdes à globuleuses
Croissance	lente
Hauteur	15-25 m pour.
Sol	sec, supporte mal le calcaire.
Emplacement	soleil, mi-ombre.
Multiplication	semis après stratification à froid.

Ecorce	gris brunâtre qui en vieillissant se fissure et se desquame en grandes plaques verticales laissant apparaître une écorce ocre rouge.
---------------	--

II.7.4.Eléments d'autécologie

II.7.4.1.Exigence altitudinale

Les études sur le pin pignon avec des marqueurs neutres montrent une très faible diversité dans toute l'aire de répartition .En France le pin pignon n'est plus présent au dessus de 600 m d'altitude), les régions de provenance sont donc limitées à 600 m d'altitude. Au Liban et en Turquie, il atteint les niveaux de cédraies notamment dans les régions de Barouk au Liban vers 1400 à 1500m. En Algérie, les différents reboisements se trouvent à des altitudes variant de 50 à 280m [35].

II.7.4.2.Exigences climatiques

Le pin pignon est une essence héliophile et thermophile. Il se situe dans l'étage bioclimatique méditerranéen, variantes humide à semi-aride. Il est sensible aux basses températures et ce d'autant plus que l'atmosphère est humide. Il demande un ensoleillement pour assurer une bonne fructification .Il se rencontre dans les étages bioclimatiques humides, subhumides à variante tempérée chaude. Il est surtout sensible aux températures minimales absolues. C'est une espèce exigeante quant à la température, supporte relativement la sécheresse, et elle est très exigeante en lumière. Sa diffusion est en effet liée au climat chaud et lumineux des côtes méditerranéennes [33].

II.7.4.3.Exigences édaphiques

On le trouve sur tout type de roches, aussi bien sur calcaire que sur substrat siliceux. Il a une préférence pour les sols profonds à texture sableuse. L'espèce est indifférente à la nature chimique du sol; toutefois le calcaire actif et la salinité du sol, sans interdire le développement de l'arbre, peuvent en limiter la croissance. Les caractéristiques physiques du sol (compacité, fissuration de la roche et surtout la Pénétrabilité) . Le pin pignon préfère les sables d'origine dunaire du littoral. Il végète sur les encroûtements calcaires superficiels et les sol marneux [34].

II.7.5.Utilisations

Le pin pignon est généralement planté pour 03 objectifs :

II.7.5.1.Reboisement de protection

Il joue un rôle extrêmement important dans la lutte contre l'érosion dans les régions

montagneuses et dans la fixation des dunes littorales grâce à son système racinaire généralement très bien développé [36].

II.7.5.2. Production ligneuse

Dans les stations fertiles le pin pignon peut produire jusqu'à 75 m³ /h/an. Les reboisements de production ligneuse doivent se limiter aux zones bioclimatiques humides et subhumides sur terrains fertiles [37].

II.7.5.3. Production fruitière

La graine de pin pignon a une valeur commerciale qui peut valoir la production ligneuse. Les plantations de production fruitière peuvent être faites dans les stations moins fertiles. Le commerce des pignes n'est pas encore organisé, la production de graines est estimée à 500 kg/ha ; chaque cône porte environ 50 graines et 100 kg de cônes donne en moyenne 20 kg de graines. La production mondiale est de l'ordre de 30 000 à 40 000 tonnes / an. L'Espagne, l'Italie et le Portugal produisent plus de 25 000 tonnes de graines avec coque par an ; la majeure partie de production espagnole est exportée principalement aux USA [37].

II.8. Pin D'alep

II.8.1. Origine et répartition

Le pin d'Alep est l'essence la plus largement utilisée dans les reboisements pour la protection des sols. C'est une essence qui résiste à la sécheresse et peu tolérante aux autres facteurs à savoir les sols peu fertiles, climat aride. Il colonise pratiquement la plupart des zones subhumides et semi-arides, il est cependant largement utilisé dans les stations les plus diverses, la surface qui lui est consacrée chaque année en Algérie dans les reboisements dépasse 20 000 hectares.

En Algérie, le pin d'Alep constitue l'essence principale des formations forestière, il occupe plus de 35% de la superficie forestière globale du pays. De part sa plasticité et de ses faibles exigences, le pin d'Alep reste l'espèce la plus utilisée dans les reboisements et dans la reconstitution des zones dégradées [38].

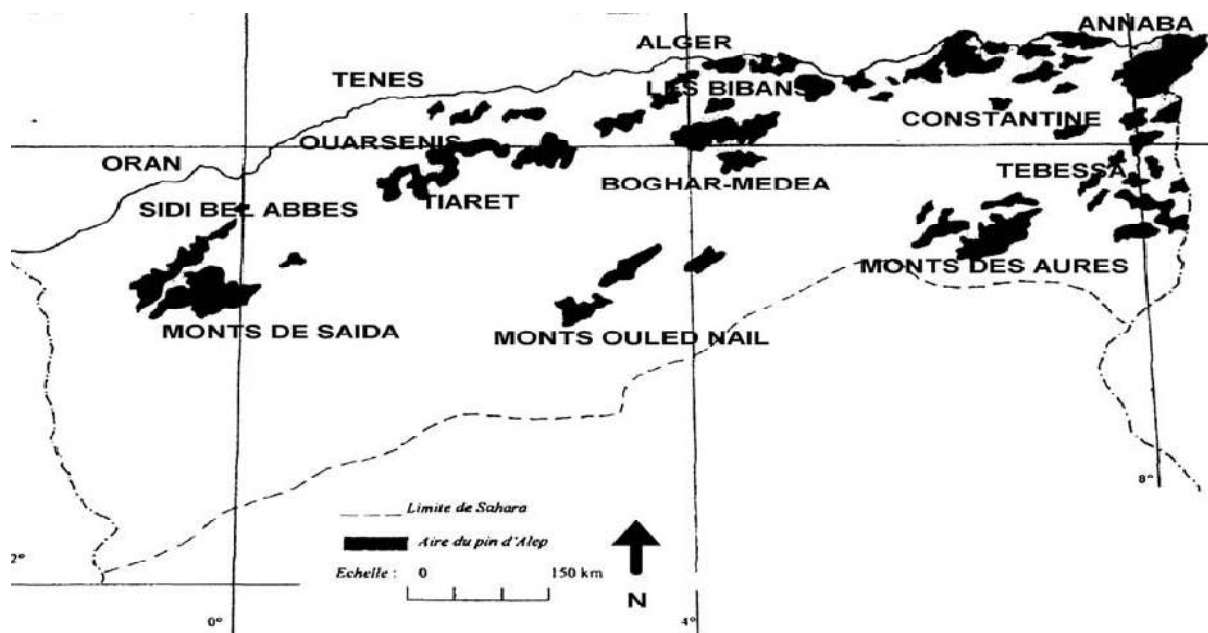


Figure .II.1. Aire de répartition du pin d'Alep en Algérie [39].

III.8.2. Caractères botaniques

Tableau II.2. représente les caractères botaniques de pin d'alep

Nom commun	Pin d'Alep ou pin de Jérusalem nommé par les anglophones 'Aleppo pine'.
Nom latin	<i>Pinus halpensis</i> .
Famille	Pinaceae
Catégorie	arbre (conifère) monoïque, xérophile au tronc large bien souvent noueux.
Floraison	au printemps (avril-mai) unisexuée sur les pousses de l'année, les femelles bourgeons écailleux ovoïdes à l'extrémité des rameaux et des males formant des petits châtons chargés de pollen.
Couleur	violet-pourpé pour les femelles et jaune paille pour les males.
Fruits	tous les deux ans, longues cônes coniques-ovoïdes de 6 à 12 cm de couleur ocre clair cendre, contenant des graines comestibles.
Croissance	lente.
Hauteur	10-20 m.

Sol	une préférence les sols calcaire ou argilo-calcaire.
Emplacement	soleil, mi-ombre, ombre.
Multiplication	semis sous châssis au printemps ou semis de graines fraîches à l'automne
Origine	Syrie dans la région d'Alep. Aujourd'hui il se rencontre sur tout le pourtour méditerranéen, le long du littoral dans les massifs jusqu'à une altitude de 1600m (Afrique du nord, Asie Mineure jusqu'au Liban, sud de l'Europe.

II.9.Pin Maritime

II.9.1.Origine et répartition

Le pin maritime nécessite un habitat bien caractéristique, c'est une espèce qui possède une aire naturelle de répartition très morcelée, aux régimes climatiques et aux caractéristiques pédologiques très diverses. En effet, l'aire naturelle du pin maritime s'étend du sud au nord, du Maghreb (Tunisie, Algérie et Maroc) à la Vendée (France) et d'ouest en est, du Portugal à l'Italie. Même si le pin maritime est une essence colonisatrice, son aire d'extension naturelle reste faible [4].

II.9.2.Caractères botaniques

Tableau. II.3. représente les caractères botaniques de pin pignon

Nom commun	Pin maritime
Nom latin	Pinus pinaster
Famille	Pinaceae
Floraison	en avril/mai ; la reproduction s'effectue par l'intermédiaire du pollen transporté par le vent.
Floraison	au printemps (avril-mai) unisexuée sur les pousses de l'année, les femelles bourgeons écailleux ovoïdes à l'extrémité des rameaux et des males formant des petit châtons chargés de pollen.
Port	l'arbre mesure en général de 20 à 35 m ; le fût est souvent flexueux, surtout à la base ; la cime est conique quand le pin est jeune, puis irrégulière et étalée ; la teinte du houppier est

	vert sombre.
Rameaux	de couleur brun rougeâtre ; ils sont roses quand ils sont jeunes.
Bourgeons	gros, ovoïdes, non résineux ; les écailles sont brunes, ciliées de blanc, et réfléchies au sommet.
Aiguilles	regroupées par deux, longues de 10 à 22 cm, épaisses, rigides, luisantes et de couleur vert foncé.
Fleures	les chatons mâles sont jaune pâle rosé, l'inflorescence femelle rouge violacé.
Fruits	les cônelets ovoïdes évoluent en cônes très gros (10 à 18 cm), presque sessiles (dépourvus de pédoncules), souvent groupés par deux ou trois, de couleur brun roux luisant ; les écussons sont saillants ; les graines sont grosses de 4 à 8 mm (20 000 graines par kilo), noires sur une face, grises sur l'autre.
Croissance	rapide.
Hauteur	hauteur moyenne de 15m.
Ecorce	son écorce , gris pale chez les sujets jeunes ,devient rougeâtre au fil des années. Epaisse, elle se crevasse progressivement en formant de grandes écailles.

II.9.3.Caractéristique biologique

Bien adapté aux climats maritimes très tempérés, à température douce et régulière, le Pin maritime exige une légère humidité de l'air, mais supporte la sécheresse estivale. Cette essence exige la pleine lumière et aucun couvert pour les semis. Elle est fortement intolérante au calcaire, mais s'adapte très bien aux sols acides et pauvres [40].

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1.Introduction

Dans cette partie d'étude, nous nous proposons de présenter les différents résultats expérimentaux et l'étude de performance d'adsorption relatives à la caractérisation des trois types d'écorce du pin (maritime, pignon et alep) vis-à-vis l'élimination des trois colorants le vert malachite (VM), rhodamine B (RhB) et le méthyle orange (MO) susceptible de polluer les eaux usées issues de l'industrie de textile.

IV.2.Caractéristique des adsorbants utilisés

- Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC}) :

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans lequel le solide existe avec un potentiel électrique neutre. La connaissance du pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique du support solide utilisé.

Les figures suivantes montrent l'évolution de la charge de surface des différents adsorbants utilisés en fonction du pH de la suspension. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $Q=f(\text{pH})$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité Q (mg.g^{-1}) est nulle ($Q=0$) ce qui représente le point de la charge nulle (pH_{pzc}).

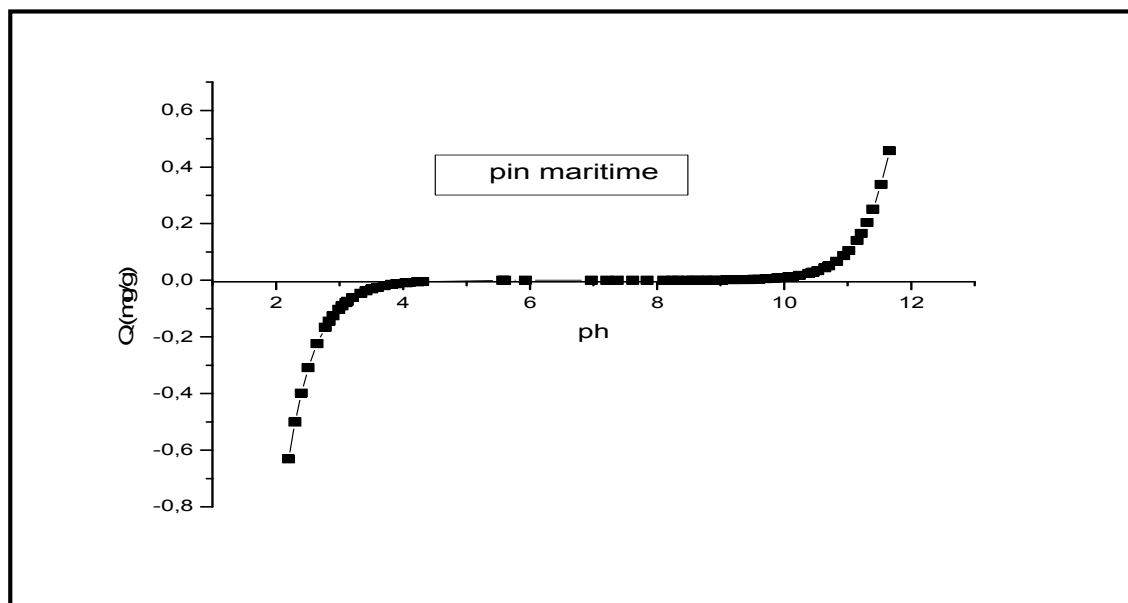


Figure. IV.1. Courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'écorce de pin maritime (PM).

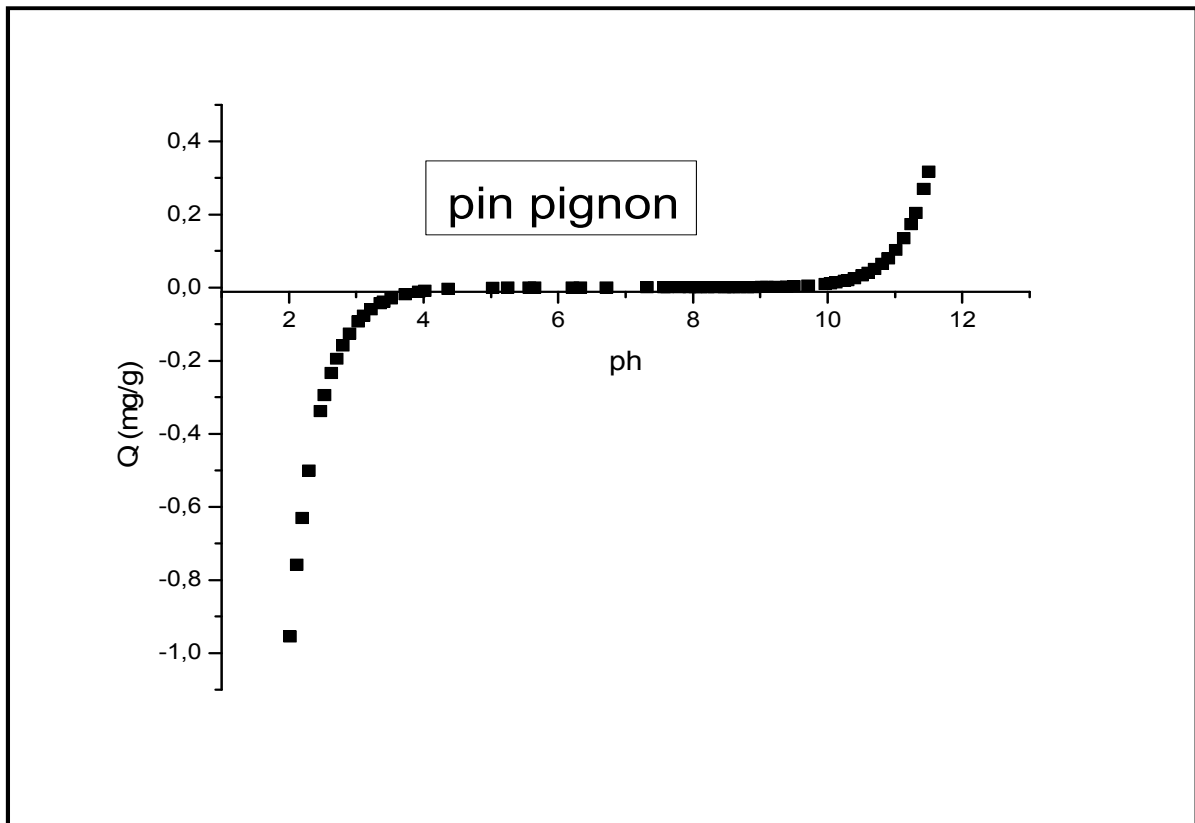


Figure. IV.2 .Courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'écorce de pin pignon (PP).

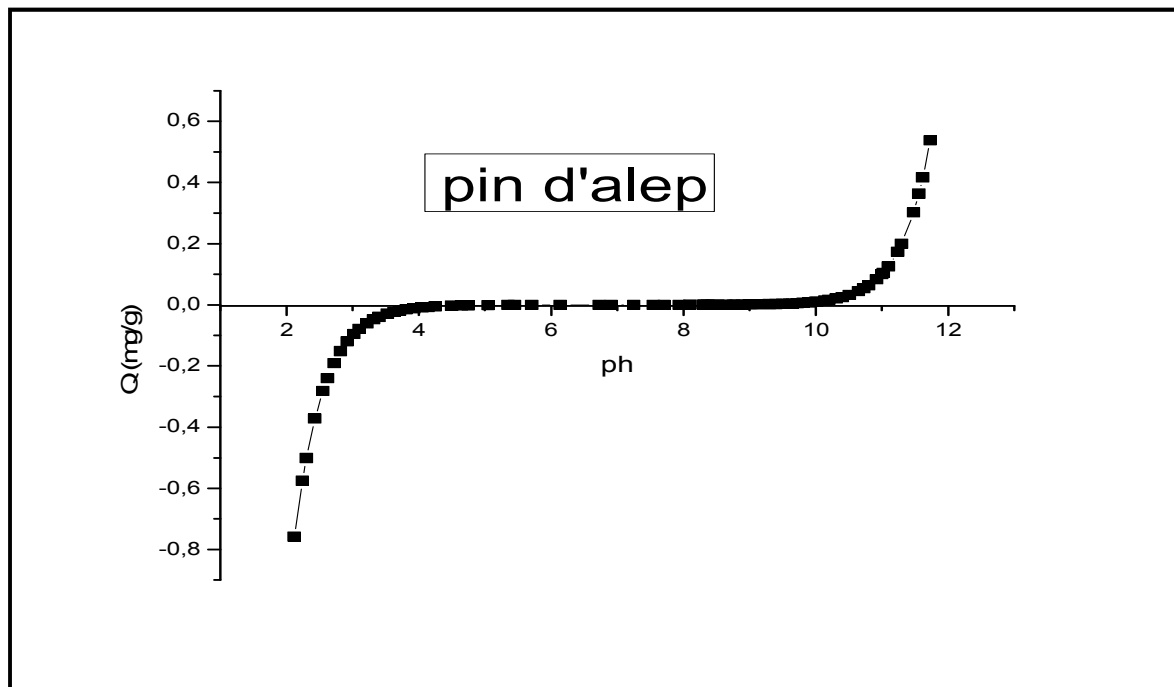


Figure .IV.3.Courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'écorce de pin d'alep (PA).

L'examen de ces courbes montre de façon claire que pour tous les adsorbants employés la quantité de charge calculée augmente dans le même sens que le pH.

Ces courbes peuvent être divisées en 3 zones distinctes que nous présentons comme suit :

- Pour le pin maritime
 - ❖ La première zone à l'intérieur de laquelle les quantités de charge varient entre -0,63 et -1,38 mg/g correspond aux pH acides. Elle se situe dans les plages de pH comprises entre ($2 < \text{pH} < 4$).
 - ❖ La seconde zone est située dans l'intervalle ($4 < \text{pH} < 10$).
 - ❖ La troisième zone est localisée dans l'intervalle ($10 < \text{pH} < 12$).

- Pour le pin pignon
 - ❖ La première zone à l'intérieur de laquelle les quantités de charge varient entre -0,95 et $-1,38 \cdot 10^{-5}$ mg/g correspond aux pH acides. Elle se situe dans les plages de pH comprises entre ($2 < \text{pH} < 4$).
 - ❖ La seconde zone est située dans l'intervalle ($4 < \text{pH} < 9$).
 - ❖ La troisième zone est localisée dans l'intervalle ($9 < \text{pH} < 11$).

- Pour le pin alep
 - ❖ La première zone à l'intérieur de laquelle les quantités de charge varient entre -0,75 et $-4,17 \cdot 10^{-6}$ mg/g correspondent aux pH acides. Elle se situe dans les plages de pH comprises entre ($2 < \text{pH} < 4$).
 - ❖ La seconde zone est située dans l'intervalle ($4 < \text{pH} < 11$).
 - ❖ La troisième zone est localisée dans l'intervalle ($11 < \text{pH} < 12$).

L'effet de pH sur la variation de charge des trois adsorbants (PM, PP, PA) permet notamment de déterminer la valeur de pH_{pzc} , qui renseigne sur l'existence d'une surface non chargée. Les valeurs de ce paramètre obtenues ont été résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1.présente les valeurs de pH_{pzc} des adsorbants utilisés

Les adsorbants	PM	PP	PA
Valeur pH_{pzc}	7,09	7,06	7,02

IV.3.Application à l'adsorption

IV.3.1. Effet de temps de contact

Dans cette étude cinétique, nous avons suivi les résultats de la cinétique d'adsorption des trois adsorbants (PM, PP, PA) sur les trois adsorbats (VM, RhB, MO) sous les conditions opératoire suivantes :

- Concentration initiale en colorant : 50mg/l
- Masse d'adsorbant : 0,05g
- pH de milieu : 5
- volume de solution à traiter : 50ml

donne les résultats correspondants sont représentés dans les Figures suivante :

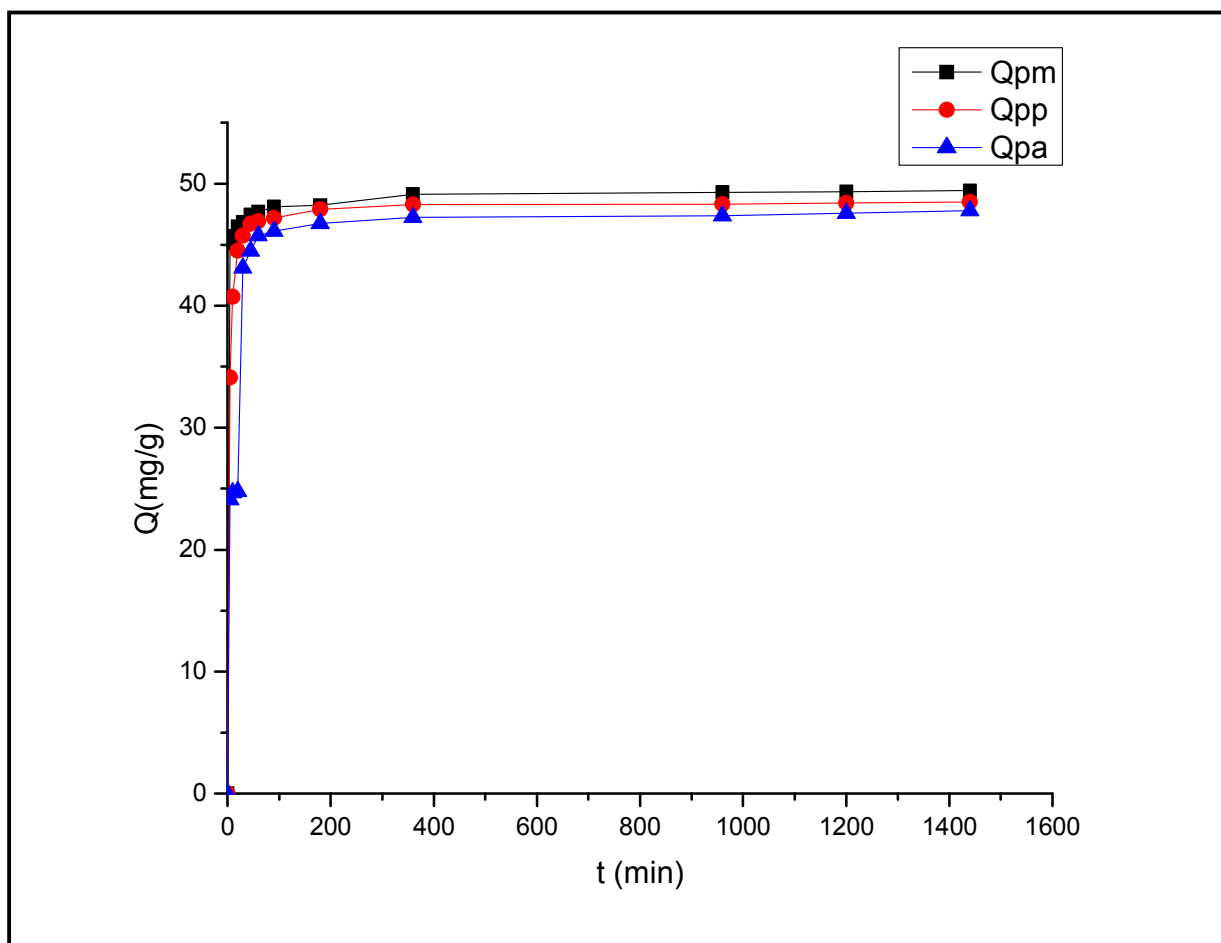


Figure .IV.4.Cinétique d'adsorption de verte malachite sur les trois adsorbants l'écorce de (PM, PP, PA).

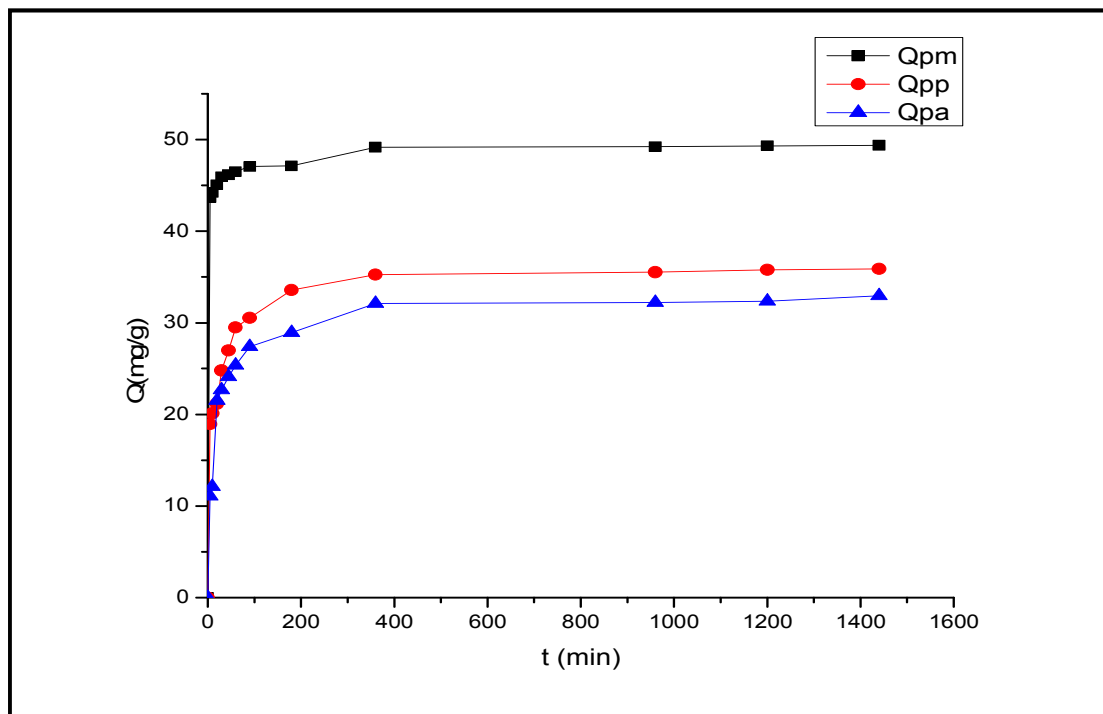


Figure. IV.5. Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur les trois adsorbants l'écorce de (PM, PP, PA).

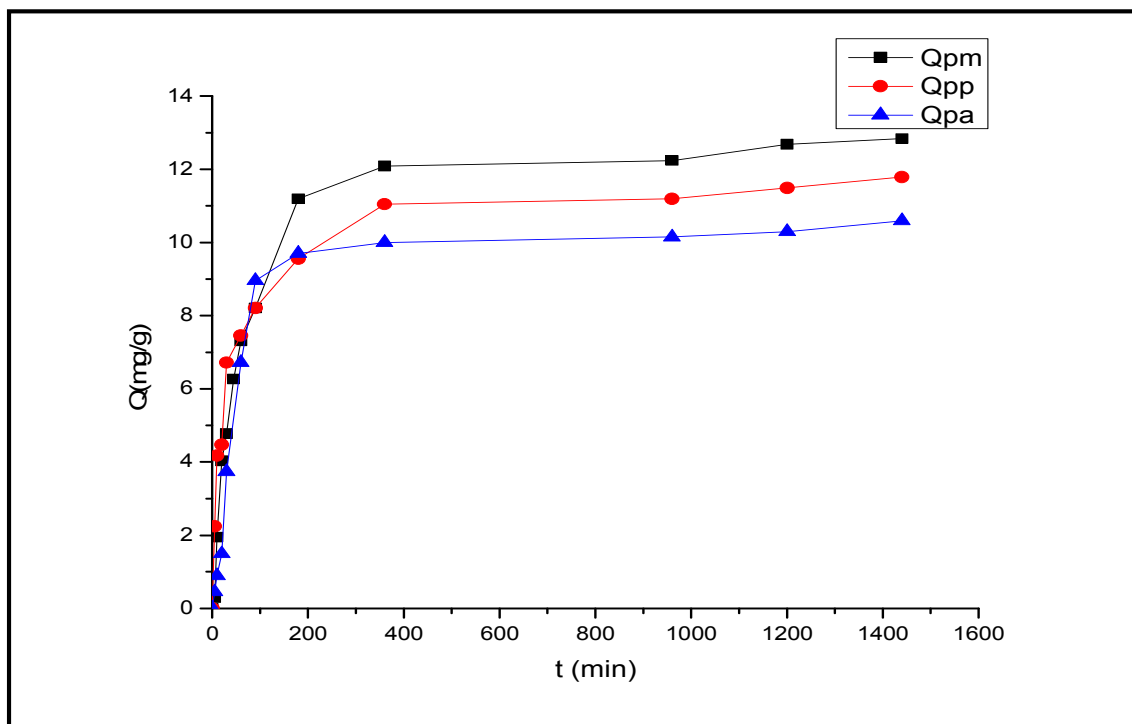


Figure .IV.6. Cinétique d'adsorption de méthyle orange sur les trois adsorbants (PM, PP, PA).

Les figures ci- dessus représentent l'évolution de la quantité adsorbée Q (mg/g) du soluté en fonction du temps t (min). De façon générale, l'allure de ces courbes représente des courbes de cinétique classés et qui peuvent s'imposés deux zones distingue :

- La première zone caractérisée par une forte adsorption de l'adsorbat dès les premières minutes de contact adsorbat/adsorbant obtenue à une concentration initiale de 50 mg.l^{-1} . La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface des matériaux adsorbants.
- La deuxième zone se présente sous forme d'un plateau et les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes.

A l'issu de cette étude cinétique nous jugeons qu'un temps de 6h est suffisant pour atteindre le temps de pseudo-équilibre.

Nous avons opté pour ce temps de 6h pour tous le reste de notre étude.

IV. 4.Effet de la Nature de l'adsorbant

Dans le but de comparer les performances d'adsorption des trois adsorbants ciblés (l'écorce de pin maritime, pignon et alep) nous avons choisie travailler avec trois types de colorants verte malachite (VM), rhodamine B (RhB), et le méthyle orange (MO).

Les conditions opératoires suivantes ont été gardés constantes :

- Concentration initiale en colorant : 50 mg/l
- Masse d'adsorbant : $0,05 \text{ g}$
- pH de milieu : 5
- volume de solution à traiter : 50 ml

Les résultats correspondants sont représentés dans les figures suivantes :

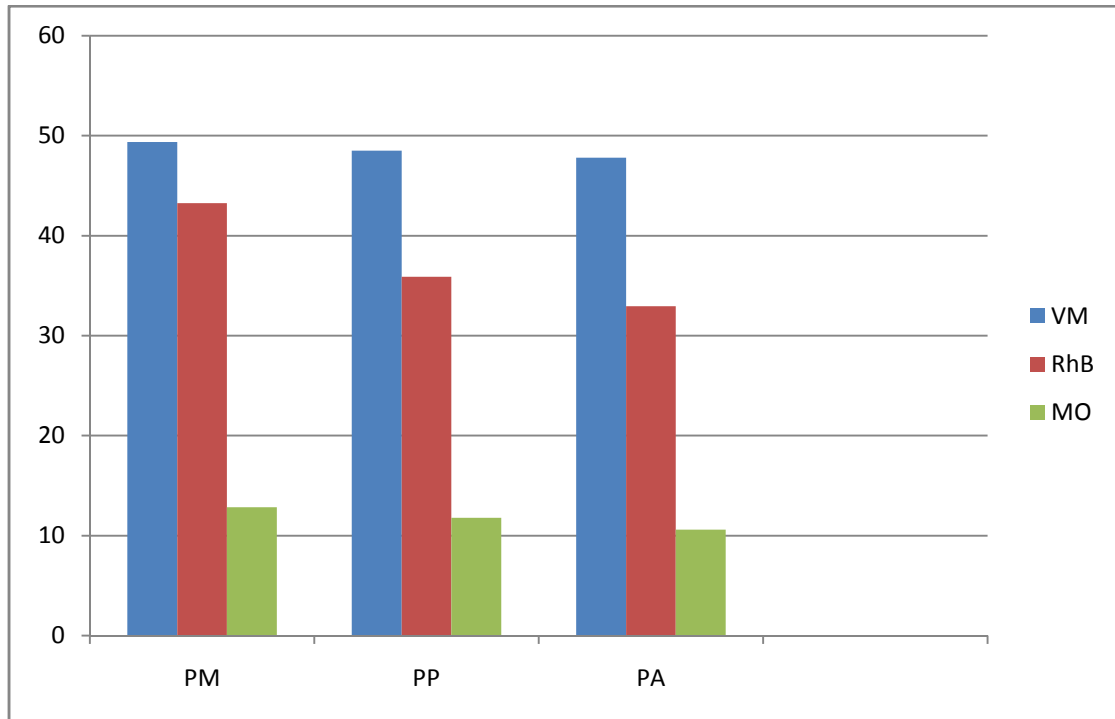


Figure. IV.7.Effet de la nature des trois adsorbants.

IV.5. Effet de la nature de l'adsorbant

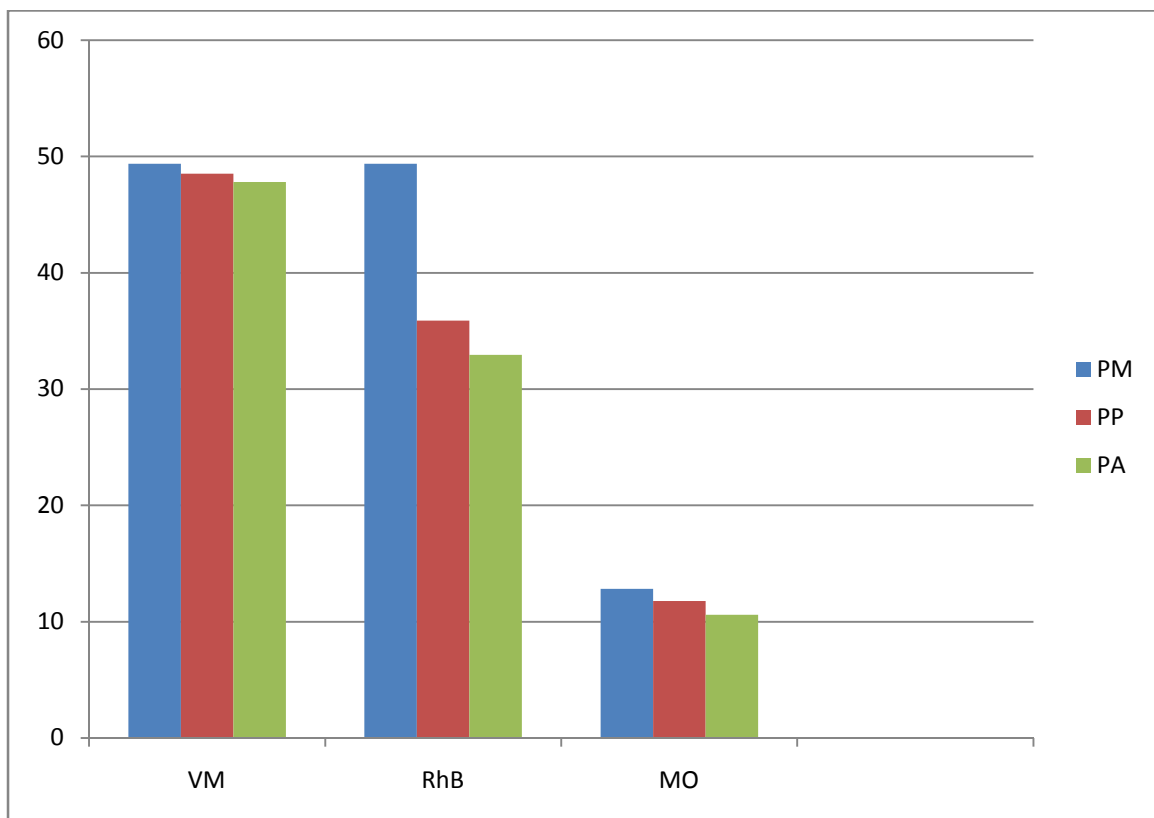


Figure. IV.8.Effet de la nature des trois adsorbats.

Au regard de ces histogrammes nous pouvons tout d'abord remarque que les quantités adsorbées sont de $Q(\text{PM}) \geq 48\text{mg/g}$, $Q(\text{PP}) \geq 35\text{mg/g}$, $Q(\text{PA}) \geq 32\text{mg/g}$ respectivement.

L'étude comparatif entre les trois adsorbats montre que les quantités adsorbés suivent le séquentiel suivant : $\text{VM} > \text{RhB} > \text{MO}$.

IV.6.Effet du pH

Pour étudier l'effet du pH des trois adsorbants sur l'adsorption des différents colorants plusieurs expériences ont été réalisées en variant le pH du milieu dans la gamme de pH 3-12 les paramètres suivantes ont été gardées constantes :

- concentration initial 50mg/L
- masse d'adsorbant 50mg

les résultats donnés dans les figures (IV.9.-IV-10) :

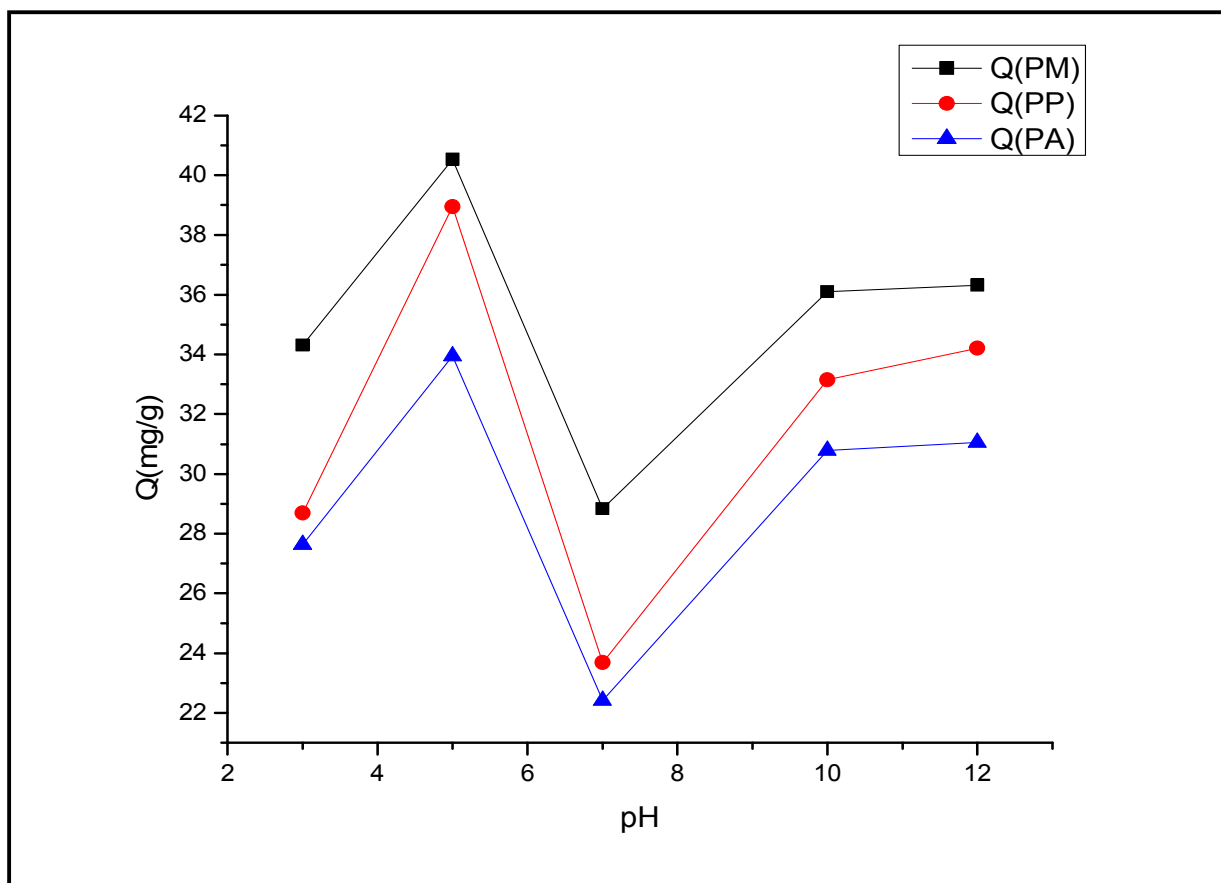


Figure .IV.9. Effet du pH sur l'adsorption de RhB.

A la lumière de la figure (IV.9.) on peut observer clairement que pour toutes les adsorbants employés, une élimination maximale ($Q \geq 38 \text{ mg/g}$) pour l'écorce de pin maritime et pignon, et $Q(>32)$ pour l'écorce de pin d'alep pour une valeur de premier zone de $\text{pH}=5$, et suivie par une deuxième zone ou la quantité diminue jusqu'à atteindre une valeur ($Q \leq 28 \text{ mg/g}$) cela est peut être expliquer de la manière suivante :

D'après plusieurs auteurs (Y. Guo et al. [48], Li Li et al. [49], J. Anandkumar, B. Mandal [50] le RhB peut se trouver sous deux formes dans une solution aqueuse selon l'évolution du PH.

- L'augmentation des quantités adsorbées obtenus dans l'intervalle de pH [3-5] peut être aussi expliqué par la diminution de nombre des cites chargés positivement, et en parallèle l'augmentation de nombre des cites chargés négativement favorisant la rétention des ions cationiques de RhB.
- Lorsque le pH est supérieur à 7, les ions hydroxydes (OH^-) sont présents dans la solution d'une manière abondante et rentrent en compétition avec les ions COO^- dans la formation des liaisons avec le $-\text{N}^+$ pour construire un dimère, ce qu'il peut causer une diminution de l'agrégation. Par conséquent, entraînant une augmentation de l'adsorption du RhB.

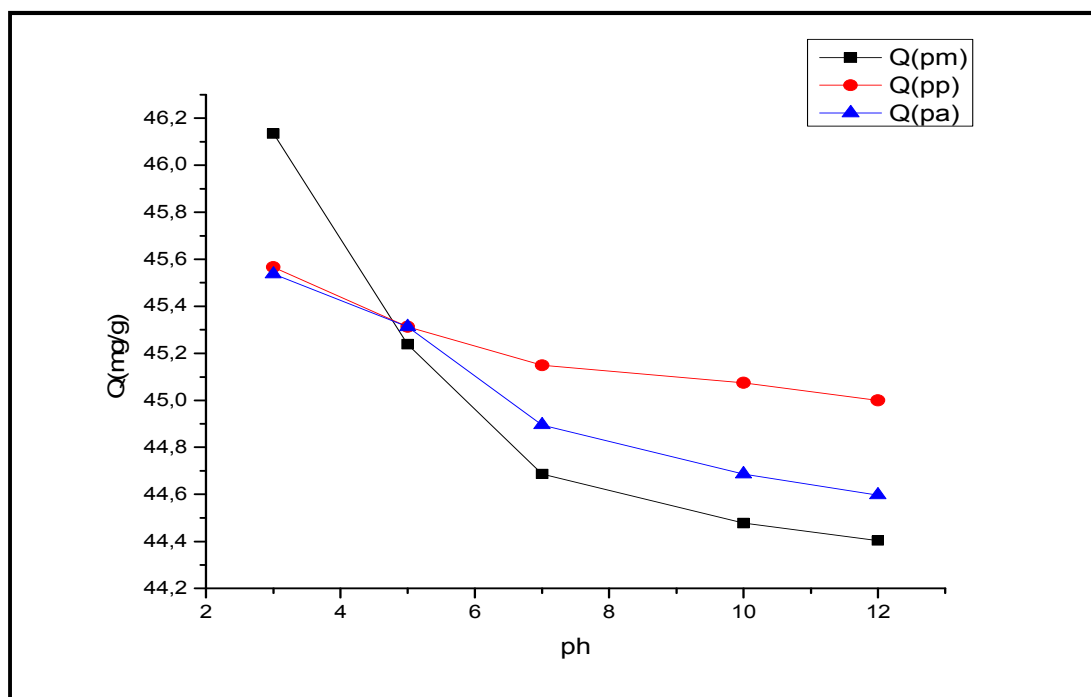


Figure. IV.10.Effet du pH sur l'adsorption de MO.

D'après les résultats de la figure (IV.10) nous constatons que la capacité d'adsorption pour les trois adsorbants est au maximum à pH acide ($\text{pH} \leq 5$), ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide la charge positive domine la surface des adsorbants. Ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface des adsorbants et les charge négatives du colorant.

Pour des pH supérieur de 7 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) c'est la charge négative qui domine la surface des adsorbants. Dans ce cas, il pourrait y exister des interactions électrostatiques répulsives entre les charges négatives de la surface des adsorbants et celles négatives du colorant.

IV.7. Isotherme d'adsorption

Afin de tracer les isothermes d'adsorption des différentes adsorbants ciblé, l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre Q_e (mg.g^{-1}) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg.L^{-1}). Les résultats correspondants sont traduits sous forme des courbes $Q_e = f(C_e)$ (figures IV.11. et IV.12).

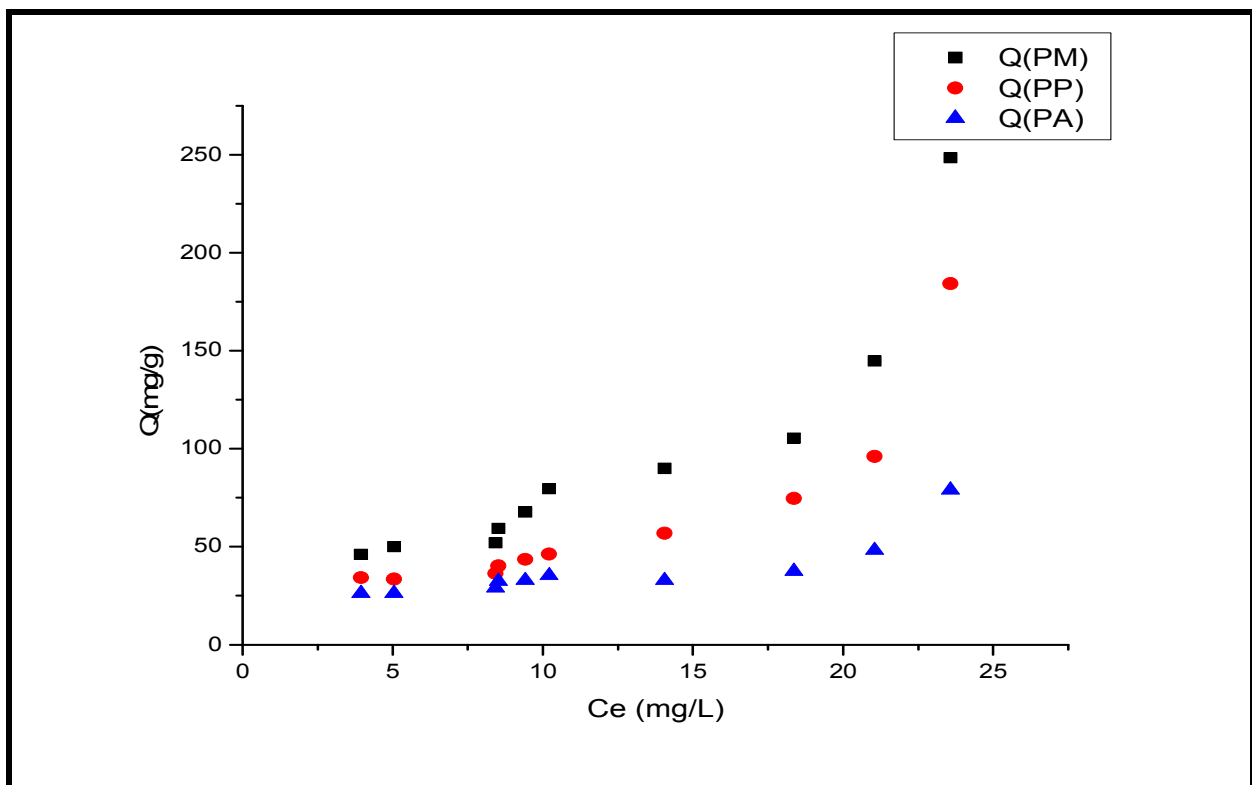


Figure. IV.11. Isothermes d'adsorption du RhB sur l'écorce de pin maritime, pignon et alep.

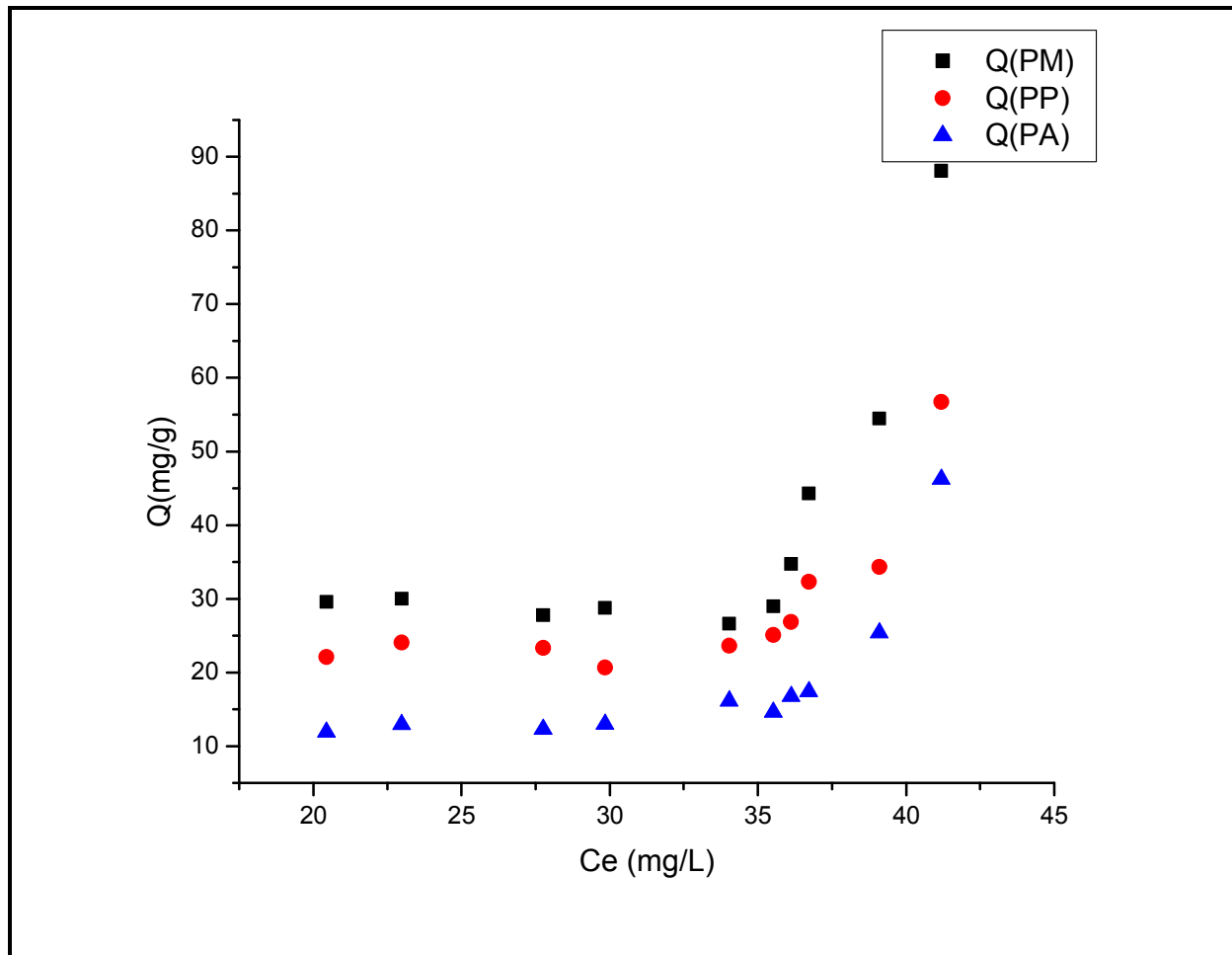


Figure. IV.12. Isothermes d'adsorption du MO sur l'écorce de pin maritime, pignon et alep.

Au regard de ces isothermes, nous remarquons que les différentes isothermes obtenues pour les trois adsorbants l'écorce de PM, PP, PA et sur les deux polluants (RhB, MO) ressemblent aux courbes de types S selon la classification de Gilles [22].

Ce qui indique que, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure à d'autres molécules (adsorption coopérative due aux attractions entre les molécules du soluté par des forces de Van Der Waals).

IV.8.Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie de modélisation les modèles de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux en utilisant le logiciel l'origine 8 Celui-ci, nous a permis en effet d'effectuer les ajustements nécessaires qui s'adaptent le mieux à chaque cas étudié.

Tableau.IV.2.: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des micropolluants RhB, MO sur l'écorce de PM, PP, PA.

Les différents résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant :

polluants	adsorbants	Freundlich			Langmuir		
		$K(\text{mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ g}^{-1})$	n	R^2	$Q_{\text{max}}(\text{mg.g}^{-1})$	$K_l(\text{L.g}^{-1})$	R^2
RhB	PM	3,82	1,24	0,82	523433,56	1,49	0,79
	PP	1,57	1,43	0,79	241195,18	6,51	0,74
	PA	7,82	0,63	0,65	353224,89	2,21	0,59
MO	PM	$5,5721 \cdot 10^{-5}$	3,59	0,58	42206,69	2,13	0,40
	PP	0,00838	2,40	0,48	84016,45	7,07	0,37
	PA	0,20152	1,42	0,46	113035,43	1,09	0,36

Dans cette partie de modélisation, les modèles issus de Freundlich et Langmuir ont été utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux.

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont différentes. Visiblement, c'est le modèle de Freundlich qui semble s'approcher des résultats expérimentaux.

IV.9. Influence de l'acidification sur les performances d'adsorption de l'écorce de pin maritime

Après avoir déterminé l'écorce de pin maritime comme étant l'adsorbant le plus performance vis-à-vis l'élimination de rhodamine et le méthyle orange, il convient maintenant d'étudier l'influence de l'acidification de cet écorce sur les performances d'adsorption.

IV.9.1. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC}) :

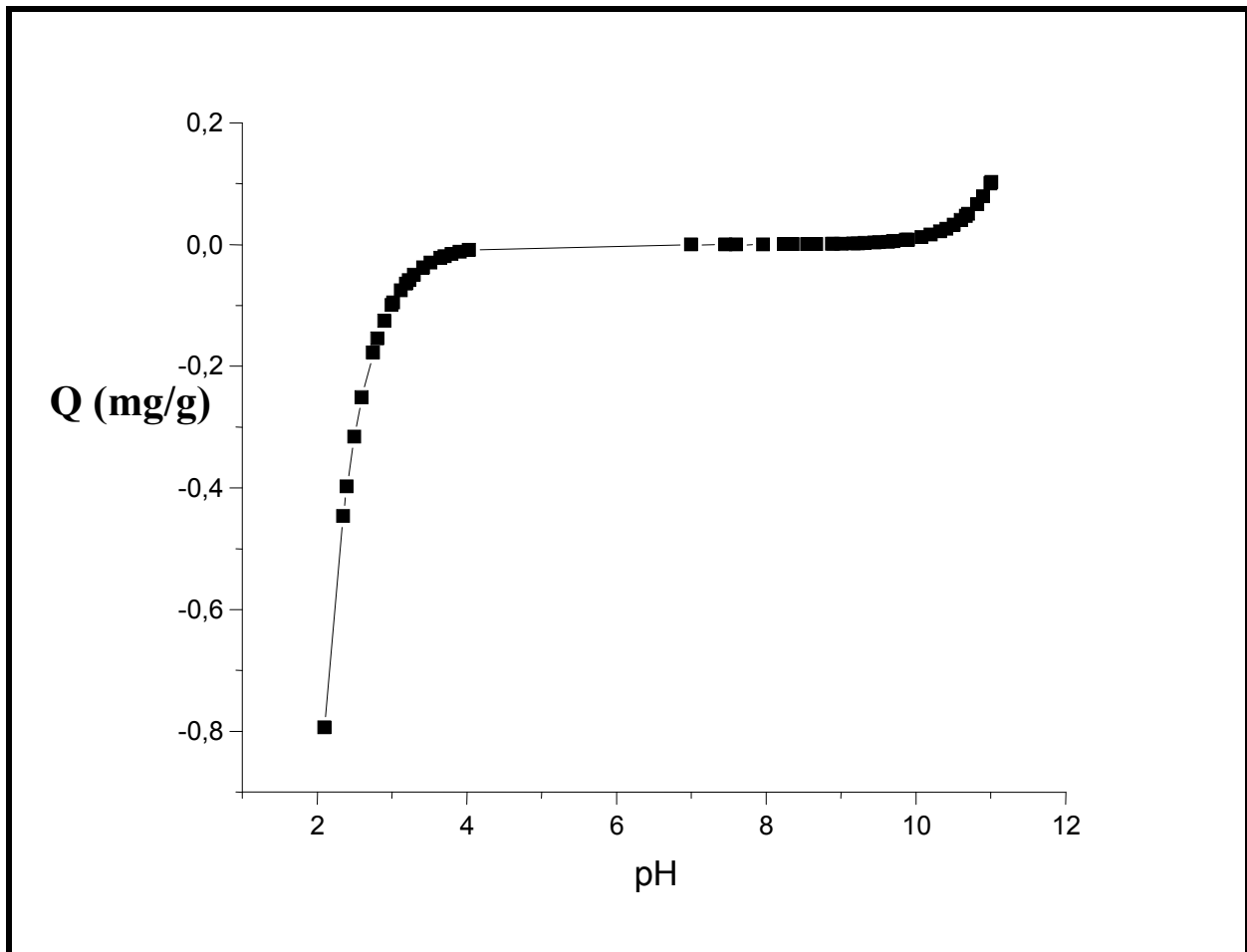


Figure.VI.13. Courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour l'écorce de pin maritime acidifiée (PMA).

La valeur de pH_{pzc} pour l'écorce modifiée est estimée à 5,5 ce qui montre la diminution de pH_{pzc} par rapport au pH_{pzc} de l'écorce brute.

IV.9.2 Cinétique d'adsorption

Dans cette étude cinétique, nous avons suivi les résultats de cinétique d'adsorption de deux adsorbants écorce de pin maritime brute (PM) et l'écorce de pin acidifiée (PMA) sur

deux substrats (RhB et MO) à une concentration de 50 mg.l^{-1} et au pH du milieu. Les résultats correspondants sont représentés dans les figures IV.14-IV.15 suivantes :

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de l'acidification sur les cinétiques d'adsorption. Pour ce fait nous avons fixé les paramètres suivants :

- Concentration initiale en colorant : 50 mg/l
- Masse d'adsorbant : 0.05 g
- volume de solution à traiter : 50 ml .

Les résultats de la cinétique d'adsorption obtenus sont donnés sur les figures suivantes :

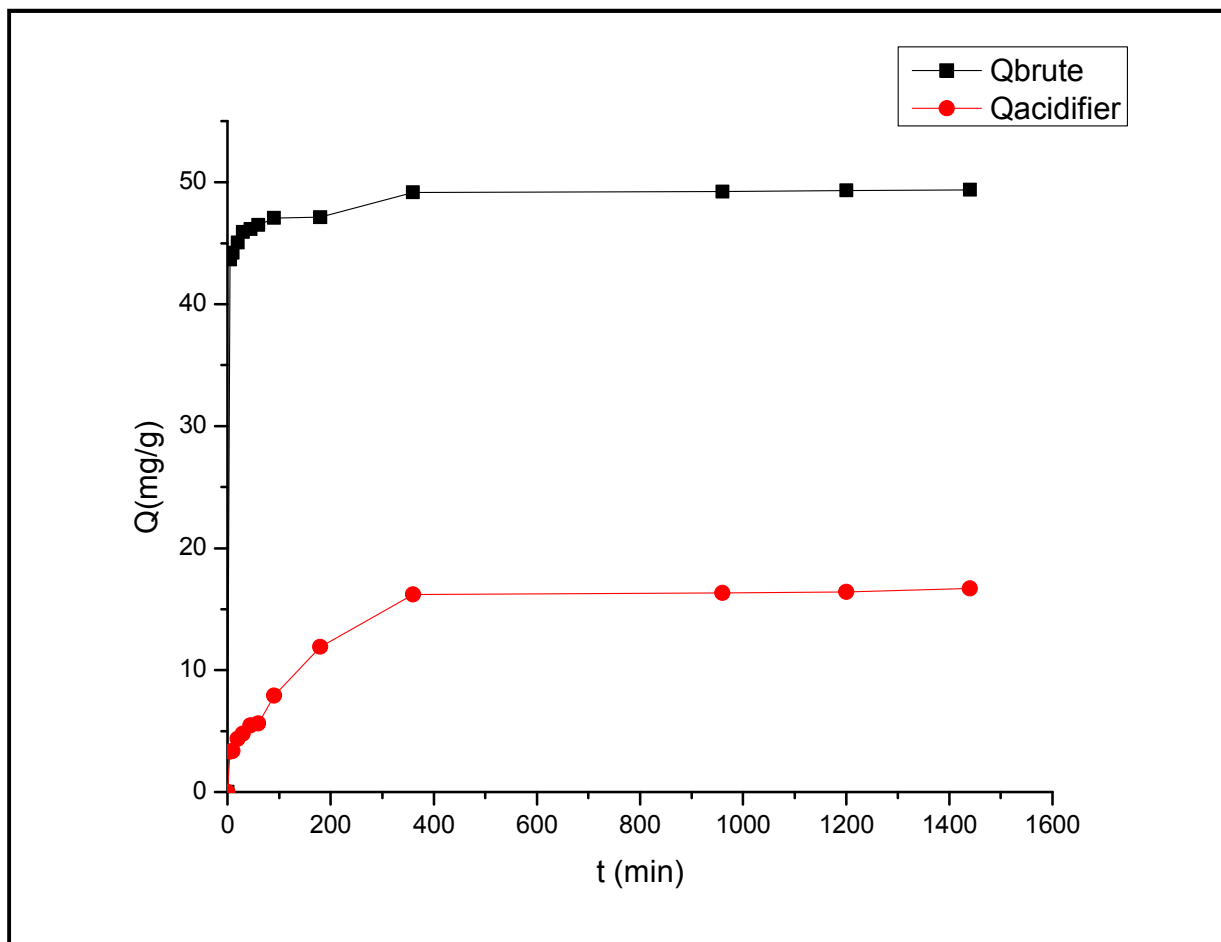


Figure.VI.14.Cinétique d'adsorption de rhodamine B sur le pin maritime brute et acidifier

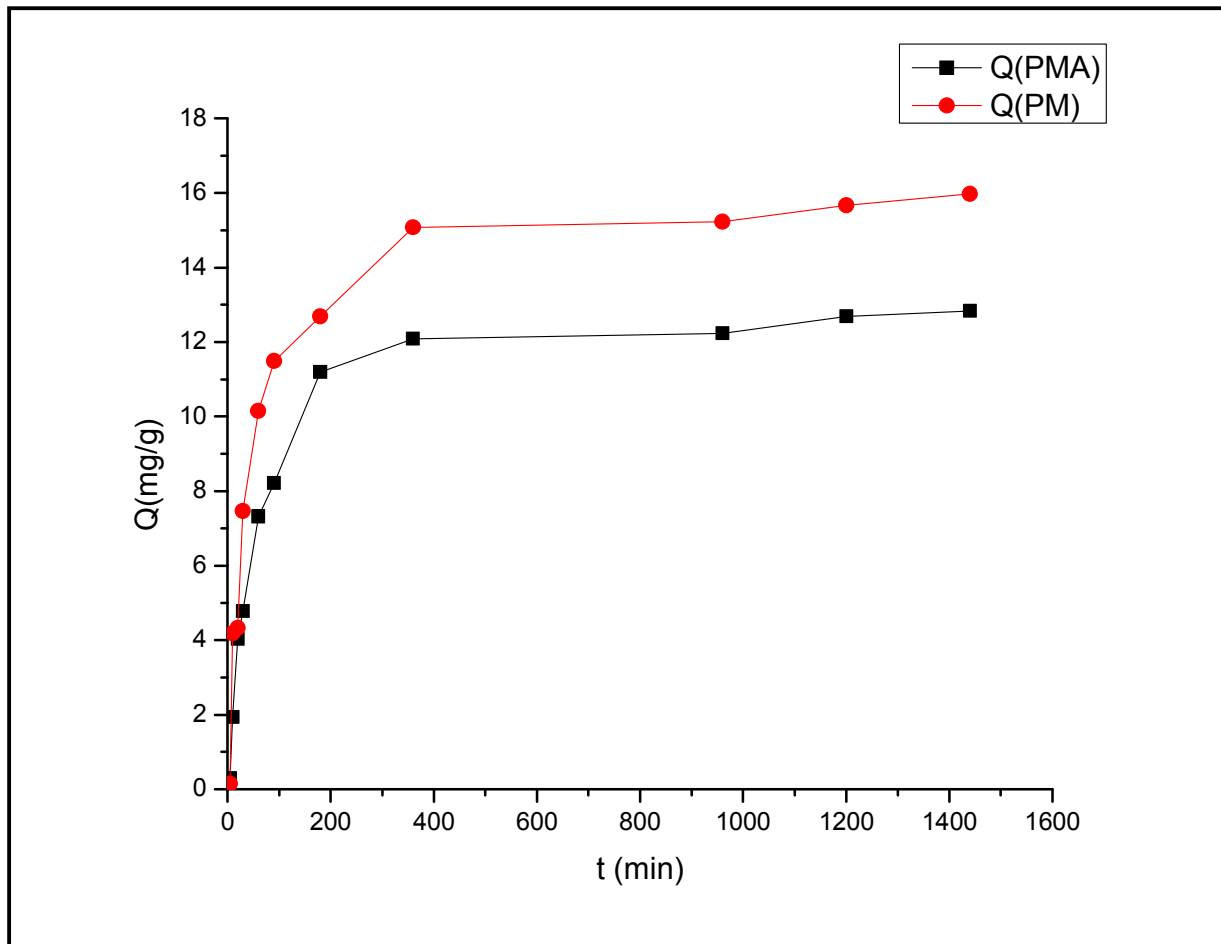


Figure.VI.15.Cinétique d'adsorption de méthyle orange sur le pin maritime brute et acidifier.

A travers ces résultats, on peut observer clairement que les cinétiques d'adsorption de l'écorce acidifiée vis-à-vis les deux colorants présentés des cinétiques pour d'adsorption avec des quantité adsorbée de ($Q=12\text{mg/g}$) pour le méthyle orange et ($Q=15\text{mg/g}$) pour le rhodamine B ce qui indique une perte de 8%, et cela est peut être justifier par la modification de la structure d'adsorbant.

IV.9.3.Effet de pH

Arrivé à ce stade de notre étude, nous jugeons utile d'étudier l'effet de pH sur l'écorce modifiée.

Les résultats obtenus sont données sur les courbes suivant :

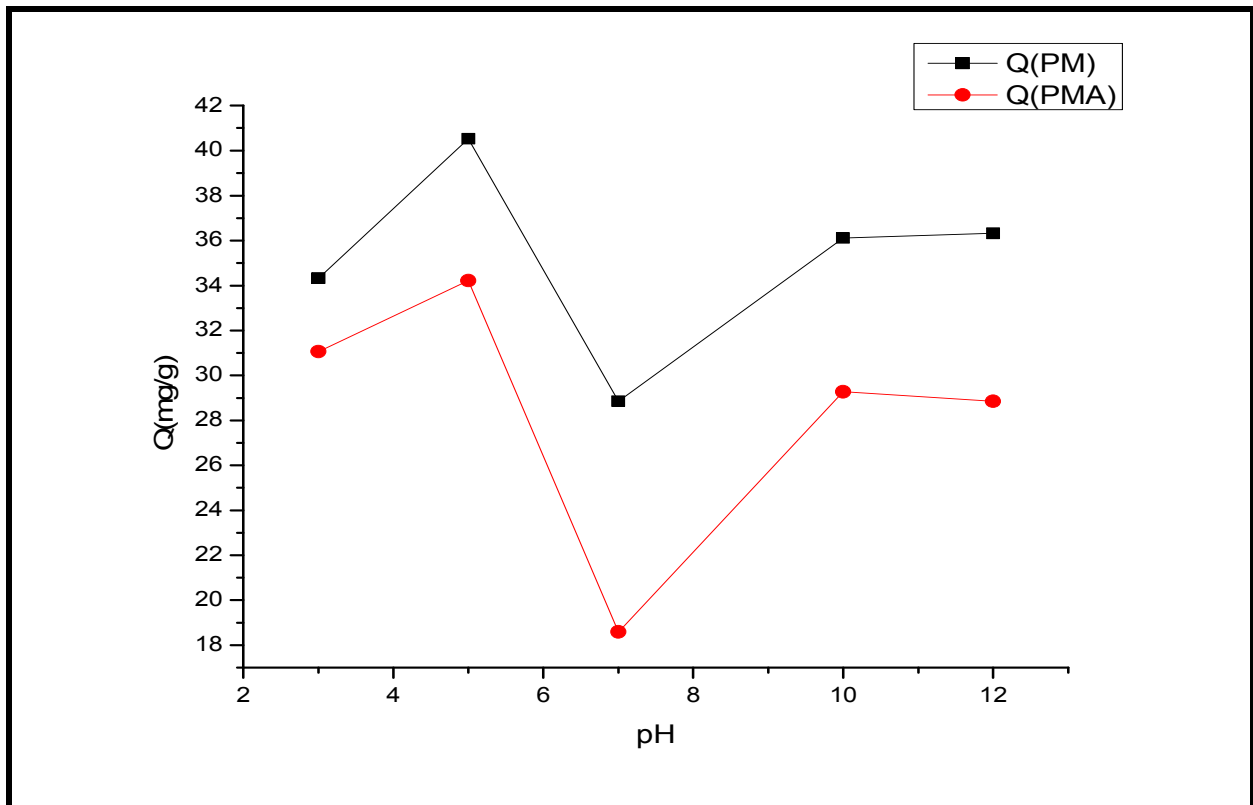


Figure. IV.16. Effet de pH sur l'adsorption de RhB sur l'écorce de pin maritime brute et acidifier.

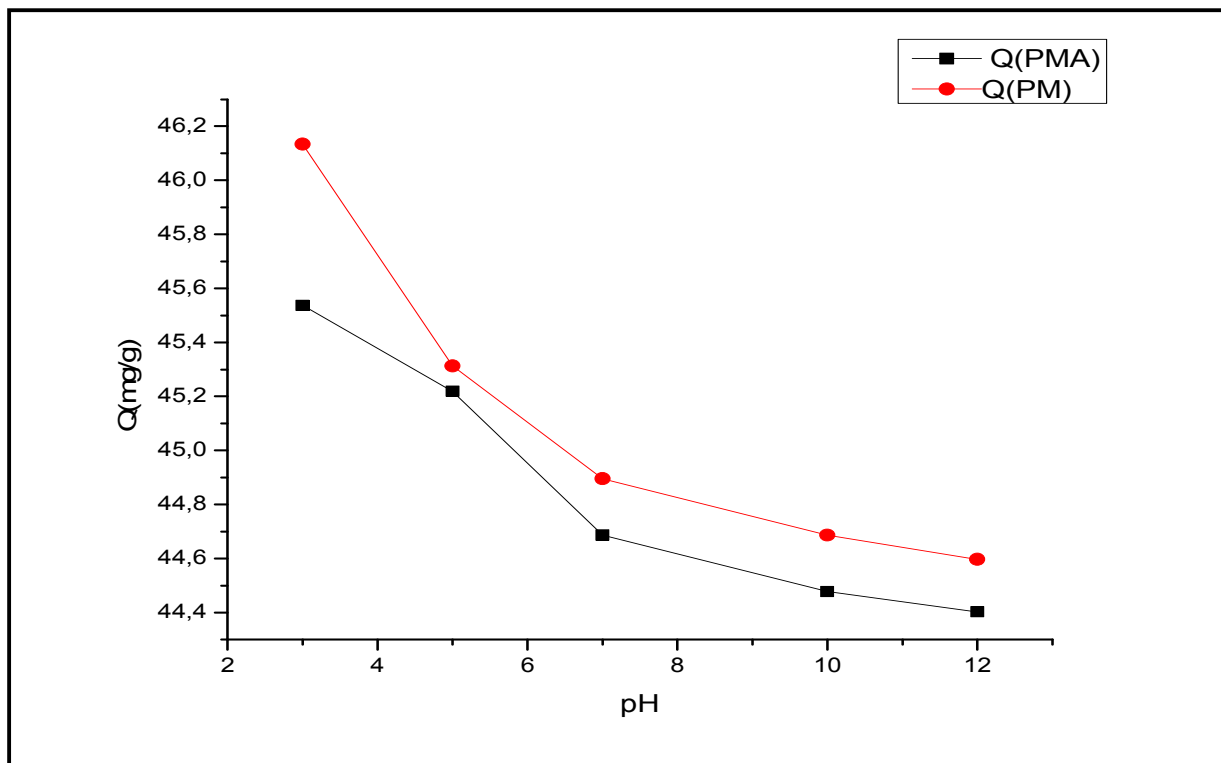


Figure. IV.17. Effet de pH sur l'adsorption de MO sur l'écorce de pin maritime brute et acidifier.

A travers les résultats des figures (IV.16-IV.17) on peut remarquer que le pH de milieu a un effet significatif sur les performances d'adsorption d'écorce acidifier avec le méthyle orange et le maximum d'adsorption est obtenu pour des pH acides MO ($Q=45$ mg/g) et RhB($Q=33$ mg/g).

La comparaison entre l'écorce de pin brute et acidifier révèle que les deux adsorbants se comporte de la manière vis-à-vis les deux adsorbants en fonction du pH.

Cela peut être expliquais par la modification de la structure de l'écorce de pin.

IV.9.4. Isothermes d'adsorption

Afin de mettre en évidence l'effet de l'acidification sur les équilibres d'adsorption nous avons établir des différentes isothermes d'adsorption en utilisons le RhB et le MO.

Les isothermes ont été comparées à l'écorce brute .Les différentes isothermes obtenues sont données sur les figures (IV.18-IV.19) :

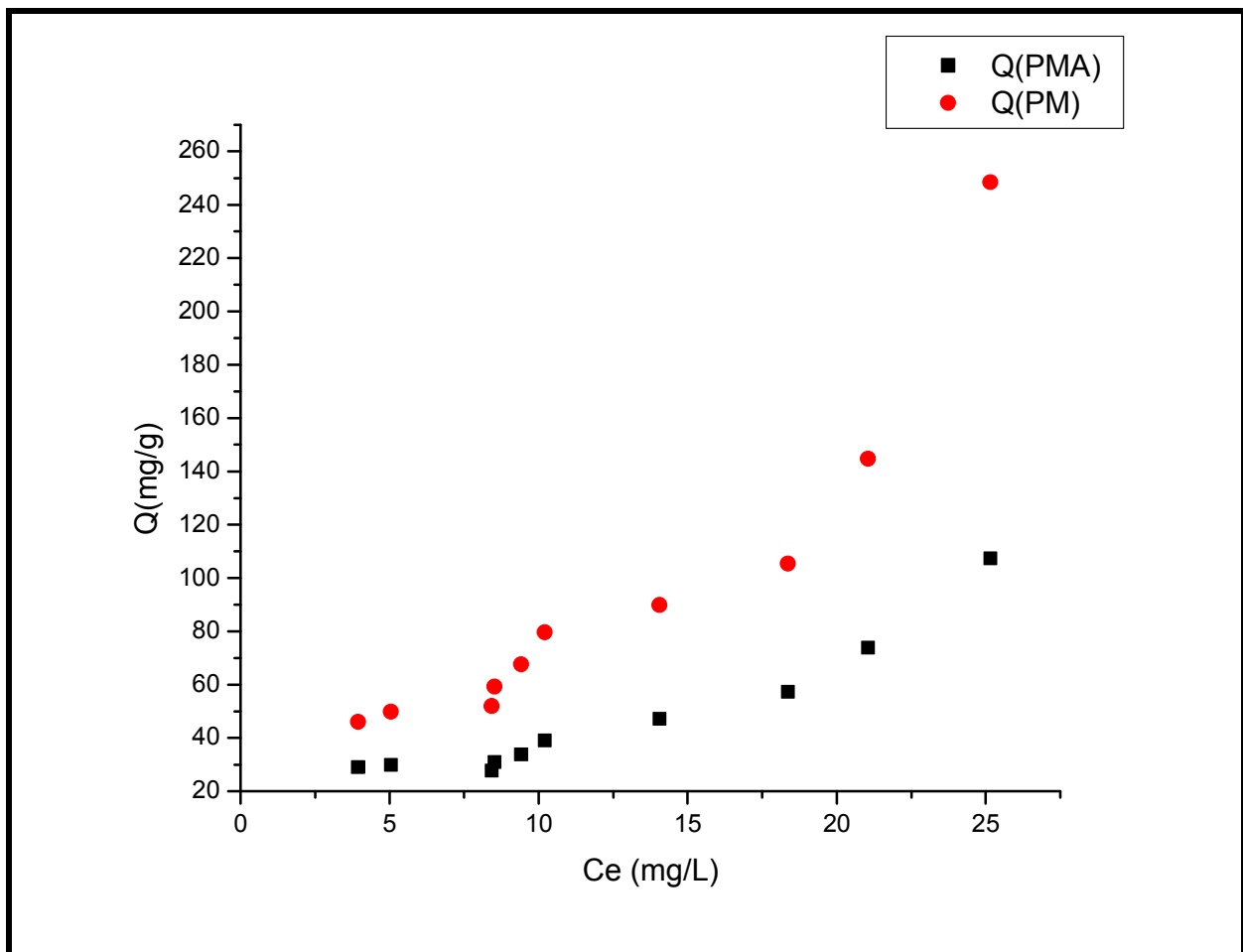


Figure. IV.18. Isothermes d'adsorption du RhB sur l'écorce de PM et PMA.

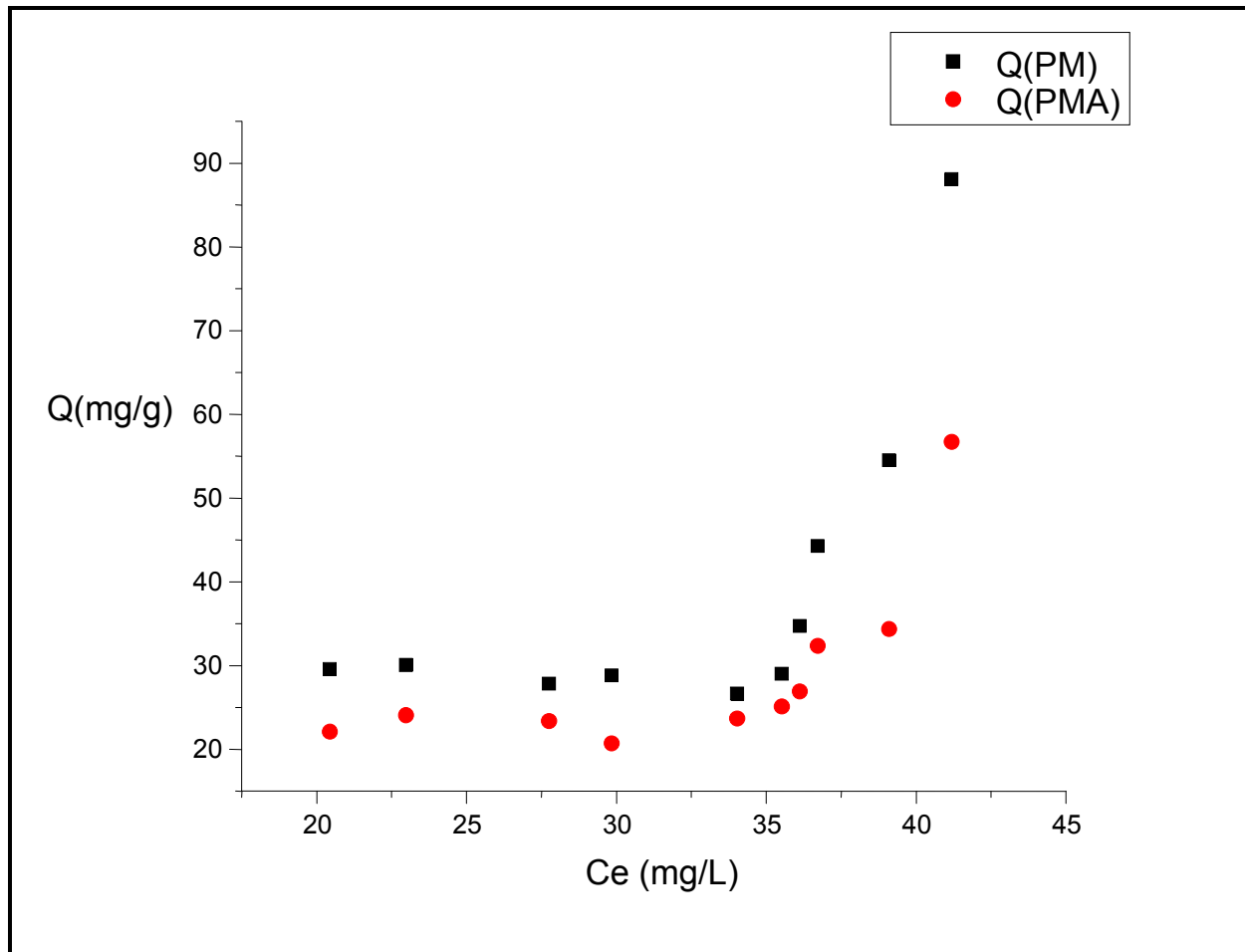


Figure. IV.19. Isothermes d'adsorption du MO sur l'écorce de PM et PMA.

La comparaison avec l'écorce brute, révèle que les quantités adsorbées obtenues par rapport à l'écorce brute sont supérieures ou comparables à l'écorce acidifiée. Ce qui montre que l'acidification de l'écorce n'améliore pas les performances d'adsorption dans notre cas.

INTRODUCTION

Actuellement plusieurs types d'industries utilisent les colorants synthétiques pour teindre leurs produits y compris l'industrie textile. Annuellement, plus de 7 tonnes de ces colorants sont produites à l'échelle mondiale. Il est estimé que 10 à 15 % de ces composés chimiques sont déchargés dans les effluents de l'industrie textile. La plupart des colorants sont conçus pour être récalcitrants aux conditions environnementales telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants. En outre, leur présence dans les systèmes aquatiques, même à faibles concentrations, est très visible, réduit la pénétration de la lumière et possède un effet néfaste sur la photosynthèse [1].

Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux [2].

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à des matériaux naturels d'origine végétale tels que l'écorce de pin. Plusieurs études se sont orientées G.Antorena[3] C.Dubos[4], Sophie Gengrault Derveaux [5], A.E.Leitch et al[6] G. Vazquez et al [7], R.Alonso[8].

L'objectif de ce travail est la valorisation des écorces d'arbres de pin maritime, pignon, et alep pour le traitement des eaux usées issues de l'industrie de textile par procédé d'adsorption.

Introduction

Préalablement et afin de rendre cette présentation plus claire, nous présentons :

- Dans une première partie (chapitre 1) généralité sur l'adsorption.
- Dans la deuxième partie (chapitre 2), généralités sur l'essence d'étude.
- Dans la troisième partie (chapitre 3), nous présentons le matériel et les produits utilisées ainsi que les méthodes de préparation du support adsorbant sont présentées.
- La quatrième partie (chapitre 4) est consacrée à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus.
- On terminera par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Baraka, Nourddine , « Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels »,2004.
2. Habiba. Eljazouli , Maria. Elmanine ,Hassan.Kabli, « Traitement et valorisation des sous produits du bois application à l'élimination des colorants industriels »,Université Ibn-Zohr Agadir ,Maroc, (2006).
3. G.Antorrena, J.G.V., Gonzalez,M,D,Doval., « adsorption of heavy metal ions by chemically modified pinus pinaster bark». (30 March 1994).
4. Christian Dubos. « Réponse moléculaire de jeunes plants de pin maritime soumis à un stress hydrique en milieu hydroponique », thèse de doctorat , Université Henri Poincaré, Nancy-I,(15juin 2001).
5. Sophie.Gengrault, D., « Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la des eaux polluées en atrazine ». Thèse de doctorat L'institut national des sciences appliquées de Lyon (2004).
6. A. E. LEITCH, P.B.A.A.K.H. « Characteristics of dye adsorption by pretreated pine bark adsorbent». (7 December 2005).
7. G. Va'zquez, J.G.-A.I., A.I. Garcí'a, M.S. Freire, G. Antorrena., « Adsorption of phenol on formaldehyde-pretreated Pinus pinaster bark: Equilibrium and kinetics». (2006).: p. 1535-1540.
8. Gonzalo, V.R., Alonso.Sonia, Freire. Julia ,Gonzalez., « Uptake of phenol from aqueous solutions by adsorption in a Pinus pinaster bark packed bed». Journal of Hazardous Materials B133, (17 November 2005) p. 61-67.
9. Lettat, K., « Adsorption multi-composant dans les zéolithes : caractérisation par méthode cyclique de la co-diffusion d'isomères mono- et di-banchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente. », Thèse de Doctorat, L'institut national polytechnique de Lorraine, (2008).
10. Lian-Ming Sun et Francis Meunier ; « Adsorption Aspects théorique » ; Technique de l'ingénieur ; J 2730-3 ; (2003).
11. Qi Kang., Weizhi Zhou., Qian Li ., Baoyu Gao., Jianxin Fan ., Dazhong Shen., «Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions», Appl Clay Sci, 45, (2009), 280–287.

12. Rusch, B., «Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minérale / solution. », Thèse de Doctorat, Université de Henri Poincaré – Nancy 1, (2010).
13. Vimal, C. S., Indra, D. M., Indra, M. M., «competitive adsorption of cadmium (ii) and nickel (ii) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash», (2009).
14. Errais, E., « Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. », Thèse de Doctorat, Université Strasbourg, (2011).
15. David Abiven; « Adsorption de pesticides sur charbon actif: acquisition et étude des paramètres d'équilibre et de cinétique mise en œuvre du lit fluidisé en continu »; thèse de doctorat ; Université de Rennes 1 ; (2002) ; P : 30-40.
16. Edeline, F., « L'épuration physico-chimique des eaux. », Ed, CEBEDOC Spril, (1992).
17. Errais, E., « Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. », Thèse de Doctorat, Université Strasbourg, (2011).
18. Abdelbaki, R., «Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. », Thèse de Doctorat, Université de Mentouri-Constantine, (2010).
19. Errassifi, F., «Mécanismes d'adsorption du Risedronate par des phosphates de calcium biologiques : Applications aux biomatériaux. », Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad, (2011).
20. Ubaro-Perez, R., Carrasco-Marin, F., Fairen-Jimenez, D., Moreno, C., « Granular carbon and monolithic activated carbons from KOH: activation of olive stones. », J, Microporous and mesoporous materials, 2006, vol.92, pp. 64-70.
21. N'guessan, J, K., «Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. », Thèse de Doctorat, L'université de Toulouse, (2010).
22. Giles, C, H., Smith, D., Huitson, A.(1974), « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm », Theoretical, colloid interface science, 47, 755-756.
23. Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenk Nects., Barthes, V., Krimissa, M., « sorption isotherm: modeling and measurement», A review of physical bases, 22,249,275. (2007).
24. Ettlili, N., « procédé d'adsorption avec régénération électrochimique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion », Thèse de Doctorat, L'institut national polytechnique de Lorraine, (2008).

25. Barka, N., «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Zohr, Agadir, (2008).
26. Gherbi, N., «Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. », Thèse de Doctorat, Université de Mentouri, constantine, (2008).
27. Hamdaoui, O., Naffrechoux. E., « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. », J.Hazardous Materials, 174,381-394. (2007).
28. Vaucher,(1993).
29. Fengel et Wegener,(1984).
30. Harkin et Rowe,(1971).
31. Koch,(1985).
32. Baraton,(2003).
33. Sbayet al, « Amélioration de pinus pinea au Maroc»,(2006).
34. Zandouche,O, «Etude comparative de la croicance de trois espèce forestières :pinus pinea,pinus pinaster et pinus canariensis,ch,switch, » .(2000).
35. I.F.N. «Caractéristique générales de pin pignon Inventaire forestier national,(2000).
36. Loullou,Z,E ,Analyse des reboisement en pin pignondans la région de Mostaganem»,(1987).
37. Khouja,M. «Bilan essais de provenance de pin pignon installée en Tunisie ,(2006).
38. Kadik.M,Contribution à l'étude de pin d'alep (pinus halpensis) en Alegerie ,ecologie»,(2000).
39. Bentouati, «Croissance productivité et aménagement des forets de pin d'alep (pinus halpensis) du massif de Ouled Yagoub» ,thèse de doctorat en science agronomique,Université Colonel Elhadj Lakhdar,Batnaa, Alegerie,(2006).
40. Eric,Rigolot et Paulo,Fermendes, «Ecologie du maritime en relation avec le feu et gestion des peuplement pour leur protection contre les incendies », (2000).
41. Xue, X., «Oxydation par la réaction de Fenton modifiée des polluants organiques en présence des oxydes de fer (II, III). », Thèse de Doctorat, Université de Henri Poincare, (2009).
42. Selmani, F., « Etude de l'adsorption en mélanges binaires des colorants cationiques sur une argile organophile pontée au titane. », Mémoire de magister, Université de Blida, (2011).

43. Elbariji, S., Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. 2008.
44. Cheknane, B., « Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte : application à la mobilité et à l'adsorption dynamique », Thèse de Doctorat, Université Saad-Dahlab de Blida, (2010).
45. Garciela Palma, Juanita Freer, Jaime baeza, Removal of metal ions by modifier pinus radiata bark and tannins from water solutions, Chile(2003).
46. Zermane, F., « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique. », Thèse de Doctorat, Université de Blida, (2010).
47. Bouras, O., « Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).
48. Y, Guo., J, Zhao., H, Zhang., S, Yang., J, Qi., Z, Wang., H, Xu., « Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions. ». J. Dyes and pigments 66(2005) 123-128.
49. Li, L., Liu, S., Zhu, T., « Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B. ». J. Environmental Sciences 2010, 22(8) 1273-126.
50. J, Anandkumar., B, Mandal., « Adsorption of chromium (VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies . ». J. Hazardous Materials 186 (2011) 1088-1096.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

C_e : Concentration en adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

C_0 : Concentration initiale en adsorbat (mg/L)

K : Coefficient de l'isotherme de Freundlich ($\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{g}^{-1}$)

K_L : Coefficient de l'isotherme de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)

m : Masse d'adsorbant (g).

Q : quantité adsorbée à la surface du l'adsorbant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

V : Volume de la solution L.

Lettres grecques :

λ : Longueur d'onde. L-1

Liste des abréviations :

VM : Vert malachite.

RhB : Rhodamine B.

MO : méthyle orange.

PM : pin maritime.

PP : pin pignon

PA : pin d'alep