



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° d'ordre : D/ 2021

**THESE POUR L'OBTENTION DU
DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES**

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

Présentée par

M^{me} ZERHOUNI Anissa

**Elimination de substances organiques et inorganiques
par des supports modifiés**

Date de soutenance_: Le 08. /11./2021. à l'université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem

Devant le Jury :

Président	Mr. Nouredddine BENDERDOUCH	Pr	Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem
Examineur	Mr. Abdelaziz BENDRAOUA	Pr	Université Mohamed Boudiaf (USTO) –Oran
Examineur	Mr. Khaled ZAITER	MCA	Université Ahmed Zabana - Relizane
Examineur	Mr. Ahmed BOUCHERDOUD	MCA	Université Ahmed Zabana - Relizane
Directeur de thèse	Mr. Benaouda BESTANI	Pr	Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem
Co-directrice de thèse	Mme Salima ATTOUTI	MCA	Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem

Année Universitaire : 2020 2021

Remerciements

Je remercie en premier lieu le bon Dieu tout puissant de m'avoir illuminé le chemin, et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la patience pour achever ce modeste travail.

*Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEAM) de la faculté des Sciences et de la Technologie - Université de Mostaganem- sous la direction du Professeur **Benaouda BESTANI**, à qui j'exprime ma profonde gratitude pour son investissement tout au long de ces années de thèse, son dévouement et ses encouragements perpétuels. J'ai largement profité de sa rigueur scientifique ; je tiens encore à le remercier pour son inépuisable patience et ses judicieux conseils.*

*Je suis aussi très reconnaissante à ma Co-directrice de thèse, Madame **Salima ATIOUTI**, maître de conférence à l'université de Mostaganem, pour son encadrement remarquable, sa disponibilité, ses encouragements, son aide dans mes moments de doute et la confiance qu'elle m'a accordée qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont au Professeur **Nouredine BENDERDOUCHE**, de l'Université de Mostaganem, pour son aide et ses précieux conseils qui m'ont été d'un grand soutien ainsi que pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse .*

*Je suis enchantée d'apprendre que, monsieur **Abdelaziz BENDRAOUA**, professeur à Université Mohamed Boudiaf (USTO) -Oran, monsieur **Ahmed BOUCHERDOUD**, maître de conférences à Université Ahmed Zabana – Relizane ainsi que monsieur **Khaled ZAITER**, maître des conférences à l'université Ahmed Zabana – Relizane, font partie de ce jury afin d'examiner et évaluer ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.*

Je tiens également à remercier vivement l'équipe du laboratoire de chimie de la Faculté SNV de Mostaganem de m'avoir permis de réaliser les tests et les analyses d'adsorption atomique au sein de son laboratoire.

Il m'est particulièrement agréable de remercier tous mes collègues, du laboratoire (SEA2M) de l'Université de Mostaganem pour leurs aide ; qu'ils soient assurés de ma sincère reconnaissance pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Qu'ils me pardonnent s'il m'est impossible de tous les citer, mais je sais qu'ils se reconnaîtront.

Toute ma reconnaissance s'adresse à ma chère famille, spécialement mes parents, en espérant pouvoir un jour vous rendre un peu de tout ce que vous m'avez apporté. Merci de m'avoir soutenu jusqu'au bout, c'est en grande partie grâce à vous que je suis arrivé là.

Enfin, Je remercie toute personne qui, de près ou de loin a contribué au bon déroulement et à la réalisation de cette thèse.

Résumé

Les substances qu'elles soient organiques ou inorganiques ont toujours posé des problèmes de santé et d'environnement.

Le premier objectif de cette étude est la valorisation d'un déchet végétal en l'occurrence le pistachier Lentisque, une plante lignocellulosique très répandue dans la région méditerranéenne. Le second objectif est l'application de ce matériau dans l'élimination par biosorption de différents types de polluants en solutions aqueuses : métaux lourds (Pb(II) et Cd(II)), colorants synthétiques cationiques (Rhodamine B et Bleu de méthylène).

L'analyse chimique des feuilles du Lentisque s'est faite en déterminant le point de charge nulle (pH_{ZPC}), les groupements fonctionnels de surface par titrage selon la méthode de Boehm ainsi que par analyse IRTF.

La caractérisation de ce biosorbant par microscopie électronique à balayage (MEB), l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène montre que ce matériau possède une structure poreuse intéressante pour l'application envisagée.

L'effet de plusieurs paramètres de la biosorption tel que le temps de contact, le pH de la solution, la dose du biosorbant et la température ont été étudiés en système en batch.

Les différents polluants organiques et inorganiques présentent un profil d'isotherme de type L selon l'IUPAC ; l'application des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont permis de décrire correctement les isothermes d'adsorption. L'étude cinétique obéit à la loi de vitesse de réaction du pseudo-second ordre et suit également la diffusion intraparticulaire. Les réactions sont thermodynamiquement spontanées avec une affinité avérée entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Mots clés : Adsorption, déchets, traitement chimique, polluants organiques et inorganiques,

Abstract

The substances that they are organic or inorganic always posed problems of health and environment.

The first objective of this study is the valorization of a vegetable waste in this case the pistachio tree Lentisque, a plant lignocellulosic very widespread in the Mediterranean area. The second objective is the application of this material in the elimination by biosorption of various types of pollutants in aqueous solutions: heavy metals (Pb(II) and Cd(II)), synthetic cationic dyes (Rhodamine B and Blue of methylene).

The chemical analysis of the leaves of the Lentisque was made by determining the point of null charge (pHzpc), the functional groups of surface by titration according to the method of Boehm as well as by analysis IRTF.

The characterization of this biosorbent by scanning electron microscopy (SEM), iodine index and methylene blue index shows that this material has an interesting porous structure for the envisaged application.

The effect of several biosorption parameters such as contact time, solution pH, biosorbent dose and temperature were studied in batch system.

The different organic and inorganic pollutants show an isotherm profile of type L according to IUPAC; the application of Langmuir, Freundlich and Temkin models allowed to correctly describe the adsorption isotherms. The kinetic study obeys the pseudo-second order reaction rate law and also follows the intraparticle diffusion. The reactions are thermodynamically spontaneous with a proven affinity between the adsorbent and the adsorbate.

Keywords: Adsorption, waste, chemical treatment, organic and inorganic pollutants,

ملخص

لطالما شكلت المواد العضوية وغير العضوية مشاكل صحية وبيئية.

الهدف الأول من هذه الدراسة هو استعادة النفايات النباتية ، في هذه الحالة المصطكى Lentiscus ، نبات lignocellulosic واسع الانتشار في منطقة البحر الأبيض المتوسط. الهدف الثاني هو تطبيق هذه المادة في القضاء عن طريق الامتزاز الحيوي لأنواع مختلفة من الملوثات في المحاليل المائية: المعادن الثقيلة (الرصاص والكاديوم (Pb (II) و (Cd (II) ، والأصبغ الاصطناعية الموجبة (Rhodamine B و methylene blue). تم إجراء التحليل الكيميائي لأوراق المصطكى Lentiscus عن طريق تحديد نقطة الشحنة الصفرية (pHzpc) ، والمجموعات الوظيفية السطحية عن طريق المعايرة وفقاً لطريقة Boehm وكذلك عن طريق تحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء IRTF.

يوضح توصيف هذه المادة الماصة عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (SEM) ورقم اليود ورقم الميثيلين الأزرق أن هذه المادة لها بنية مسامية مثيرة للاهتمام للتطبيق المقصود.

تمت دراسة تأثير العديد من معاملات الامتصاص الحيوي مثل وقت التلامس ، ودرجة الحموضة في المحلول ، وجرعة الامتصاص الحيوي ودرجة الحرارة في نظام الدفعات.

تحتوي الملوثات العضوية وغير العضوية المختلفة على ملف تعريف متساوي الحرارة من النوع L وفقاً لـ IUPAC ؛ أتاح تطبيق نماذج Langmuir و Freundlich و Temkin وصف متساوي درجة حرارة الامتزاز بشكل صحيح. تخضع الدراسة الحركية لقانون الدرجة الثانية الزائفة لمعدل التفاعل وتتبع أيضاً الانتشار داخل الجسيمات. تكون التفاعلات تلقائية ديناميكياً حرارياً مع وجود تقارب مثبت بين المادة الماصة والممتز.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، النفايات ، المعالجة الكيميائية ، الملوثات العضوية وغير العضوية

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Les grandes sources de pollution responsables de l'introduction de polluant dans l'eau et les milieux naturels	10
Tableau I.2	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	15
Tableau I.3	Caractéristiques physico-chimiques du plomb	17
Tableau I.4	Voie d'exposition au plomb chez l'homme	20
Tableau I.5	sources de pollution au plomb dans l'environnement	21
Tableau I.6	Caractéristiques physico-chimiques du Cadmium	23
Tableau I.7	Principaux groupes chromophores et auxochromes	27
Tableau I.8	La classification chimique des colorants	28
Tableau I.9	Caractéristiques et propriétés générales des colorants	29
Tableau I.10	Propriétés physico-chimiques de la Rhodamine B	34
Tableau I.11	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	36
Tableau I.12	Les valeurs limites des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur	39
Tableau II.1	Place du taxon dans la classification	54
Tableau II.2	Noms vernaculaires de Pistachier lentisque	54
Tableau III.1	Différence entre les deux types d'adsorption	71
Tableau IV.1	Propriétés physiques et chimiques des colorants	97
Tableau V.1	Valeurs de l'indice d'iode et l'indice de Bleu de Méthylène du Lentisque	115
Tableau V.2	Titrage acido-basique du lentisque par la méthode de Boehm	116
Tableau V.3	Quantification des groupes fonctionnels du Lentisque par la méthode de Boehm.	116
Tableau V.4	interprétation du spectre IR du biosorbant	118
Tableau V.5	Tableau récapitulatif des valeurs optimales des paramètres de la biosorption sur le Lentisque	126
Tableau V.6	les paramètres des isothermes linéaire et non linéaire de Freundlich, Langmuir et Temkin pour l'élimination du Bleu de Méthylène	129
Tableau V.7	Paramètres de modélisation d'isothermes d'adsorption de la Rhodamine sur le Lentisque.	130
Tableau V.8	Comparaison entre les paramètres des isothermes linéaire et non linéaire de Freundlich, Langmuir et Temkin pour l'élimination du plomb et du cadmium	135
Tableau V.9.	Résultats de cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par le Lentisque	138

Tableau .V.10	Résultats de la cinétique de l'adsorption de la Rhodamine	140
Tableau V.11	Résultat de la cinétique de l'adsorption du plomb	145
Tableau V. 12	Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption de Cd(II)	145
Tableau V.13	Résultats de l'effet de température sur l'adsorption du bleu de méthylène par le Lentisque	147
Tableau V.14	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du B.M par le Lentisque	148
Tableau V.15	Résultats de l'effet de température sur l'adsorption de la rhodamine B par le Lentisque	148
Tableau V.16	Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la Rhodamine B par le Lentisque	149
Tableau V.17	Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Pb(II)	150
Tableau V.18	Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Cd(II)	151
Tableau V.19	Comparaison des capacités d'adsorption du B.M et RhB sur différents adsorbants	152
Tableau V.20	Comparaison des capacités d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sur différents adsorbants	153

LISTES DES FIGURES

Figure I.1	Réserves mondiales en plomb en millions de tonnes (1990)	17
Figure I.2	Répartition du plomb dans l'organisme	19
Figure II.1	Pistachier Lentisque, a) feuilles, b) fleurs, c) fruits, d) résine	56
Figure II.2.	Aire de répartition du genre <i>Pistacia</i>	57
Figure II.3	Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon en MEB	60
Figure II.4	Classification de Boehm	62
Figure III.1	Représentation schématique de l'adsorption	68
Figure III.2	Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux	69
Figure III.3	Différents mécanismes de biosorption	70
Figure III.4	Les facteurs influençant l'adsorption	72
Figure III. 4	Classification des isothermes d'après Gilles	75
Figure IV.1	le pistachier Lentisque	87
Figure IV.2	Méthode de préparation imposée aux biosorbants. :	88
Figure IV.3	Feuilles avant séchage	89
Figure IV.4	Feuilles après séchage	89
Figure IV.5	la poudre des feuilles du Pistachier Lentisque	89
Figure IV.6	Spectromètre IR TF utilisé	94
Figure IV.7	Schéma simplifié d'un Spectrophotomètre UV-Visible	100
Figure IV.8	Absorption de la lumière	101
Figure IV.9	Schéma simplifié d'un spectrophomètre d'absorption atomique	102

Figure IV.10	spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé	103
Figure V.1	la variation du pH final de la solution en fonction du pH initial	114
Figure V.2	Valeurs des indices d'iode et de B.M	115
Figure V.3	Spectre IRTF du biosorbant	117
Figure V.4	Images du Microscope électronique à balayage du biosorbant	119
Figure V.5	Pourcentage d'élimination du B.M en fonction du temps	120
Figure V.6.	Pourcentage d'élimination de la rhodamine B en fonction du temps	120
Figure V.7	Pourcentage d'élimination du plomb II en fonction du temps	121
Figure V.8	Pourcentage d'élimination du Cadmium II en fonction du temps	121
Figure V.9	Taux d'élimination du B.M en fonction de la dose du biosorbant	122
Figure V.10	Taux d'élimination de la rhodamine B en fonction de la dose du biosorbant	122
Figure V.11	Taux d'élimination du plomb II (Co=200mg/L) et du cadmium II (Co=200mg/L) en fonction de la dose du biosorbant	123
Figure V.12	Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par le lentisque	123
Figure V. 13	Effet du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B par le lentisque	124
Figure V.14	Effet du pH sur l'adsorption du plomb II (Co=200mg/L) par le lentisque	124

Figure V.15	Effet du pH sur l'adsorption du cadmium II ($C_0=200\text{mg/L}$) par le lentisque	124
Figure V.16	Isotherme d'adsorption du B.M par le Lentisque	127
Figure V.17	Isothermes linéaires de (a) Langmuir, (b) Freundlich <i>et</i> (c) Temkin pour l'adsorption du bleu de méthylène	128
Figure V.18	Isotherme d'adsorption de la Rhodamine par le lentisque	129
Figure V.19	Isothermes linéaires de (a) Freundlich, (b) Langmuir et (c) Temkin pour l'adsorption de la Rhodamine	130
Figure V.20	Représentation de l'Isotherme d'adsorption du Pb (II)	132
Figure V.21	Isotherme linéarisée de (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) Temkin pour l'adsorption du pb(II)	133
Figure V.22	Représentation de l'Isotherme d'adsorption du Cd (II)	134
Figure V.23	Isotherme linéarisée de (b) Freundlich et (c) Temkin pour l'adsorption du Cd(II)	134
Figure V.24	Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Bleu de méthylène par le Lentisque	137
Figure V.25	Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Bleu de méthylène par le Lentisque	137
Figure V.26	Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du Bleu de méthylène par le Lentisque	138
Figure V.27	Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination de la Rhodamine B par le Lentisque	139
Figure V.28	Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination de la Rhodamine B par le Lentisque	140

Figure V.29	Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination de la Rhodamine B	140
Figure V.30	Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption du Pb(II) par le lentisque	143
Figure V.31	Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption du Pb(II) par le lentisque	143
Figure V.32	Modèle cinétique de la diffusion Intra-particulaire du Pb(II)	143
Figure V.33	Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption du Cd(II) par le lentisque	144
Figure V.34	Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption du Cd(II) par le lentisque	144
Figure V.35	La diffusion Intra-particulaire du Cd(II) par le Lentisque	144
Figure V.36	Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène	147
Figure V.37	Effet de la température sur l'adsorption de la Rhodamine B	148
Figure V.38	Evolution de la constante d'adsorption ($\ln K_d$) du plomb en fonction de la température	150
Figure V.39	Evolution de la constante d'adsorption ($\ln K_d$) du Cadmium en fonction de la température	151

SOMMAIRE

La liste des figures

La liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I : Impact des différents polluants sur l'environnement

I.1. Pollution de l'environnement	8
I.1.1 Généralités sur la pollution.....	8
I.1.2. Pollution de l'eau.....	9
I.1.2.1La pollution industrielle.....	10
I.1.2.2La pollution agricole.....	10
I.1.2.3La pollution domestique.....	10
I.1.2.4La pollution accidentelle.....	10
I.1.3.Types de pollution.....	10
I.1.3.1. La pollution physique.....	10
I.1.3.2.La pollution organique.....	11
I.1.3.3. La pollution chimique.....	11
I.1.3.4. La pollution microbiologique.....	11
I.1.4. Impact des polluants sur l'environnement.....	11
I.2. les métaux lourds.....	13
I.2.1. Généralités.....	13
I.2.2. Sources d'émission des métaux lourds.....	14
I.2.2.1. Sources naturelles.....	14
I.2.2.2. Sources anthropiques.....	15
I.2.3. Toxicité des métaux lourds.....	15
I.3. Le Plomb.....	16
I.3.1. Origine du plomb.....	16
I.3.2. Caractéristiques et propriétés du plomb.....	17
I.3.3. Différentes utilisations du plomb.....	18
I.3.4. Toxicité du plomb.....	18
I.3.4.1. Biodisponibilité du plomb dans l'organisme.....	18
I.3.4.2. Principaux effets toxiques du Plomb pour l'homme.....	19

I.3 .5. Pollution de l'environnement par le plomb.....	20
I.4. Le Cadmium.....	21
I.4.1. Origine du cadmium.....	22
I.4.2. Caractéristiques et Propriétés.....	22
I.4.3. Différentes utilisations.....	23
I.4.4. Toxicité du Cadmium.....	24
I.4.4.1. Biodisponibilité du cadmium chez l'homme.....	24
I.4.4.2. Effets du cadmium sur le métabolisme humain.....	24
I.4.5. Impact du Cd sur l'environnement.....	25
I.5. Les colorants.....	26
I.5.1.Utilisation et application des colorants.....	27
I.5.2. Classification des colorants textiles.....	28
I.5.2.1.Classification chimique.....	28
I.5.2.2. Classification tinctoriale.....	29
I.5.3. Toxicité des colorants.....	30
I.5.3.1.Dangers potentiels.....	30
I.5.3.2. Dangers à long terme Persistance	31
I.5.4. Techniques d'élimination des colorants.....	32
I.5.4.1.Méthodes Biologique.....	32
I.5.4.2. Méthodes Physique.....	32
I.5.4.3. Méthodes chimiques	32
I.6. La Rhodamine B.....	33
I.6.1. Caractéristiques et propriétés	33
I.6.2. Application de la Rhodamine B	34
I.6.3. Toxicité de la Rhodamine B.....	35
I.6.4. Les moyens de décoloration de la Rhodamine B	35
I.7. Bleu de Méthylène.....	36
I.7.1. Caractéristiques et propriétés.....	36
I.7.2. Principaux domaines d'application	37
I.7.3. Toxicité du bleu de méthylène.....	38
I.8. Normes et réglementation.....	38
Références bibliographiques	40

CHAPITRE II : Valorisation des déchets et étude caractéristique du Pistachier

Lentisque

II.1. Introduction	47
II.2. Définition de déchets	48
II.3. Types de déchets	48
II.4. Traitement des déchets organiques.....	49
II.5. Stockage et élimination.....	50
II.6. Effet sur l'environnement et la santé de l'homme	51
II.7. Valorisation des déchets	53
II.8. Pistachier Lentisque	53
II.3. Classification du pistachier lentisque.....	54
II.3.1. Position systématique	54
II.3.2. Nomenclature	57
II.3.3. Description botanique	57
II.3.4. Origine géographique	59
II.4. Utilisation et effets thérapeutiques.....	59
II.5 Description des différentes techniques de caractérisation	59
II.5.1. Caractérisation texturale	59
II.5.1.1. Indice d'iode	59
II.5.1.2. Indice de bleu de méthylène	59
II.5.1.3. Détermination de la surface spécifique.....	59
II.5.1.4. Microscopie Electronique à Balayage	59
II.5.2. Caractérisation chimique	61
II.5.2.1. Analyse IRTF	61
II.5.2.2. Méthode de Boehm	61
Références Bibliographiques	63

CHAPITRE III : La biosorption

III.1. Historique de la biosorption	66
III.2. Définition	67
III.3. Principe de la biosorption	68
III.4. Description du mécanisme d'adsorption	69
III.5. Mécanisme de biosorption	70
III.5.1. Adsorption	71

III .5.2.Désorption	72
III.5.3. Précipitation	72
III.5.4. Complexation	72
III.5.5.Echange d'ions.....	72
III.6.Facteurs influençant l'adsorption	73
III.6.1.Caractéristiques de l'adsorbat	73
a. Taille de molécules	73
b. Solubilité	73
c. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée.....	73
d. Orientation des molécules	74
III.6.2.Caractéristiques de l'adsorbant.....	74
III.6.3. Paramètres physiques	74
a. Température	74
b. pH	74
III.7. Modélisation des équilibres de biosorption	75
III.7.1.Classification des isothermes d'adsorption	75
III.7.2.Modèles des isothermes	76
❖ Modèle de Langmuir	76
❖ Isotherme de Freundlich	77
❖ Isotherme de Temkin	78
III.8.Modélisation des cinétiques de biosorption	78
III.8.1 Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre	79
III.8.2.Modèle cinétique de pseudo-second-ordre	80
III.8.3. Modèle de diffusion intraparticulaire	80
III.8.4. Équation d'Elovich	81
III.9. Etude thermodynamique	81
Références Bibliographiques	83

CHAPITRE IV : Matériels et méthodes

IV.1. Méthodologie expérimentale	87
IV.1.1.Origine du Précurseur	87
IV.1.2.Définition	88
IV.1.3.Préparation du biosorbant	88
IV.2. Différentes techniques de caractérisation	90

IV.2.1. Indice d'iode	90
IV.2.2. Indice de bleu de méthylène	92
IV.2.3. Surface accessible au Bleu de Méthylène	93
IV.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	93
IV.2.5. Analyse IRTF.....	94
IV.2.6 Méthode de Boehm	95
IV.2.7. pH de Point de Charge Zero (pH _{PCZ})	95
IV.3. Application à l'adsorption	95
IV.3.1.Substances organiques étudiées	95
IV.3.1.1. Rhodamine B	96
IV.3.1.2. Bleu de méthylène	96
IV.3.2. Substances inorganiques étudiées	97
IV.3.2.1 le plomb	97
IV.3.2.2. Le cadmium	98
IV.3.2.3. Propriétés chimiques du Cadmium (II) et du Plomb (II)	98
IV.4.Méthodes d'analyse des polluants	99
IV.4.1. Spectroscopie UV-Visible.....	99
IV.4.1.1. Principe	99
IV.4.1.2. Loi de Beer-Lambert	100
IV. 4.2. Spectrométrie d'absorption atomique	101
IV. 4.2. 1. Principe	102
IV.4. 2. 2. Protocole du dosage	102
IV.5. Protocole expérimental de biosorption	103
IV.5. 1.Préparation des solutions	103
IV.5.2. Etalonnage des solutions	103
IV.6.Etude paramétrique	105
IV.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	105
IV.6.2. Effet de la dose d'adsorbant	106
IV.6.3. Effet du pH	106
IV.6.4. Etude de l'influence de la température	107
IV.6.5. Isotherme d'adsorption des substances étudiées	107
IV.6.6. Cinétique d'adsorption	109
Références bibliographiques	110

CHAPITRE V : Résultats et discussions

V.I .Caractérisation du biosorbant	114
V.I.1. le pH du point de charge zéro pH _{PZC}	114
V.I.2. Indice d'iode et Indice de Bleu de Méthylène	115
V.I.3. Méthode de Boehm	115
V.I.4 Analyse par I.....	117
V.I.5 Analyse par MEB	118
V.2 Etude paramétrique de la biosorption	119
V.2.1 Effet du temps de contact	119
V.2.2. Etude de l'effet de la dose de biosorbant	122
V.2.3. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption	123
V.3 Etude de l'équilibre de biosorption	126
V.3.1. Isothermes d'adsorption des substances organiques.....	126
V.3.1.1. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène	126
V.3.1.2. Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B	129
V.3.2. Isothermes d'adsorption de substances inorganiques	131
V.3.2.1. Isotherme d'adsorption du Plomb(II)	131
V.3.2.2. Isotherme d'adsorption du Cadmium(II)	133
V.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption	135
V.4.1. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et de la rhodamine B ..	136
V.4.2. Cinétique d'adsorption du Plomb(II) et du cadmium(II).....	141
V.5 Etude thermodynamique de la biosorption	146
V.5.1. Substances organiques	146
a. Bleu de méthylène	147
b. La Rhodamine B	148
V.5.2 Les substances inorganiques	149
a. Le Plomb	149
b. le Cadmium	151
Références Bibliographiques	154
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	158

Annexe



INTRODUCTION GENERALE

« To travel hopefully is better thing than to arrive, and the true success is to labour »

Robert Louis Stevenson

Introduction générale

La question de l'eau, problématique récurrente, est l'une des plus stratégiques de notre temps et des plus difficiles parce qu'elle est associée à la vie et qu'elle n'est pas le produit de l'homme. De ce fait, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel entraînant non seulement la dégradation de l'environnement mais aussi la diminution de la qualité de l'eau tout en constituant une menace pour la santé publique. Elle suscite actuellement un intérêt majeur à l'échelle planétaire de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations,...etc).

Souvent, les substances chimiques (hydrocarbures, composés organiques, métaux lourds, colorants, insecticides...) contenues dans les eaux usées des industries: chimiques, textiles, tannerie, agroalimentaires, pharmaceutiques...etc., sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau. L'impact de ces effluents d'origine industrielle sur la faune et la flore est très néfaste. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur; donc une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter efficacement contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être [1].

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine, etc.) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme[2].

Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement.

En général, les composés organiques synthétiques tels que les colorants présentent un aspect pratique et économique plus attractif mais également une source de pollution très importante. Les colorants de synthèse, toxiques pour la plupart, sont largement utilisés dans l'industrie du textile qui est l'un des secteurs les plus polluants et les plus consommateurs d'eau. Les colorants solubles dans l'eau sont néfastes pour l'environnement, leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants et leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiques appliqués [3].

Ce qui a fait aussi l'objet d'une attention toute particulière pendant ce siècle est la contamination de l'environnement par les métaux lourds. En raison de leur persistance, ils ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. Certains d'entre eux se transforment en composés très stables, capables d'être bio-accumulés dans la chaîne trophique, entraînant un impact toxicologique très important. Même à faibles doses, ils peuvent constituer une menace majeure.

Ils pénètrent dans l'environnement à travers les rejets industriels, la combustion du fuel fossile, les procédés de fonderie, etc. Le processus naturel de transport de métal entre le sol et les eaux augmente la contamination de l'environnement. Les technologies courantes pour nettoyer les sols contaminés par les métaux lourds utilisent l'excavation et l'enfouissement dans des terrains appropriés. L'eau, compte tenu de ses propriétés physico-chimiques, est trop souvent utilisée comme un vecteur d'évacuation de ces produits; elle devient par la suite polluée. Ainsi les eaux douces et océaniques sont devenues des milieux récepteurs de pollutions inorganiques [4].

Les éléments traces métalliques présentant des taux de pollution et de toxicité élevés à l'échelle de traces sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn) et le chrome (Cr). Le plomb

et le cadmium sont considérés comme des éléments traces métalliques d'intérêt dans le présent travail.

En effet le Cadmium est l'un des éléments polluants les plus problématiques pour la protection des écosystèmes. Les principales sources de contamination en cadmium proviennent des retombées atmosphériques (fumées industrielles contaminées), de l'utilisation d'engrais fertilisants ou de l'épandage de boues de stations de traitement d'eaux usées. Il est également toxique, même à faibles doses, avec des conséquences importantes pour la santé, en affectant les reins, les os, les poumons et le système respiratoire[5].

À la différence d'autres métaux, le plomb n'a aucun rôle utile connu dans l'organisme humain, animal, fongique ou végétal. Le plomb compte avec le mercure et le cadmium parmi les trois contaminants les plus toxiques de notre environnement. Il est plus mobile dans les milieux naturellement acides ou touchés par l'acidification anthropique [6]. Il est toxique au niveau cellulaire, quelle que soit sa concentration [7]. Un de ces effets les plus insidieux est sa capacité à remplacer le calcium des os et à rester un réservoir, induisant une libération du plomb sur de longues périodes.

Par conséquent, l'élimination de ces métaux des effluents liquides s'avère nécessaire pour la protection de l'environnement et de la santé publique.

Cela fait des années que des méthodes de traitement, biologiques, physiques et chimiques ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels textiles dont la biodégradation microbienne [8], la filtration sur membranes [9], l'oxydation [10], le procédé de décharge électrique "Glidarc" [11], la complexation, la précipitation et l'extraction avec des solvants [12-13]. Cependant, beaucoup de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit, par conséquent, la technique d'adsorption semble être bien adaptée à des eaux chargées de ces polluants [14], grâce à son efficacité prouvée dans leur piégeage et également pour des considérations économiques [15, 16].

De nombreuses méthodes et techniques mises en œuvre ces dernières années pour traiter les rejets pollués par les métaux et les colorants synthétiques visent à diminuer leur impact écotoxicologique. Parmi ces techniques, nous citons les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption sur supports solides [1].

L'adsorption sur charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé pour la fixation des métaux lourds et des colorants contenus dans les effluents aqueux industriels ainsi que le traitement des eaux résiduaires. Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux et pour la plupart des temps importé, ce qui reste un inconvénient non négligeable.

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, Ainsi, la recherche de nouveaux produits de substitution a été focalisée sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels, concrètement à partir des déchets végétaux qui proviennent d'une source bon marché et disponible, s'avère utile pour un environnement durable. Parmi les matériaux étudiés figurent pour la plupart, des déchets d'origine aquatique et agroindustrielle tels que: les algues marines [17], les feuilles d'artichaut [18], le coton [19,20], la pulpe de betterave [21], la bagasse de canne à sucre [22], les cosses de riz [23]. Beaucoup de ces matériaux ont été testés pour l'élimination de substances organiques et inorganiques.

Toutes ces investigations se sont orientées vers des procédés de traitement faisant appel à de nouveaux biosorbants, d'origine naturelle et moins coûteux, qui pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

Dans ce contexte, nous avons envisagé, dans notre étude, la valorisation des feuilles du pistachier lentisque, un matériau local et abondant de la région de Tiaret, comme biosorbant, dans la rétention de différents polluants inorganiques tels que les métaux lourds et organiques tels que les colorants. Le pistachier lentisque est un arbuste lignocellulosique très répandu dans le pourtour méditerranéen et dont les huiles essentielles et la sève sont utilisées dans la médecine traditionnelle et moderne.

Pour atteindre notre objectif, nous avons structuré cette thèse en cinq chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit est une synthèse bibliographique soulignant les notions fondamentales sur la contamination du milieu hydrique par des polluants organiques et inorganiques, avec des rappels sur les colorants et les métaux lourds, leur classification, leur utilisation, leur toxicité, leur impact environnemental ainsi que les méthodes de traitement des eaux polluées.

Le second chapitre comprend la présentation du pistachier lentisque, dont le feuillage est utilisé comme biosorbant, son origine et ses différentes utilisations avec un intérêt spécifique pour sa valorisation comme déchet végétal et tester son pouvoir de rétention des colorants et métaux choisis dans cette étude, ainsi que la méthodologie adoptée pour sa préparation et sa caractérisation

La description du processus de biosorption et les travaux réalisés dans ce domaine sont l'objet du troisième chapitre. Ce phénomène est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide. Une partie de ce chapitre est également dédiée aux concepts, aux différents modèles théoriques, à la cinétique ainsi qu'à la thermodynamique de la biosorption.

Le quatrième chapitre décrit l'ensemble du matériel et des méthodes expérimentales, ayant permis la réalisation pratique de cette étude, que ce soit pour la caractérisation du biosorbant, ou encore pour l'optimisation des paramètres opératoires.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leur interprétation concernant l'étude de l'élimination de substances organiques (Bleu de méthylène, Rhodamine B) et inorganiques (Plomb(II) et Cadmium(II)) par adsorption sur le déchet végétal utilisé. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer les quatre polluants.

Et enfin une conclusion générale de l'étude résume l'essentielle des résultats obtenus quant au potentiel biosorbant des feuilles du pistachier lentisque à l'optimisation des paramètres opératoires de biosorption ainsi qu'à l'étude de l'équilibre. Et, bien sûr, des suggestions et des recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail.

Références Bibliographiques

- [1] B. Meroufel, « Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et Noyaux de dattes », thèse de doctorat, 2015, Université de Lorraine, France
- [2] F.Z. Choumane, « Elimination des métaux lourds et pesticides en solutions aqueuses par des matrices argileuses », thèse de doctorat, Université de Tlemcen
- [3] A. Ould-moumna, « Etude de la biosorption de certains colorants basiques » thèse de doctorat (2013), Université de Mostaganem
- [4] J.R. Vaillant. Protection de la qualité des eaux et maîtrise de pollution, contrôle de déversement d'eaux polluées. Edition Eyrolles, (1973), Paris.
- [5] Manuel sur l'environnement Volume III: Catalogue des normes antipollution (GTZ / BMZ,). Catalogue des normes antipollution, éd. Vieweg. (1996) 663 pages.
- [6] V. Felten, « Effets de l'acidification des ruisseaux vosgiens sur la biologie, l'écologie et l'écophysologie de *Gammarus fossarum* Koch, 1835 (Crustacea Amphipoda) : approche intégrée à différents niveaux d'organisation ». Thèse de Doctorat (2003). Université de Metz.
- [7] H. A. Waldron et D. Stöfen. Sub-clinical lead poisoning . Academic Press, (1974), 224 pages.
- [8] P. Nigam, I.M. Banat, D. Singh et R. Marchant, Microbial process of fast decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes, *J Process Biochem*, 31 (1996) 435-442.
- [9] Y. Xu., and R.E. Lebrun, Treatment of Textile Dye Plant Effluent by Nanofiltration Membrane, *J Sci Technol*, 34 (1999) 2501-2519.
- [10] A.H. Konsowa, Decolorization of Waste Water Containing Direct Dye by Ozonation in a Batch Bubble Column Reactor, *J Desalination*, 158 (2003) 233-240
- [11] F. Abdelmalek, M.R. Ghezzer, M. Belhadj, A. Addou, J. L. Brisset, Bleaching and degradation of textile dyes by non thermal plasma process at atmospheric pressure, *J Ind. Eng. Chem. Res*, 45 (2006) 23-29.
- [12] V.M. Gorduza, L. Tofan, D. Suteu, E.V. Gorduza, Biomateriau-Biotechnologie Biocontrol, Cermi, Iasi, Romania, (2002).

- [13] E. El- Shafety, M. Cox, A.A. Pichagin, Q. Appleton, Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution, *J Chem Technol biotechnol*, 77 (2002) 429-436.
- [14] Y. Yang, D.T. Wyatt and M. Bahorshky, Decolorization of Dyes Using UV/ H₂O₂ Photochemical Oxidation, *J Text Chem Color*, 30 (1998) 27-35.
- [15] T. Robinson, G. Mullan, R. Marchant and P. Nigam, Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative, *J Bioresour Thechnol*, 77 (2001) 247-255
- [16] V. K. Carg, R. Gupta, A.B. Yadav and R. Kumar, Dye Removal from Aqueous Solution by adsorption on Treated Sawdust, *J Bioresour Technol*, 89 (2003) 121-124.
- [17] P. Lodeiro, J.L. Barriada, R. Herrero, M.E. Sastre de Vicente, The marine macroalga *cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: Kinetic and equilibrium studies, *J Environment Poll*, (2005)1-10.
- [18] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche and L. Duclaux, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *J Fuel Processing Technology*, (2011).
- [19] G. McKay, Y.S. Ho, Pseudo second order model for sorption process, *J Biochem*, 34 (1999) 451-465.
- [20] O. Joseph, Etude du potentiel d'utilisation des résidus agricoles solides pour le traitement d'eaux polluées. (Mémoire de master II) INSA-LYON, mai 2005. 46.
- [21] Z. Reddad, Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel - Etude expérimentale et modélisation (Thèse), Université de Nantes, 2002. 287.
- [22] O. Joseph. M. H. Pignon, E. Emmanuel and R. Gourdon, Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds, Ed. SFGP, Paris, France. Récents Progrès en Génie des Procédés, 2007. 96.
- [23] U. Kumar, M. Bandyopadhyay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *J Biores. Technolog*, 97 (2006) 104-109.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the title text.

CHAPITRE I

IMPACT DES DIFFÉRENTS POLLUANTS SUR L'ENVIRONNEMENT

I.1. Pollution de l'environnement

De nombreuses activités humaines polluent l'environnement. Parmi les éléments polluants, on peut citer les gaz d'échappement des voitures ou des installations de combustion, les déchets quotidiens (emballages, batteries usagées) jetés sans précautions, les déchets déversés dans les égouts et les débris abandonnés dans la nature.

Les polluants environnementaux de tous genres contaminent l'eau, l'air et le sol mettant en péril les humains et les écosystèmes. De plus, ils sont souvent sources de conflit entre populations et industrie. En adoptant une approche éco-systémique globale pour examiner les intérêts divergents et leurs conséquences, les approches éco santé s'efforcent de protéger la santé tout en assurant l'équilibre des besoins des divers intervenants et la préservation de l'écosystème.

Partout dans le monde, des milliers de produits chimiques constituent un risque majeur pour les populations et les écosystèmes. Les populations des pays en développement sont particulièrement vulnérables, car elles sont généralement mal informées.

Les êtres humains font les frais de ces polluants sur plusieurs plans : torts directs causés à la santé, à savoir cancer, déficience neurologique et autres maux, puis, contamination de la chaîne alimentaire et incapacité des écosystèmes à absorber les déchets et à fournir les nécessités vitales. Les solutions à ces problèmes complexes et pressants exigent des approches novatrices, souples et concrètes[1].

I.1.1. Généralités sur la pollution

Le mot pollution vient du latin *polluere* (*luo*, « baigner », avec le préfixe *por-*) qui signifie « souiller en mouillant ». Historiquement, la pollution est la profanation ou la souillure d'un objet ou d'une demeure sacrée par des substances impures.

La pollution est la dégradation d'un écosystème ou de la biosphère par l'introduction, généralement humaine, d'entités (physiques, chimiques ou biologiques), ou de radiations altérant le fonctionnement de cet écosystème[2].

La pollution est maintenant considérée par l'ONU comme la neuvième limite planétaire, d'une part, en raison de ses effets néfastes sur le développement physiologique de l'homme et sur le fonctionnement des écosystèmes ; d'autre part, car elle agit comme une variable lente qui affecte d'autres limites planétaires. En effet, la pollution chimique peut avoir des répercussions sur la limite « érosion de la biodiversité » en réduisant l'abondance des espèces et en augmentant potentiellement la vulnérabilité des organismes à d'autres

menaces (changement climatique). Elle interagit également avec la limite « changement climatique » par les rejets de mercure dans l'environnement (via la combustion du charbon) et par les émissions de CO₂ dues aux produits chimiques industriels (dérivés du pétrole). D'abord définie en 2009 comme « pollution chimique »[3], induite par les éléments radioactifs, les métaux lourds et de nombreux composés organiques d'origine humaine présents dans l'environnement.

I.1.2. Pollution de l'eau

Depuis quelques années, les dangers potentiels des pollutions pour l'équilibre écologique et la santé publique sont considérés avec une inquiétude croissante par les pouvoirs publics. Avec l'adoption du Code de l'Environnement, le 14 septembre 2000, la pollution du milieu hydrique par différents polluants, présente à l'heure actuelle un problème sérieux dans plusieurs pays du monde.

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux. Les propriétés physico chimiques de l'eau sont certainement une des principales conditions qui ont permis la naissance de la vie il y a environ trois milliards d'années, mais à cause de son utilisation irrationnelle par l'homme, elle a subi de graves agressions avec la dégradation de ses qualités, entamant ainsi son rôle de garante de la vie.

La pollution d'origine naturelle comprend toute pollution modifiant de manière indésirable les différentes propriétés de l'eau, ceci de façon naturelle et non pas humaine[4]. L'eau dans la nature est un milieu vivant qui se charge très rapidement, au contact des milieux qu'elle traverse, de divers éléments plus ou moins désirables du point de vue de l'homme.

La pollution de la ressource en eau se caractérise par la présence de micro-organismes, de substances chimiques ou encore de déchets industriels. Elle peut concerner les cours d'eau, les nappes d'eau, les eaux saumâtres mais également l'eau de pluie, la rosée, la neige et la glace polaire.

Les pollutions d'origine humaine, dites aussi anthropiques, ont de nombreuses formes en pouvant être locales, culturelles, ponctuelles, accidentelles, diffuses, chroniques, génétiques, volontaires, involontaires, etc.

Cette pollution est une diffusion directe ou indirecte dans l'environnement de polluants. Ce sont souvent des sous-produits involontaires d'une activité humaine, et peut avoir des origines diverses :

I.1.2.1. La pollution industrielle : Avec les rejets de produits chimiques comme les hydrocarbures ou le PCB rejetés par les industries ainsi que les eaux évacuées par les usines.

I.1.2.2. La pollution agricole : Avec les déjections animales mais aussi les produits phytosanitaires/pesticides (herbicides, insecticides, fongicides) contenus dans les engrais et utilisés dans l'agriculture. Ils pénètrent alors dans les sols jusqu'à atteindre les eaux souterraines.

I.1.2.3. La pollution domestique : Avec les eaux usées provenant des toilettes, des produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), des peintures, solvants, huiles de vidanges, hydrocarbures...etc.

I.1.2.4. La pollution accidentelle : Avec le déversement accidentel de produits toxiques dans le milieu naturel et qui viennent perturber l'écosystème.

Le tableau I.1 résume les trois grandes sources de pollution qui sont responsables de l'introduction de polluants dans l'eau et les milieux naturels ;chaque pourcentage indique la proportion de points de contrôle présentant une concentration moyenne à élevée de substances polluantes concernée.

Tableau I.1. Les grandes sources de pollution responsables de l'introduction de polluant dans l'eau et les milieux naturels[5]

Rejets domestiques		Rejets agricoles		Rejets industriels	
Phosphore	30%	Nitrates (engrais)	50%	Métaux lourds (Pb, Cd, Ni, Hg)	70%
Matières organiques	40%	Phosphore (lisier)	30%	Pyralènes (PCB)	31%
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	93%	Pesticides	36%	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	93%
Substances médicamenteuses et cosmétiques	Non connu			Micropolluants organiques (composés bromés, dioxines, benzène ...)	4%

I.1.3. Types de pollution

I.1.3.1. La pollution physique : C'est une pollution qui va engendrer une altération de l'eau de par la présence de matières en suspension et qui va notamment agir sur sa température (pollution thermique) ou sa radioactivité.

I.1.3.2. La pollution organique : Elle concerne les microorganismes pathogènes présents dans l'eau comme les bactéries et les virus. Cette pollution bactériologique se caractérise par un taux élevé de coliformes fécaux. Elle provient principalement des rejets des ordures ménagères végétales ou animales, des déchets animaux ou végétaux, des excréments ou des déjections animales. Ces déchets contiennent des bactéries ou des virus pouvant entraîner une pollution microbiologique et donc un risque pour la santé publique. Des pollutions organiques peuvent être également causées par la dissolution dans l'eau de matières organiques ou par des phénomènes naturels.

I.1.3.3. La pollution chimique : Elle concerne les nitrates et les phosphates contenus dans les pesticides, les médicaments humains et vétérinaires, les produits ménagers, la peinture, les métaux lourds (mercure, cadmium, plomb, arsenic...), les acides, ainsi que les hydrocarbures utilisés dans l'industrie.

Pour les pollutions chimiques, leur cause majeure est à chercher du côté des grandes cultures et déjections animales élevages : engrais (nitrates, phosphates, cadmium), pesticides, herbicides, médicaments vétérinaires et compléments alimentaires distribués dans les élevages (cuivre, zinc), azote ammoniacal et phosphore... Tout cela engendre des pollutions chimiques qui pénètrent dans le sol puis dans l'eau souterraine ou de surface

I.1.3.4. La pollution microbiologique : Elle correspond à l'introduction de micro-organismes dans l'eau, pouvant être des germes pathogènes, qui sont issus de rejets dans le sol ou déversés dans les cours d'eau. Ces micro-organismes, en faible quantité, peuvent être épurés naturellement mais en quantité trop importante, ils s'accumulent et provoquent une pollution du milieu.

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi générés plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent des quantités importantes de métaux lourds [1] ainsi que de colorants synthétiques[2]. Cette consommation s'est traduite par une croissance parallèle des rejets dans l'environnement avec pour conséquence un déséquilibre de l'écosystème aquatique (flore et faune).

I.1.4. Impact des polluants sur l'environnement

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir plusieurs transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.). En effet cette évolution dépend fortement du milieu. Par exemple la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de plusieurs paramètres, comme la forme chimique initiale du

métal, sa perméabilité, sa porosité, son potentiel redox et sa composition minéralogique du sol ainsi que son pH (dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques).

Certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent. La pollution de l'environnement pose un problème particulier car les métaux et leurs sels ne sont pas biodégradables.

En outre, certains se concentrent dans les tissus vivants et peuvent atteindre par le biais de la chaîne alimentaire des taux très élevés [6].

Les colorants synthétiques sont des composés chimiques organiques rencontrés quotidiennement dans notre vie. La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes / an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [7].

Ces rejets d'effluents des industries textiles, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Les rejets des composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et traces de métaux, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [8].

Par conséquent, la pollution par les métaux lourds a une certaine particularité qui est surtout son irréversibilité. Une fois les métaux dissipés dans la nature, il est impossible de les récupérer aisément et de prévoir à long terme le ressentiment de cette pollution sur la biosphère [9].

La pollution du milieu hydrique par les polluants organiques et minéraux peut engendrer des risques sanitaires pour l'homme et son environnement, vu qu'ils ne sont pas biodégradables, qu'ils sont toxiques à de très faibles concentrations et qu'ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [10].

De ce fait, ces deux types de polluants peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels

existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Nous avons choisi d'étudier deux métaux lourds; le Plomb(II) et le Cadmium(II), à cause de leur grande toxicité et de l'abondance des études sur leur cycle biogéochimique. En raison de leur présence sur les listes prioritaires de suivi de la contamination dans les cours d'eau et les eaux marines, ainsi que le choix de deux colorants cationiques qui sont le Bleu de méthylène et la Rhodamine B dû à leur potentiel d'utilisation, leur critère polluant ainsi que leur danger sur la santé et sur l'environnement.

I.2. Les métaux lourds

I.2.1. Généralités

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- Tout métal ayant une masse volumique supérieure à 5 g/cm^3 .
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Les métaux lourds sont énormément utilisés dans les industries pour des activités diverses telles que la finition des métaux, la galvanisation, la peinture, la photographie, le traitement de surfaces, la fabrication de circuits électroniques, etc. La plupart des métaux lourds sont reconnus comme étant toxiques et cancérigènes. Les résidus de métaux dans l'environnement posent un réel problème, non seulement pour l'homme mais également pour l'écosystème aquatique [11]. La présence de sources polluantes force les agences internationales de l'environnement à émettre des régulations par rapport aux métaux lourds et à leurs rejets dans l'environnement, principalement pour les industries.

Dans les sciences environnementales en générale et dans le traitement des déchets liquides en particulier, les métaux lourds indésirables associés aux notions de pollution et de toxicité auxquels on s'intéresse principalement sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn) [6].

Ces métaux lourds constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [12]. L'extraction des ions métalliques est difficile et très coûteuse. Plusieurs méthodes sont appliquées pour leur extraction, telles que la précipitation chimique, l'évaporation, l'échange d'ions, la complexation, l'adsorption, l'électrolyse ou l'osmose inverse [13].

La biosorption représente une alternative pour éliminer les métaux lourds des effluents, des sites contaminés ou des lacs. Elle est une propriété de certains types de biomasses microbiennes, vivantes, inactives ou mortes. Elle permet de lier et concentrer les métaux lourds contenus dans une solution aqueuse en faible concentration. La biomasse agit comme une substance chimique et a la propriété d'un échangeur ionique d'origine biologique. Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des déchets des plantes, des bactéries, des champignons, des levures et des plantes [14-16].

Les biomasses mortes telles que les algues et les déchets de plantes sont abondantes, bon marché, ont une capacité d'adsorption des métaux lourds élevée ainsi qu'une qualité constante. Elles ne requièrent également aucun prétraitement. Elles sont très étudiées comme biosorbants car leurs structures macroscopiques sont adaptées pour les procédés de traitement des eaux usées contenant des métaux lourds.

I.2.2. Sources d'émission des métaux lourds

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines.

I.2.2.1. Sources naturelles

Les métaux lourds sont des éléments naturels qui peuvent avoir une présence dans les trois états de notre environnement, l'air, l'eau et les sols [17]. Principalement, ils proviennent de gisements où les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes, d'une part, sous forme d'oxydes et silicates, peu altérables dans un climat tempéré. Ils sont libérés de la roche par érosion et transportés dans les sols et sédiments. D'autre part, sous forme de sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement.

Les métaux changeront de support, une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique, tandis que l'autre sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau. Leur présence en surface est un cumul entre ce qui vient du sous-sol et

ce qui est apporté par l'air, même de très loin (le cas du plomb dans les glaces polaires)[17,18].

I.2.2.2. Sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [19]. En effet l'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciations) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.).

Le tableau I.2 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement[20].

Tableau I.2: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

Utilisations	Métaux
Batteries et autre appareils électriques	Cd,Hg,Pb,Zn,Mn,Ni
Pigments et peintures	Ti, Hg,Pb,Zn,Mn,Sn,Cr,Al,Cu,As,Fe
Alliages et soudures	Cd,As,Pb,Zn,Mn,Sn,Ni,Cu
Biocides (pesticides et herbicides)	As,Hg,Pb,Cu,Sn,Zn,Mn
Agents de catalyse	Ni,Hg,Pb,Cu,Sn
Verre	As,Sn,Mn
Engrais	Cd,Hg,Pb,Al,As,Cr,Cu,Mn,Ni,Zn
Matièresplastiques	Cd,Sn,Pb
Produitsdentaires et cosmétiques	Sn,Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffinerie	Ni,V,Pb,Fe,Mn,Zn
Carburants	Ni,Hg,Cu,Fe,Mn,Pb,Cd

Compte tenu de leur toxicité, de leur abondance et de leur très grande utilisation industrielle, nous avons choisis d'effectuer nos études sur la rétention du plomb et du cadmium qui sont les plus toxiques pour l'homme.

I.2.3. Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatiques[21]. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière

vivante. A l'état de trace, la plupart des métaux considérés commetoxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Cette dernière est régie par des législations nationales et internationales. Par conséquent, la pollution par les métaux lourds a une certaine particularité qui est surtout son irréversibilité. Une fois les métaux dissipés dans la nature, il est impossible de les récupérer aisément et de prévoir à long terme le ressenti de cette pollution sur la biosphère[22].

I.3. Le Plomb

Le plomb est un métal connu depuis plus de 5000 ans. Il était utilisé lors de l'émaillage du travail de poterie. Sous l'empire romain, le plomb était utilisé pour la fabrication de canalisations, la production de monnaie ou bien de la vaisselle, l'oxyde de plomb étant employé comme pigment. Ensuite son utilisation a été largement répandue aux XIXème et XXème siècles [23]. Pendant la première moitié du XXème siècle, le plomb a été utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures ; dans la seconde moitié du siècle, son utilisation dominante était liée principalement aux carburants automobiles, étant ajouté dans l'essence comme antidétonant [24].

I.3.1. Origine du plomb

Le plomb est naturellement présent en moyenne à 0,002% dans la croûte terrestre, il est le 36^{ème} élément de cette croûte en termes d'abondance où il est alors présent essentiellement dans les roches éruptives et métamorphiques sous forme de sulfure PbS (galène) [25,26]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérosite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique [27,28].

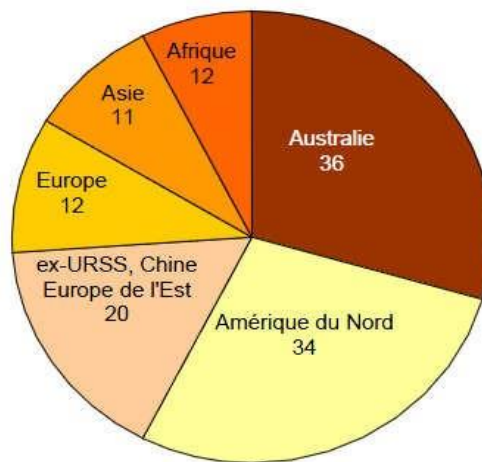


Figure I.1 : Réserves mondiales en plomb en millions de tonnes (1990) [23]

I.3.2. Caractéristiques et propriétés du plomb

Le Plomb, du latin plumbum, C'est un métal bleu grisâtre, malléable et ductile habituellement trouvé en petite quantité dans la croûte terrestre. Il n'a ni goût ni odeur caractéristique. Il existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes. Le degré +II est stable, dans toutes les conditions environnementales [27, 29]. Le Plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous deux formes métalliques.

- *Inorganique* : lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux des chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates.
- *Organique* : il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [28,30]. Ses principales propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau I.3.

Tableau I.3: Caractéristiques physico-chimiques du plomb [29 - 32]

Numéro atomique	82
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	207,2
Point de fusion(°C)	327
Point d'ébullition(°C)	1740
Densité	11,35

Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Valences	0, +2, +4
Rayons ioniques (Å)	0,94 à 1,49
Pb ²⁺	0,78 à 0,94
Pb ⁴⁺	
Isotopes	4
Masse volumiques (g.cm ⁻³ à 20°C)	11,34

I.3.3. Différentes utilisations du plomb

Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- * La fabrication de batteries au plomb,
- * Activités métallurgiques : Elles comprennent la métallurgie de première fusion lors de laquelle le minerai de plomb subit différents traitements afin d'extraire le plomb et les autres métaux. Il existe aussi la métallurgie de recyclage pour récupérer les déchets contenant du plomb,
- * Peintures, pigments dans l'industrie de céramique et de verrerie en cristal,
- * Munitions (cartouches et grenailles de plomb) de pêche,
- * Le Plomb (en plaques métalliques, dans du caoutchouc ou dans du verre) sert de protection contre les radiations pour atténuer les rayons X et les rayons gamma grâce à sa densité et à ses propriétés absorbantes.
- * Production d'essence au plomb sous forme de tétraéthyle de plomb (Pb(C₂H₅)₄) [27,33].

I.3.4. Toxicité du plomb

I.3.4.1. Biodisponibilité du plomb dans l'organisme

Le plomb n'a aucun rôle physiologique connu chez l'homme, sa présence dans l'organisme témoigne toujours d'une contamination. Il se diffuse rapidement vers les différents organes comme le cerveau, les dents, les os et par la circulation sanguine. La demi-vie du plomb dans les tissus mous et dans le sang est de 30 jours environ, mais elle passe de 1 à 10 ans dans les os [34]. En général, le plomb dans le corps humain se répartit dans trois compartiments (Figure ci-dessous).

L'élimination du plomb se fait majoritairement par les urines, la salive, la sueur, et enfin par les ongles et les cheveux.

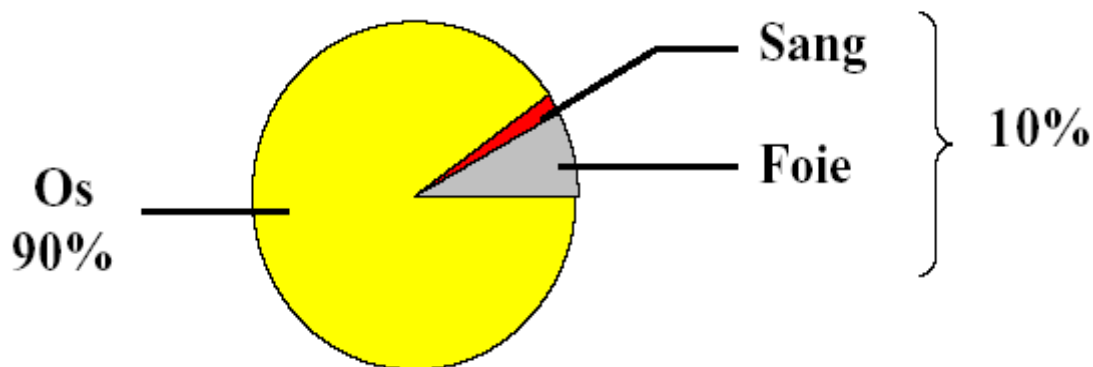


Figure I.2 : Répartition du plomb dans l'organisme [35]

I.3.4.2. Principaux effets toxiques du Plomb pour l'homme

Le plomb a un effet cumulatif qui n'est pas sans conséquence. Les symptômes d'une exposition prolongée même à faible dose peuvent être moins visibles, mais sont néanmoins graves. Il a de nombreux effets toxiques sur la santé en fonction des niveaux de plomb dans le sang ou plombémie sanguine. En effet, il est responsable du saturnisme en cas d'exposition chronique [35]. Il peut provoquer une grande fatigue, des troubles du comportement de la mémoire, du sommeil, des systèmes immunitaires et reproducteurs, mais ses principaux organes cibles sont le système nerveux, les reins et le sang. En bloquant plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine, il entraîne une diminution du nombre de globules rouges et une anémie [36]. De plus, le plomb passe facilement la barrière placentaire par diffusion, d'où un risque d'exposition prénatale. Chez les jeunes enfants âgés de 1 à 3 ans, le risque d'intoxication par le plomb est plus élevé. A exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % de plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 % [35]. Une exposition de courte durée à de fortes doses de plomb peut provoquer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère [37]

Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme. Il s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles [38].

Tableau I.4 : Voie d'exposition au plomb chez l'homme [23]

Alimentation	Ingestion	<ul style="list-style-type: none"> •Plantes contaminées par des retombées atmosphériques et/ou accumulation depuis le sol •Gibier •Stockage des aliments
Poussières	Inhalation	<ul style="list-style-type: none"> •Poussières fines •Fumées de cigarettes •Emissions automobiles
Peintures	Ingestion Inhalation	<ul style="list-style-type: none"> •Ecaillés de peintures anciennes •Poussières de Peinture lors des travaux de rénovation •Ingestion de sol par les jeunes enfants (pica)
Activité professionnelle/loisirs	Inhalation	<ul style="list-style-type: none"> •Métallurgie du plomb •Fabrication d'accumulateurs et de batteries •récupération des métaux •Soudure •Décapage des vieilles peintures •Manipulation de pigments •Poussières •Activité de poteries, imprimerie artisanal...

I.3.5. Pollution de l'environnement par le plomb

Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique. Il peut être présent aussi dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...). Rejeté dans le milieu naturel, soit directement en solution, soit véhiculé en poussières, le plomb est présent dans notre environnement en quantités plus ou moins importantes. Les principales sources de pollution de l'air, de l'eau et du sol sont mentionnées dans le tableau I.6: sources de pollution au plomb dans l'environnement: sources de pollution au plomb dans l'environnement [34]

Tableau I.5: Sources de pollution au plomb dans l'environnement[34]

Forme chimique	Milieu environnant	Provenance	Importance
Plomb	Atmosphère	Poussières volcaniques ; Rejets anthropiques.	Mineure
	Eaux	Sidérurgie, pluies acides (contamination des eaux de consommation, réseau de distribution au plomb).	Significative
	Sol	Retombées atmosphériques ; Déchets industriels solides (extraction de minerai de plomb, affinage du plomb, recyclage des batteries, peintures à base de plomb).	Significative
Carbonate de plomb (cérussite)	Eaux	Constituant de la croûte terrestre ; Extraction et traitement du minerai (eau de process).	Significative
	Atmosphère	Transformation de composés du plomb.	Significative
Oxyde de plomb	Atmosphère, Sol	Formation à partir de composés de plomb.	
Dioxyde de plomb	Atmosphère Eaux Sol	Présent naturellement ; Combustion d'huiles usagées ; Déchets solides provenant du charbon et d'huiles ; Production du fer, d'acier et de zinc ; Fusion du plomb, du cuivre ; Concassage du minerai ; Fabrication des batteries électriques ; Fabrication du verre au plomb ; Lessivage des déchets de fonderies ; Pertes au cours du transport des minerais.	
Tétraoxyde de plomb	Atmosphère Eaux Sol	Rejet lors de la production et l'utilisation ; Chauffage du minerai de plomb en présence d'oxygène ; Fusion et affinage du plomb, soudures.	
Sulfure de plomb (galène)	Atmosphère Eaux Sol	Minerai de plomb ; Formation en présence de soufre en conditions réductrices ; Extraction minière ; Traitement du minerai, fusion et raffinage ; Fabrication de semi-conducteurs et détecteurs infra rouges ; Vernissage de céramique.	
Sulfate de plomb (anglésite)	Atmosphère Eaux Sol	Minerai de plomb ; Association avec l'oxyde de plomb ; Démarrage des batteries au plomb.	

Le plomb peut pénétrer dans l'eau potable lors de la corrosion des canalisations (branchements publics et réseaux intérieurs) ; donc il est relargi sous sa forme dissoute. C'est la raison essentielle qui a amené à changer les tuyauteries destinées au transport d'eau potable par des tuyaux en PVC ou/et en béton pour la sauvegarde de l'être humain et l'environnement.

I.4. Le Cadmium

Le Cadmium n'existe pas à l'état natif, c'est un élément relativement rare représenté dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles. Il

se trouve fréquemment associé au minerai de Zinc[39]. Le Cadmium est un élément non-essentiel quelque soit l'organisme considéré. Compte tenu de sa mobilité dans le sol et de son transfert vers les végétaux généralement importants, il est l'un des éléments polluants les plus problématiques pour la protection des écosystèmes.

I.4.1. Origine du cadmium

Le Cadmium est un élément assez rare, il est reparti uniformément dans la croûte terrestre, ou sa concentration moyenne est de 0,15 à 0,2 mg/kg[40]. On le trouve sous divers composés minéraux et de complexes des chélateurs naturels. Ces formes cristallines sont issues des principaux minerais cadmifères qui sont les sulfures de zinc ou greenockite (CdS), l'otavite (CdCO₃), le montéponite (CdO) et la cadmosérite (CdSe)[41].

La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique, l'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombées atmosphériques (fumées industrielles contaminées), Aussi de l'utilisation d'engrais fertilisants ou de l'épandage de boues de stations de traitement d'eaux usées[42,43]. Rarement trouvé seul à l'état naturel, il peut également provenir de procédés de métallurgie, de l'incinération de déchets et des engrais phosphorés. Il est très utilisé pour le traitement anticorrosion des alliages, fabrication de plastiques, de batteries rechargeables, de colorants ou de produits électroniques, etc.

Les processus naturels d'érosion et d'altération de la roche mère, ainsi que le transport par les fleuves et dans l'air des particules contribuent au cycle naturel du cadmium[44].

I.4.2. Caractéristiques et Propriétés

L'étymologie du mot cadmium vient du latin médiéval *cadmia* ou du grec latin *kadmeia*[45]. C'est un élément appartenant à la famille des métaux de transition, découvert en 1817 par le pharmacien Friedrich Stromeyer.

Le corps simple cadmium est un métal blanc argent brillant, légèrement bleuté, tendre et mou, très malléable et ductile (capacité à l'étirement), de plus résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Il possède 8 isotopes naturels stables de masse atomique 106 (1,2 %), 108 (0,9 %), 110 (12,4 %), 111 (12,9 %), 112 (23,8 %), 113 (12,3 %), 114 (28,8 %) et 116 (7,7 %). Ses propriétés chimiques présentent beaucoup de similitudes avec celles du zinc. Il possède une résistance à la corrosion dans diverses atmosphères et plus particulièrement en milieu marin et s'utilise comme moyen de protection contre les neutrons thermiques. A l'état naturel, le cadmium peut

se présenter sous deux degrés d'oxydation (0) et (+2) ; toutefois, on observe rarement le cadmium sous l'état métallique (degré 0)[46], En solution, il se trouve principalement sous la forme de cation, à l'état d'oxydation +II [47]. Les composés solubles du cadmium peuvent être sous formes d'ions simples (Cd^{2+}), sous formes de complexe (chlorures, nitrates, sulfates, bromures ou iodures) ou sous formes de complexe organo-métallique ($\text{Cd}(\text{CN})_4^-$)[46,48]. Le rayon de cet ion et sa configuration électronique ressemblent pour beaucoup à ceux du calcium, le tableau I.6 présente quelques caractéristiques de ce métal.

Tableau I.6: Caractéristiques physico-chimiques du Cadmium[45,49]

Numéro atomique	48
Masse atomique (g.mol^{-1})	112,4
Point de fusion($^{\circ}\text{C}$)	321
Point d'ébullition($^{\circ}\text{C}$)	765
Densité	8,65
Configuration électronique	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$
Valences	+2
Rayons ioniques de Cd^{2+} (Å)	0,974
Isotopes	8
Masse volumique(g./cm^3 à 20°C)	8,69

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux et ne participe pas au métabolisme cellulaire. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus.

I.4.3. Différentes utilisations

Le cadmium est un sous-produit commercial du raffinage du zinc [50], à l'échelle mondiale, le cadmium métallique est utilisé comme: anticorrosif pour le Fer, et comme alliage dans l'industrie de l'automobile(6%),il est également utilisé comme stabilisant pour les plastiques (6 %)et les pigments (18%) .

Il est présent dans les fongicides, certains engrais, la peinture, le caoutchouc, le verre et les céramiques. On retrouve également de petites quantités de cadmium dans les tubes-

images de téléviseurs, les fils de téléphone, les radiateurs d'automobile, les barres de commande et les blindages de réacteurs nucléaires, les huiles moteur et les agents de vulcanisation du caoutchouc [51, 52].

De part ses propriétés intéressantes (bon conducteur de chaleur et d'électricité, caractéristique de dureté, possibilité d'alliages, propriété catalytiques, de malléabilité, etc.), le cadmium est utilisé pour de nombreux usages industriels. Son utilisation a alors modifié sa répartition et ses formes chimiques sous lesquelles il est présent dans notre environnement [53]. Il n'existe pas de minerai de cadmium quantitativement exploitable. Le cadmium est obtenu soit comme sous-produit de la métallurgie du zinc (3 kg de cadmium sont obtenus pour 1 tonne de Zinc), soit par le recyclage des accumulateurs nickel-cadmium. La consommation de cadmium est essentiellement due à la production d'oxydes de cadmium, aux piles et accumulateurs, aux pigments, aux stabilisants et aux traitements de surface et aux composants électroniques [54].

I.4.4. Toxicité du Cadmium

I.4.4.1. Biodisponibilité du cadmium chez l'homme (dans l'organisme)

Le cadmium est notamment présent dans l'eau de boisson, les aliments, la fumée de cigarette. Il présente de fortes capacités à se retrouver dans les fumées et s'accumule après inhalation. La demi-vie biologique chez l'homme est estimée à 20 ans ; les principaux sites d'accumulation et de toxicité sont les reins et le foie. Il a été mesuré une forte relation entre les concentrations de cadmium et de zinc dans le foie, cette affinité ne se retrouvant pas dans les reins. Le cadmium s'accumule dans d'autres organes tels que la rate, le cerveau, les poumons, le muscle, le sang. La toxicité du cadmium est liée à la perturbation du métabolisme du zinc et secondairement d'autres éléments essentiels tels que le calcium, le fer et le cuivre. Le cadmium est aussi considéré comme un agent carcinogène [55].

I.4.4.2. Effets du cadmium sur le métabolisme humain

La haute toxicité du cadmium fut découverte pour la première fois au Japon en 1955 (maladie Itai – Itai). Les consommateurs de riz pollué se mirent à souffrir de déficience immunitaire, d'atteintes rénales, d'apathie et de déformation du squelette [45, 56, 57]. Depuis ce temps, plusieurs études ont été effectuées sur ce métal en découvrant qu'il est un élément mutagène qui peut altérer la structure de l'ADN [58]. Les composés du cadmium sont cancérigènes. L'exposition à courte durée à fortes concentrations de poussières ou de fumées de cadmium est irritante pour les cellules du système respiratoire et provoque un trouble

pulmonaire grave. Par ailleurs, l'exposition aiguë au cadmium par l'ingestion peut provoquer des perturbations gastro-intestinales telles que : crampes, diarrhée et vomissements [45.58].

L'effet chronique du cadmium est dû à son accumulation qui s'effectue principalement dans les reins et le foie. Les reins sont considérés comme l'organe cible du cadmium ingéré ou inhalé. Le cadmium passe dans le sang puis dans le foie où il se fixe sélectivement sur une métallothionéine. L'accumulation du cadmium dans les reins provoque une élévation de l'excrétion urinaire des protéines, du calcium et du phosphore et peut dans des cas graves conduire à un arrêt complet dans les fonctions rénales accompagné d'une intoxication urinaire[45.58]. L'OMS considère que le dysfonctionnement des reins est probable dès que la teneur en Cadmium du cortex rénal est supérieure à 200 mg/kg d'organe frais[45]. Il est à noter que l'homme absorbe quotidiennement de 20 à 30 µg de cadmium environ, 85 % provient de la nourriture et 15 % de l'eau potable. L'absorption du cadmium par l'air ne joue pratiquement aucun rôle s'il n'y a pas localement de sources industrielles[45.59]. Par contre, le tabagisme peut avoir un impact élevé car il peut doubler l'apport journalier en Cadmium[59]. On a remarqué que la présence de zinc et du calcium aurait un rôle protecteur vis à vis du cadmium et la déficience de l'organisme en ces deux éléments constituent une prédisposition à l'intoxication[56].

I.4.5. Impact du cadmium sur l'environnement

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ la moitié de ce Cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche, dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans et le reste du cadmium relâché provient des activités humaines notamment de l'extraction minière et de la production, de l'utilisation et de l'élimination de produits contenant du Cadmium[60].

Le Cadmium est toxique pour les plantes, les animaux et les micro-organismes. Étant donné qu'il s'agit d'un simple élément chimique, le cadmium est persistant, il ne peut pas se décomposer en des substances moins toxiques dans l'environnement.

Le Cadmium est un métal lourd non essentiel, ce qui signifie qu'il n'est pas utilisé par les systèmes biologiques. Dans les écosystèmes aquatiques et terrestres, il a tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, notamment chez les vertébrés, et plus particulièrement dans des organes tels que le rein et le foie ; il s'accumule également chez les invertébrés, dans les algues et les plantes. Les effets sur les oiseaux et les mammifères touchent essentiellement les reins. L'accumulation de cadmium dans l'eau, l'air et le sol est survenue en particulier dans les zones industrielles. Certaines sources de phosphates utilisés

pour les engrais contiennent du cadmium dans des proportions allant jusqu'à 100 mg/kg[61], ce qui peut conduire à une augmentation de sa concentration dans les sols. Aussi Les accumulateurs au nickel-cadmium (NiCd) sont l'un des produits les plus populaires et les plus communs fabriqués à base de cadmium, et le sol peut être contaminé par leur enfouissement. En outre, l'inhalation du cadmium étant dangereuse, des risques potentiels sont à craindre avec les téléphones portables et sans fil : en particulier s'ils sont utilisés peu de temps après chargement car les piles ou batteries rechargeables sont alors chaudes et dégagent souvent, même neuves, des vapeurs toxiques[62].

Le cadmium ne se dégrade pas dans l'environnement, mais des processus physiques et chimiques peuvent modifier sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux. Dans l'atmosphère, les composés du cadmium sont surtout présents sous forme particulaire; ils ont un temps de séjour relativement bref dans la troposphère et ils sont extraits de l'air sous forme de dépôts humides et secs.

Dans les milieux aquatiques, la mobilité et la biodisponibilité du cadmium s'accroissent lorsque le pH, la dureté, la concentration de matières en suspension et la salinité sont faibles.

Dans les sols, le déplacement du cadmium et son accumulation potentielle par les organismes vivants augmentent lorsque le pH et la teneur en matières organiques sont faibles, lorsque les particules sont de grande taille et lorsque la teneur en humidité est élevée.

I.5. Les colorants

Un colorant est une substance capable d'apporter une coloration à un support en s'y fixant. Cette propriété est fondamentalement liée à la structure et à la composition chimique de la substance. En effet un colorant est un corps « chromogène » qui absorbe la lumière dans le visible et qui réfléchit les couleurs complémentaires de celles absorbées. Ce phénomène résulte de l'absorption sélective de l'énergie par certains groupes d'atomes appelés « chromophores ». Plus facile est l'aptitude du groupe chromophore à donner un électron, et plus intense sera la couleur. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore ; ce sont les groupes auxochromes.

Le tableau I.7 représente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [63.64]

Tableau I.7. Principaux groupes chromophores et auxochromes[65]

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

Les colorants peuvent être d'origine :

- Naturelle
 - ✓ Végétale tels que l'indigo et le safran
 - ✓ Animale tels que le pourpre et la cochenille
 - ✓ Minérale tels que les oxydes de fer

Les colorants d'origine naturelle ont été utilisés par l'homme depuis l'aube de l'humanité, en témoignent les multiples peintures rupestres à travers le monde

- Synthétique

Le premier colorant synthétique a été découvert, par hasard, par le chimiste anglais William Henry Perkin (1838-1907) qui l'a fait breveter et qui l'a nommé « mauvéine » ou « pourpre d'aniline ». mais c'est surtout à l'industriel allemand (Badische Anilin and Soda Fabrik : BASF) fondé à Mannheim en 1865 , que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants. Les premiers colorants azoïques ont été découverts en Grande Bretagne 1860. Au fil du temps les colorants azoïques vont supplanter les colorants à base d'aniline, qui ont une faible résistance à la lumière.

I.5.1. Utilisation et application des colorants

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères[66] tels que :

- Résistance à l'abrasion,
- Stabilité photolytique des couleurs
- Résistance à l'oxydation chimique(notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%

- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%
- Produits alimentaires, le bois, et la photographie.

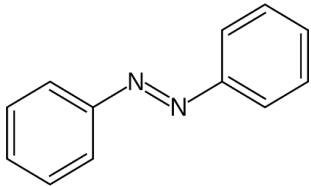
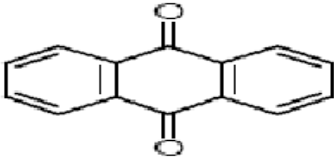
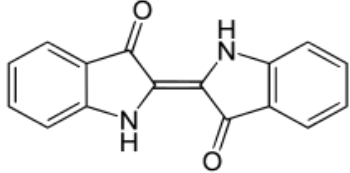
Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [53]: Les industries textile, de matières plastiques (pigments), du bâtiment : peintures (pigments), pharmaceutique (colorants), des cosmétiques, agroalimentaire (colorants alimentaires), et l'imprimerie (encre, papier).

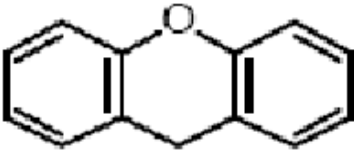
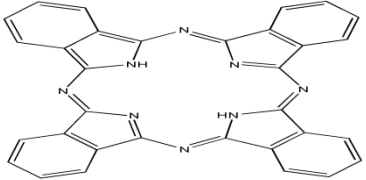
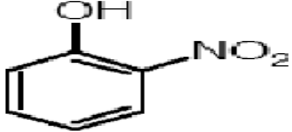
I.5.2. Classification des colorants textiles

Les colorants textiles sont classés soit sur leur structure chimique et en particulier sur la nature du groupe chromophore qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats qui dépend à son tour des groupements auxochromes (classification tinctoriale) [64.67].

I.5.2.1. Classification chimique

Tableau I.8. Classification chimique des colorants : [64,68]

Colorants et structures	Caractérisations et propriétés générales	Utilisations
<p>Azoïques</p> 	<p>Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupement chromophore (-N=N) appelé « azo », reliant deux groupements alkyles généralement benzéniques. Ils sont utilisés pour la coloration en jaune, rouge et en orange. Ces colorants sont les plus répandus avec un taux de production mondiale de 70% des colorants synthétiques et ils sont très résistants à la biodégradation.</p>	<p>Teinture des fibres cellulosiques.</p>
<p>Antraquinoniques</p> 	<p>Ces colorants sont des dérivés de la molécule antraquinone qui existe à l'état naturel dans certaines plantes, les lichens, les champignons et les insectes. Les colorants antraquinoniques sont couramment utilisés et ils sont de couleur bleu, jaune et rouge.</p>	<p>Teinture de textile</p>
<p>Indigoïdes</p> 	<p>Les colorants indigoïdes sont des dérivés de l'indigo (matière bleu violacée) extraite des feuilles et des tiges de l'indigotier. Leur modification avec des groupements sélénés, oxygénés et soufrés provoquent le changement de couleur de l'orange au turquoise.</p>	<p>Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.</p>

<p>Xanthènes</p> 	<p>Les colorants xanthènes sont des dérivés substitués du Xanthène. Les xanthènes courants sont la fluorescéine, les éosines et les rhodamines. Leur couleur varie du jaune à rose rouge-bleuté et ils sont très fluorescents. Ils sont utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression.</p>	<p>- Teinture de textile - fongicide.</p>
<p>Phtalocyanines</p> 	<p>Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé, parce que le plus stable, est la phtalocyanine de cuivre. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments.</p>	<p>- Colorants - pigments</p>
<p>Nitrés et nitrosés</p> 	<p>Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur</p>	<p>Coloration de papier.</p>

I.5.2.2. Classification tinctoriale

Les teinturiers ont besoin de connaître la solubilité des colorants leur affinité pour les fibres et le mécanisme de leur fixation. Le classement qu'ils font des différents colorants se base sur la nature des groupements auxochromes, qui détermine le type de la liaison colorant-substrat, contrairement au classement chimique

Tableau I.9. Caractéristiques et propriétés générales des colorants[69]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<p>acides ou anioniques</p>	<p>Ces colorants sont utilisés pour teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiés (nylon) en milieu légèrement acide. Ils présentent des groupements sulfonates ou carboxylates ce qui les rend solubles dans l'eau. Ces groupements forment des liaisons ioniques avec des groupements amines des substrats. Ils appartiennent aux classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques.</p>
<p>basiques ou cationiques</p>	<p>Les colorants basiques présentent des groupes basiques tels que les amines et les ions hydroxydes. ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ces colorants permettent des nuances très vives et résistantes sur les fibres acryliques grâce aux liaisons entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane.</p>
<p>de cuve</p>	<p>Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous</p>

	sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.
à mordants	Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Réactifs	constituent la classe la plus récente de colorants. Solubles dans l'eau, Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

I.5.3. Toxicité des colorants

La décharge de colorants dans l'hydrosphère peut causer des dommages à l'environnement puisque les colorants donnent à l'eau une couleur indésirable et réduisent la pénétration de lumière du soleil, ainsi certains colorants peuvent être carcinogènes et toxiques[70]. Malheureusement des fractions importantes de colorants réactifs (10-50 %) sont gaspillées durant le processus de teinture [71], sachant que plus de 7.105 tonnes de colorants sont produits annuellement[72]. la raison pour laquelle de nombreux chercheurs dans le domaine de traitement des eaux s'intéressent à l'élimination des colorants réactifs.

V.3.1. Dangers potentiels

➤ Eutrophisation :

C'est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [73].

➤ **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [74].

➤ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10-6g/L[75]. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

1.5.3.2. Dangers à long terme **Persistence**

les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle[76]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

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

➤ **Bioaccumulation**

Elle désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistence) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker[76].

➤ Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [77]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques et leuco-dérivé pour lestriphénylméthanés [78]. Les sous-produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique

I.5.4. Techniques d'élimination des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles, d'après des auteurs [79.80], se divisent en trois types :

I.5.4.1. Méthodes Biologique

Les procédés de traitement biologique consistent à la dégradation des composés organiques des polluants en CO₂ et le méthane par les microorganismes. il en existe deux types :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

I.5.4.2. Méthodes Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption par charbon actif, et par d'autres adsorbants non activés.
- procédés membranaires comme la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration ou l'osmose inverse. Les polluants sont retenus par une membrane semi-perméable.
- Incinération.

I.5.4.3. Méthodes chimiques

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- procédés d'oxydation avancées (POA) : Ces procédés consistent à générer les radicaux hydroxyles (par les procédés chimiques, photochimique, électrochimiques)

utilisés dans la dégradation des composés organiques des colorants en composés minéraux.[81]Exemples : Procédé photo fenton homogène ou hétérogène (UV/Zéolite/H₂O₂), Procédé fenton (H₂O₂/Fe²⁺), Procédé photo catalytique hétérogène (UV/TiO₂), Photochimie assisté (H₂O₂/UV).

- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. Nous avons choisis le Bleu de méthylène et la Rhodamine B pour effectuer nos études. Le choix de ces colorants est dû à leur potentiel d'utilisation, leur critère polluant ainsi que leur danger sur la santé et sur l'environnement.

I.6. La Rhodamine B

La Rhodamine B est un colorant qui se prête parfaitement aux essais et à la caractérisation de biosorbants. Elle a été synthétisée par Maurice Créosole en 1887 et son spectre d'absorbance a été étudié pour la première fois en milieu aqueux par Helmos⁸². La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau [83]. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérogène [84]. Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis.

La Rhodamine B est un composé organique colorant (teinture). Les colorants de rhodamine sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres. La rhodamine B émet vers 610 nm quand elle est utilisée dans un laser à colorants. Son rendement quantique de luminescence est de 0,65 dans l'éthanol basique, 0,49 dans l'éthanol, 1,0 ou 0,68 dans l'éthanol à 94 %. Le rendement de fluorescence est dépendant de la température [85]

Une eau du robinet chlorée décompose la rhodamine B. Les plastiques absorbent la rhodamine B de ses solutions ainsi celles-ci doivent être gardées dans des récipients en verre [86].

I.6.1. Caractéristiques et propriétés

La Rhodamine B (RhB) est un colorant appelé aussi Rhodamine 610 ou Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium, c'est un colorant basique de la classe des xanthènes. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre.

Elle est hautement soluble dans l'eau avec un couleur violette rougeâtre brillante et est largement utilisé à des fins industrielles en tant que colorant dans les industries du textile, du cuir, du jute et de l'alimentation, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines[87].

La solubilité de la rhodamine B dans l'eau est de ~50 g/L. Cependant la solubilité dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume est de ~ 400 g/L. Le tableau I-10 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau I.10 : Propriétés physico-chimiques de la Rhodamine B[88]

Propriétés	Rhodamine B
Dénomination	Rhodamine B
Nomenclature selon IUPAC	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Famille	Colorant basique/cationique
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ Cl N ₂ O ₃
Masse molaire (g/mole)	479,02
CI	45170
Aspect	Poudre rouge à violet
Solubilité dans l'eau à 20°C,(15g/L)	Soluble dans l'eau
Absorbance maximale (nm)	555
pH pour une solution de 10g/L d'eau à 20°C	3 à 4
PKa	3,7
Point de fusion(°C)	210-211°C
Point d'ébullition de la solution(°C)	78°C
Température d'auto-inflammabilité(°C)	425
Masse volumique (g/cm ³)	0,79

La Rhodamine réagit avec les acides carboxyliques, les amines, les éthers, les pyridines,...Elle produit le monoxyde de carbone en cas de combustion.Elle réagit vivement avec:les Métaux alcalins, les alcalino terreux, l'Anhydride acétique, Peroxydes, Phosphore oxydes, Comburant puissant, Acide nitrique, Nitrate et Perchlorate.

I.6.2. Application de la Rhodamine B

Elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport.

Les colorants Rhodamine sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence.

La rhodamine B est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O. Le complexe auramine-rhodamine peut colorer les bacilles acido-alcool-résistants (BAAR), notamment Mycobactérie. La Rhodamine est utilisée pour :

- * La fixation des ions des métaux lourds dans les solutions
- * La détermination des volumes, des débits et des directions d'écoulement en tant que colorant traceur.
- * Dans les industries agroalimentaires en tant que colorants additifs. On la trouve dans les friandises, pistaches salées, des graines de pastèques, les gâteaux de riz, les saucisses, etc.
- * Dans le cosmétique et la fabrication des rouges à lèvres[89].

I.6.3. Toxicité de la Rhodamine B

La rhodamine présente une toxicité aiguë lorsqu'elle est consommée par voie orale et voie péritonéale. Mais on ne peut pas ignorer sa bioaccumulation dans l'organisme ce qui provoque les problèmes lors de l'utilisation à long terme. Il peut y avoir des complications aussi à l'utilisation à court terme lorsque la quantité administrée est importante. Une étude faite par des chercheurs sur les rats[89] a montré que la dose létale DL50 de la Rhodamine B est de 2.5g/kg par voie intra-péritonéale et 2g/kg par voie orale. Elle est non seulement suspectée d'être cancérogène mais aussi cause plusieurs effets indésirables tels que :

- Irritation sur la peau, les yeux (Risque de lésions oculaires graves), et la voie respiratoire
- Vertige, douleurs abdominales, nausée, vomissements, difficultés respiratoires, narcose

La Rhodamine est dangereuse pour l'environnement. Nocive pour les organismes aquatiques entraînant des effets néfastes à long terme.

I.6.4. Les moyens de décoloration de la Rhodamine B

Plusieurs expériences ont été faites pour étudier la décoloration et la dégradation de la rhodamine B dont voici quelques méthodes utilisées :

- L'adsorption en utilisant les différents adsorbants issus des plantes comme moringaolifera, grenade, etc, les charbons actifs de types divers, diatomite naturel, charbon actif à base de mangues, la moelle de bananier, l'utilisation des zéolithes et des argiles[90].

- Dégradation photo catalytique par les nanoparticules de TiO₂ : le dioxyde de titane a été dispersé dans la solution de Rhodamine B et excité par les rayons UV à une longueur d'onde inférieure à 385nm. La dégradation complète a été vérifiée après 40 minutes[91].
- Photo dégradation par micro-onde/UV/H₂O₂ en présence des rayons UV, le peroxyde d'hydrogène génère les radicaux hydroxyles (R-OH) (agent oxydant) qui réagissent avec les molécules de rhodamine B en produisant le CO₂, H₂O et les sels minéraux. Ce qui permet sa décoloration[92].
- Photo dégradation par UV/CaO et UV/NiO-CaO : le CaO a été dispersé dans la solution de Rhodamine B et excité par les rayons UV à une longueur d'onde de 365nm. La dégradation complète est observée après 120 minutes. avec le NiO-CaO, la dégradation est faite seulement à 60% après 120 minutes [93].

I.7. Le Bleu de Méthylène

C'est un dérivé de phénothiazine[94], et est un colorant cationique [95], il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [96], le plus courant c'est le trihydraté [97]. Il est couramment utilisé commemodèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [98]. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène ;Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène C₁₆H₁₈N₃SO₂, violet de méthylène C₁₄H₁₂N₂SO, rouge de méthylène C₁₆H₁₈N₄S, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène C₁₆H₁₈N₃SOH [99].

I.7.1. Caractéristiques et propriétés

Tableau I.11 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriétés	Bleu de methylene
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9
Nomenclature selon IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique/cationique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire (g/mole)	319,86
CI	52015
Aspect	Poudre verte foncée
Solubilité dans l'eau (35,5g/L)à 20°C	Soluble dans l'eau
Absorbance maximale (nm)	665
Valeur de pH	5,9

PKa	3,8
Point de fusion(°C)	180-190
Masse volumique (g/cm ³)	1,4

I.7.2. Principaux domaines d'application

Le Bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines telsque: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Parmi les usages du Bleu de méthylène, on peut citer :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- Un antiseptique[100], un antirhumatismal [97];
- Utilisé pour lacoloration du coton, bois, soie et papier [101;102]
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [103]
- Un photo-sensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes [94]
- Utilisé pour letraitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [104]
- Utilisé pour lateinture de la soie et de la laine (0,3 à 2% environ), des fibres cellulosiques
- Utilisé pour lescuirs et peaux (remontage des nuances)
- Utilisé pour lacoloration du papier dans la masse, au trempé (papier crépon), par pulvérisation
- Utilisé pour lesteintes à l'alcool
- Utilisé pour la coloration de produits chimiques : acide sulfurique (jusqu'à 20 g/l), acide acétique (pur ou dilué), acide phosphorique, acide formique...
- Utilisé pour les marquages de produits chimiques cationiques ou non ioniques (10 à 100 g/m³)
- Utilisé comme réactif de laboratoire et d'analyse médicale
- Utilisé pour laColoration fugace de poudres destinées à la cuisson (le colorant disparaît à la chaleur)
- Utilisé dans produits phytosanitaires
- Aquariophilie : traitement de la maladie des points blancs des poissons (ichtyol), à raison de 0,5 à 2 mg/L d'eau maximum

I.7.3. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [105], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [104]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [106] et les eaux [101]. L'exposition aigue à ce produit causera:

✚ Exposition externe :

Irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [101.107];

✚ Par l'inhalation :

Respiration rapide ou difficile [101] et augmentation de la fréquence cardiaque [102]

✚ Par l'ingestion :

Irritation de l'appareil gastro-intestinal [107], nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [101.102.108].

I.8. Normes et réglementation

Selon les Normes Algériennes de rejet d'effluents, Les eaux usées collectées, dans les réseaux urbains ou les eaux usées directement émises par les industries, ne doivent être rejetées dans un milieu récepteur naturel (rivière, lac, littoral marin, ou terrain d'épandage) que lorsqu'elles correspondent à des normes fixées par voie réglementaire. Le Décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993, du Journal Officiel de la République Algérienne réglementant les rejets d'effluents liquides, article 2, définit un rejet comme tout déversement, écoulement, jets, dépôts directs ou indirects d'effluents liquides dans le milieu naturel et fixe, en son annexe, les valeurs limites de ce rejet. Ces mêmes valeurs viennent d'être renforcées par un nouveau texte réglementaire ; le Décret Exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 Avril 2006, section 1, article 3. Les valeurs limites maximales de rejet d'effluents fixées par ces deux décrets sont regroupées dans le tableau ci-dessous. [109].

Tableau.12 : Les valeurs limites des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur

Paramètres	Valeurs limites	Paramètres	Valeurs limites
Température	30 °C	Cuivre total	0,5 mg/ L
Ph	6,5 à 8,5	Zinc total	3,0 mg/ L
MES	35 mg/ L	Huiles et Graisses	20 mg/L
DBO5	35 mg /L	Hydrocarbures totaux	10 mg /L
DCO	120 mg/ L	Indice Phénols	0,3 mg/ L
Azote Kjeldahl	30 mg/ L	Fluor et composés	15 mg/ L
Phosphates	02 mg/ L	Étain total	02 mg/ L
Phosphore total	10 mg/L	Composés organiques chlorés	5,0 mg/ L
Cyanures	0,1 mg /L	Chrome total	0,5 mg/ L
Aluminium	03 mg/ L	Chrome III +	3,0 mg/ L
Cadmium	0,2 mg/ L	Chrome VI +	0,1 mg/ L
Fer	03 mg /L	Solvants organiques	20 mg/ L
Manganèse	1,0mg /L	Chlore actif	1,0 mg /L
Mercure total	0,01 mg/L	PCB	0,001 mg/ L
Nickel total	0,5 mg/ L	Détergents	2 mg/ L
Plomb total	0,5 mg/ L	Tensioactifsanioniques	10 mg/ L

Références bibliographiques

- [1] N. Nordine, *Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat en sciences, université de Sidi Bel Abbès*
- [2] F.Z. Choumane, *Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, thèse de doctorat en sciences, université de Tlemcen*
- [3] Rockström et coll. 2009 *Frontières planétaires : Explorer l'espace opérationnel sûr pour l'humanité. Ecol. Soc., 14, non. 2, 32*
- [4] Champoux, André et Toutant, Claude (1988) : *Éléments d'hydrologie, Les Éditions Le Griffon d'argile, Sainte-Foy, xvi + 262 p.*
- [5] *Source de pollution, institut français de l'environnement 2006-2007*
- [6] M.L. Berrowet J.C. Burridge. *Uptake, distribution, and effects of metal compounds on plants. In Metals and their Compounds in the Environment, 1997, Vol.2, Ed. E. Merian, VCH Weinheim, p. 399-410.*
- [7] H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments, Third revised edition, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim and Verlag Helvetica Chimica Acta AG, Zurich, (2003) 165–364.*
- [8] O. Kebiche, « Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couverte de Ain.Djasser. » *Thèse de Magistère, Université Mentouri Constantine, 1996.*
- [9] N. Gherbi, *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels'. Thèse du doctorat en sciences en génie des procédés. Université de Constantine 2008.*
- [10] F. Edeline. *Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau, N° 565. 5ème éd., CEDEDOC, (1993).*
- [11] G. Chapman, *Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, In Toxic Materials in the Aquatic Environment, Oregon State University, WRI, Corvallis, 1978.*
- [12] B. Meroufel, *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, Thèse du doctorat en sciences du Bois et des Fibres. Université de Lorraine 2015.*
- [13] H. Crist, J.R. Martin, D. Carr, J.R. Watson, H.J. Clarke. *Interaction of metals and protons with algae. 4. Ion exchange vs adsorption models and reassessment of scatchard plots, ion-exchange rates and equilibria compared with calcium alginate. J Environ Sci Technol, 28 (1994) 1859-1866.*
- [14] B. Volesky, *Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. J Hydrometallurgy, 59 (2001) 203-216.*

- [15] G.M.Gadd, *Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate*, *J Sci Total Environ*, 258 (2000) 119-27.
- [16] J.P. Chen and, S. Yiacami, *Biosorption of metal ions from aqueous solutions*, *J SciTechnol*, 32 (1997) 51-69.
- [17] M. G. Miquel. *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques*, (2001) France.
- [18] F. Belaib, *thèse de Doctorat*, (2006). *Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels*. Université Mentouri de Constantine.
- [19] A. B. Mckenzie. *Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtishombrophic peats. The Science of the total environment.*, 1997, Vol. 203, p. 115-127.
- [20] J.M. Brignon, L. Malherbe et S. Soleille. *Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau – Fiches de données technico-économiques. Rapport final*, INERIS DRC-MECO-2004-59520, (2005).
- [21] A. Viala. *Elément de toxicologie*. Editeur TEC & DOC. (1998).
- [22] N.Gherbi, *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*. Thèse du doctorat en sciences en génie des procédés. Université de Constantine 2008.
- [23] V. Laperche, M.C. Dictor, B. Clozel-Leloup et P. Baranger. *Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. Rapport final*, BRGM/RP-52881-FR, (2004).
- [24] M.Cecchi, (2008), *thèse de Doctorat. Devenir du plomb dans le système sol-plante*. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [25] I. Bodek. *Environmental Inorganic Chemistry : Properties, Processes and Estimation Methods*. Edited by ItamarBodek ... [et al.], Pergamon Press New York (1988).
- [26] D.A. Gidlow. *Book Reviews: IPCS., Environmental health criteria 165. Inorganic lead* World Health Organisation, Geneva. (1995).
- [27] D. Baize et M. Tercé. *Les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales*, éditions INRA, (2002) Paris.
- [28] JO. Nriagu. *The biogeochemistry of lead in the environment*. Ed., Elsevier/North-Holland Biomedical Press, (1978).
- [29] G. Sposito. *The chemistry of soils*.Oxford University Press, (2008), New York.

- [30] C.N. Hewitt et M.B. Rashed. *Organic lead compounds in vehicles. Exhaust. Apple. organomet. Chem.*, 1988, Vol. 2, p. 25-100.
- [31] J.C. Baillar, H. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson. *Comprehensive inorganic chemistry. Pergamon Press ed.*, (1973) Oxford.
- [32] P. Pascal. *Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome VIII, 3^e fascicule, Masson et Cie, éd.*, (1963) Paris.
- [33] R. Goyer. "Lead," in *Patty's toxicology. E. Bingham, B. Cohrssen, and C. H. Powell, Eds.*, New York, NY, USA, 5th edition, (2001).
- [34] A. Pichard. *Plomb et ses dérivés, Fiche de Données Toxicologiques et Environnementales des Substances Chimiques, Institut national de l'environnement industriel et des risques*, (2002).
- [35] L. Happiette, thèse de Doctorat, (2010). *Le saturnisme d'hier et d'aujourd'hui. Université VII Denis Diderot*.
- [36] C. Bismuth, F. Baud, F. Conso, S. Dally, J. Fréjaville, R. Garnier, et al. *Toxicologie clinique, 5e édition. Paris : Flammarion*, (2000).
- [37] M. Romeo, M. Gnassia-Barelli, E. Nicolas, « Concentrations en plomb du plancton de la Mer Ligure » (*Méditerranée Nord-Occidentale*), *Inserm U216, CNRS LA 353 Chemosphere*, 14 (9), 1423-1431, 1985.
- [38] D. Baize, « Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française ». *In Un point sur les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales. Editions INRA Paris*, 2002.
- [39] D. W. Fassett, *Cadmium, biological effects and occurrence in the environment. Envir and ind. Toxicol. Maine*; (1975) pp425-435.
- [40] Hiatt, V. Huff, J.E. « *The environmental minerals yearbook* » direction des ressources minérales, énergie, mines et ressources 1986, Canada, Ottawa
- [41] D. C. Adriano, *Trace elements in terrestrial environments, Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals. 2nd ed. Springer-Verlag*, (2001) Berlin; New York, 866 p.
- [42] A. Martin Garin, O. Simon, *Cadmium 109 et environnement, fiche radionucléide. Direction de l'environnement et de l'intervention, service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. (2004) IRSN*.
- [44] G.F. Nordberg, *Health hazards of environmental Cadmium pollution Ambio* 1974.3.55
- [45] C. JUSTE, *Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaire des stations d'épuration urbaines, Guides et Cahiers techniques*, (1995) INRA, France.
- [46] L.C.P.E : *Loi canadienne sur la protection de l'environnement, Le cadmium et ses composés, Rapport d'évaluation*, (1994) Ottawa, Canada

- [47] A. Tricot (1999). /H FDGPLXP. Encyclopaedia Universalis, France
Van Cappellen P, Charlet L, Stumm W, Wersin P (1993) A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *HRFKLP &RVPRFKLP \$F, 57 : 3505-3518.
- [48] M.Dore, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, (1989) Ed Lavoisier, Paris.
- [49] M. Ditria, *Tableau périodique des éléments*, Faculté technologique de chimie, Split (2002)
- [50] J. MacLachy, *Metals Data from Base Metal Smelters and Refineries*, Environnement Canada, Direction des programmes industriels, (1992) Ottawa.
- [51] F. Collin, *Pollution localisée des sols et sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés*, (2000) éd. Tech et Doc, Paris
- [52] J.M. Haghenoer, D. Furon *Toxicologie et hygiène industrielle, les dérivés minéraux. Tome 1, 1^{ère} partie*, (1981) Tech et Doc, Paris.
- [53] F. Le Goff, V. Bonnomet, *Devenir et comportement des métaux dans l'eau: biodisponibilité et modèles BLM. Rapport Technique-2004. INERIS. Paris. 85 p.*
- [54] Brignon J.M. et Malherbe L., 2005. *Cadmium et ses dérivés. INERIS – Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Verneuil en Halatte, 25 p.*
- [55] M.P. Waalkes, *Cadmium carcinogenesis in review*, *QRUJ %LRFKHP*, (2000). 79: 241-244
- [56] J. Rodier, *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. (1984). 7^{ème} édition, Ed. Dunod, Paris
- [57] G. Miquel, *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Paris, (2001). n° 261.*
- [58] M. Robert, *Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement*. Ed. Masson, (1996). Paris.
- [59] C. Bliefert, R. Perrand, *Chimie de l'environnement. Air, Eau, Sols, Déchets*, (2001) Ed. De Boeck.S.a, Paris.
- [60] w.w.w.lenntech.com/francais/metaux_lourds.htm, « cadmium, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement (1998 - 2008)
- [61] N.A. Trueman, « *The phosphate, volcanic and carbonate rocks of Christmas Island (Indian Ocean)* », *J Geol Soc Aust.*, vol. 12, 1965, p. 261–286
- [62] M.D. Taylor, « *Accumulation of Cadmium derived from fertilisers in New Zealand soils* », *Science of Total Environment*, vol. 208, 1997, p. 123–126
- [63] L. Zhenwang, L. Zhenluc, L. jranjan .|| *The dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism, 15th world conference on non-destructive testing (2000) 15-21.*

- [64] E. Z. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques*. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004)
- [65] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, *Chemosphere* 55 (2004)35-43
- [66] E.Z. Guivarch « *Traitement des polluant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques* », thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [67] J.J. Donzé, *Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur*, K 350, (2008).
- [68] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Mutagenic Activity of Rhodamine Dyes and Their Impurities as Detected by Mutation Induction in Salmonella and DNA Damage in Chinese Hamster Ovary Cells*. *Cancer Res.*39(1979). 4412-4417.
- [69] M. Lemonnier, M. Viguier, «*Les textiles et leur entretien*». Editions Jacques Lanore, Paris 7e (2002), 104-105.
- [70] Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, M.A. Khraisheh, Ahmad M.N., Allen S.J. *Effect of surface area, micropores, secondary micropores and mesopores volumes of activated carbons on reactive dyes adsorption from solution*. *Separation and Purification Technology*, (2004). 39, 97– 111.
- [71] B. Al-Duri, K. Khader, G. McKay *Prediction of binary compound isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces*. *Biotechnol Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (1992). 53, 345–352.
- [72] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. *BioresourTechnology*, (2001). 77, 247–255.
- [73] E. Errais *Réactivité de surface d'argile naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. Thèse de doctorat. (2011). Université de Strasbourg.
- [74] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, (1994). U.S.A.,
- [75] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *The biotechnology approach to colour removal from textile effluent*. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, (1998). 114, 38-41.
- [76] P. Cooper, *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, (1995). Oxford: Aden Press.
- [77] R. Ganesh, *Fate of azo dye in sludges*. Th :Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992). 193.
- [78] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, *Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green* *Mutation research*, (2002). 506/507, 55-63.

- [79] K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 156 (2003) 273-282.
- [80] J.S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, Appl. Catal. B: Environ. 946 (2001) 1-11.
- [81] K. Masoud B, *traitement des eaux usées colorées*, Berlin: Editions universitaires européennes, 2011
- [82] M. Sandeep et K. Sagoo, « *Intrinsic Properties of Rhodamine B and Fluorescein Gasphase Ions Studied using Laser-Induced Fluorescence and Photo dissociation in a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer*, » thèse de master de département de chimie, Université de Toronto, 2011.
- [83] J. Rochat, P. Demenge, J.C. Rerat, *Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B*, *Toxicological European Research* 1 (1978) 23-26.
- [84] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, *Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments*, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 956-964.
- [85] R. Gilbin, *Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité (2001). Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). L'Université de Genève.*
- [86] R.A. Goyer and M.A. Lehlmen, *Toxicology of trace elements*. Edition John Willey and Sons(1977).
- [87] S.D. Richardson, C.S. Wilson, K.A. Rusch, *Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system*, *Ground Water* 42 (2004) 678-688.
- [88] «Fiche des données de sécurité selon le règlement no2015/830/UE,» *Rhodamine B, solution aérosol pour la CCM*, 2006.
- [89] E. A. Abdellah, R. F. Fouzia et O. Bouchra, «*Evaluation de la toxicité aigue du colorant (Rhodamine B)utilisé dans la fabrication des saucisses traditionnelles dans la ville de Meknès au Maroc*,» *research gate*, vol. 3, 2011.
- [90] B. Damiyine, A. Guenbour et R. Boussem, «*Rhodamine B adsorption on natural and modified moroccan clay with cetyltrimethylammonium bromide: kinetics, equilibrium and thermodynamics*,» *journal of materials and environmental sciences*, vol. 8, n° 13, pp. 860-871, 2017.
- [91] T. Kornprobst et J. Plank, «*photodegradation of Rhodamine B using titane nanoparticles(TiO₂)*,» *international journal of photoenergy*, 2012.
- [92] F. Carlo et al, « *Photodegradation of Rhodamine B using microwave/ UV/H₂O₂*,» *International journal of photoenergy*, article ID854857, 2013.
- [93] K. Tobias et P. Johann, « *Photodegradation of rhodamine B in presence of CaO and NiO-CaO catalysts*,» *International journal of photoenergy*, article ID 398230 , 2012.

- [94] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: *Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. SpectrochimicaActa Part A* 64 (2006) 693–697.
- [95] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: *Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224.
- [96] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, *The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082. [97]- R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme* (2006)
- [98] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: *Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [99] T. M. Wilson: *On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. American Journal of Physiology* 19 (1907) 647-670.
- [100] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: *Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57– 71.
- [101] Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad: *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [102] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: *Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [103] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: *Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. Journal of Quantum Information Science* 1 (2011) 69-72.
- [104] P. Barriot, V. Danel : *Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A. 2ème édition* (1999)
- [105] J.J. Lefrère; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext* (2000)
- [106] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: *Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246- 1252.
- [107] L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: *Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.
- [108] M.S.U. Rahman, J.I. Han: *biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2012) sous presse.
- [109] *Journal Officiel, Valeurs fixées par le Décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993. Journal Officiel de la République Algérienne* (2006).

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the chapter title.

CHAPITRE II

**VALORISATION DES DÉCHETS ET
ÉTUDE CARACTÉRISTIQUE DU
PISTACHIER LENTISQUE**

II.1. Introduction

Le développement de l'activité industrielle (industries métallurgiques et chimiques) et de l'activité agricole (pesticides, engrais...) depuis le siècle dernier a entraîné des apports parfois intensifs de ces éléments qui deviennent des polluants pour l'environnement. Même à faibles concentrations, ils peuvent constituer un sérieux problème de santé publique du fait de leur toxicité et de leur caractère bio-accumulatif. Afin de résoudre le problème de pollution dans le système écologique, il est important d'apporter des solutions pragmatiques à la question. Les techniques actuelles utilisées pour l'élimination des contaminants des eaux usées sont relativement coûteuses, impliquant soit un équipement complexe et coûteux ou des coûts élevés de fonctionnement avec des problèmes d'élimination ultimes [1,2].

Compte tenu de ces raisons, le développement d'un processus d'assainissement plus rentable en utilisant le système biologique pour l'élimination des contaminants des eaux usées est nécessaire. La biosorption ou bioremédiation se compose d'un groupe d'applications qui impliquent la détoxification de substances dangereuses au lieu de les transférer d'un milieu à l'autre au moyen de microorganismes et des plantes. Ce procédé est caractérisé comme étant moins perturbateur et peut être souvent réalisée sur place, ce qui élimine la nécessité de transporter les matières toxiques, à des sites de traitement [2].

II.2. Définition de déchets

Les déchets sont de la matière abandonnée, considérée comme inutilisable et sans valeur, voire à valeur négative, par une société, dans un contexte donné et à une période bien déterminée de sa marche évolutive. Or, la matière étant elle-même source de matière, celle constitutive des déchets, composée de molécules complexes et organisées, représente-t-elle a priori une ressource potentiellement valorisable.

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. En ce qui a trait à l'adsorption de polluants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que..... Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des déchets agricoles comme supports d'adsorption (forme

naturelle / charbon actif). Les produits agricoles sont disponibles en grandes quantités dans le monde, en conséquence des quantités énormes de ces produits sont rejetées.

II.3. Types de déchets

Les déchets, toutes catégories confondues, peuvent être regroupés en 2 grandes fractions : les déchets inorganiques (non combustibles) et les déchets organiques (combustibles).

Les déchets inorganiques regroupent les catégories de matière comme le verre, la poterie, les matériaux métalliques, les cailloux et les particules fines comme le sable, ce sont les déchets inertes qui ne subissent aucun traitement en cas de stockage. En effet, ces déchets ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune réaction chimique risquant de nuire à l'environnement tandis que la fraction organique correspond aux déchets alimentaires, les papiers de toutes sortes, les cartons, tout type de matières plastiques, les textiles, le caoutchouc, le cuir, le bois et les déchets de jardins et espaces verts[3].

Les déchets organiques, représentent l'ensemble des résidus ou sous-produits générés par l'agriculture, les industries agroalimentaires ou les collectivités tels que : les déchets vert, fougères sèches, déchets alimentaires..... Ils sont composés de matière organique non synthétique caractérisée par la présence d'atomes de carbone issus d'organismes vivants, végétaux ou animaux[4].

Les déchets d'origine agricole constituent une composante majeure des déchets organiques.

En effet, ces déchets sont caractérisés par une décomposition relativement rapide sous les climats intertropicaux et sont, par conséquent, source d'émission d'odeurs désagréables, de pollution atmosphérique, de pollution des eaux souterraine et de surface et de prolifération d'insectes vecteurs de maladies.

Les déchets organiques sont constitués principalement de molécules d'origine naturelle, assimilables à de la biomasse et susceptibles de s'insérer dans les cycles biogéochimiques de la matière [5].

II.4. Traitement des déchets organiques

En effet, le processus de traitement des déchets s'entend par des opérations unitaires ou successives de broyage, compactage, digestion anaérobie, extraction de

l'eau, compostage, incinération, etc., permettant la réduction, la transformation, la réutilisation, la mise en décharge, le stockage et l'élimination de déchets solides, liquides et gazeux [6].

Les traitements biologiques aérobie et anaérobie, par leurs nombreux avantages, constituent des options particulièrement intéressantes pour les déchets organiques. Ils permettent, entre autres :

- la stabilisation de ces déchets pour réduire les pollutions ou nuisances associées à leur évolution biologique ;
- la réduction des gisements par diminution de la masse de déchets ;
- la valorisation énergétique par récupération de méthane (CH₄) en traitement anaérobie ; la production d'un compost valorisable comme amendement organique des sols agricoles en traitement aérobie [5].

Différents procédés de transformations chimiques et biologiques sont généralement utilisés et peuvent être regroupés en 3 grandes catégories, en fonction des pratiques d'élimination ou de mise en valeur et de la nature des produits valorisés :

a) Le stockage et l'élimination des déchets organiques dans des sites de décharge, constituent l'une des pratiques les plus fréquemment rencontrées dans les zones urbaines. Toutes les autres pratiques (combustion, méthanisation, production de matière fertilisante, alimentation animale, etc.) sont représentées à des niveaux plus ou moins importants sur ces sites.

b) L'élimination, la transformation ou la valorisation de la matière considérée comme déchets par enfouissement, épandage, compostage ou alimentation animale sont des pratiques très courantes en milieu rural et en particulier dans les zones d'exploitation agricole.

c) La valorisation énergétique des déchets par combustion (voie directe) ou par digestion anaérobie (voie différée), est pratiquée par les ménages les petites et moyennes unités artisanales et agroindustrielles et par les ménages en particuliers dans les régions rurales et périurbaines.

II.5. Stockage et élimination

La mise en décharge est le processus par lequel les déchets solides sont stockés ou éliminés dans un espace physique utilisé à cette fin, appelé décharge. Ce

processus consiste normalement en un suivi des flux de déchets entrants, le dépôt et le compactage de ces déchets, l'installation de systèmes de contrôle et de suivi environnemental du site [3].

La mise en décharge est la voie privilégiée d'élimination des déchets. Cette pratique, qui concerne près de 90% des déchets urbains de toutes catégories, est justifiée, sinon préférée aux traitements par combustion, compostage ou méthanisation, comme solution de facilité, en raison de contraintes technologiques et financières [7]. Toutefois, cette option de gestion par stockage ultime est également associée à des impacts négatifs pour l'environnement et des risques pour la santé publique, en raison d'activités multiples qui se pratiquent au niveau du site de décharge et des produits qui sont rejetés dans le milieu ambiant.

II.6. Effet sur l'environnement et la santé de l'homme

Les effets des déchets solides sur l'environnement sont divers. Selon leur composition, leur classification, le mode de traitement et le lieu de déchargement, les déchets solides posent des risques environnementaux, engendrant notamment d'importants déséquilibres écologiques, la contamination de l'eau à travers les lixiviats et la pollution atmosphérique liée aux fumées dégagées.

- **La Pollution de l'air**

Elle est due généralement à la décomposition des matières organiques présentes dans les déchets solides entassés dans les décharges. Lors de l'incinération de ces déchets des particules très toxiques et cancérigènes sont émises comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les gaz toxiques... Ces derniers sont très néfastes pour le système respiratoire de l'être humain et provoque beaucoup de maladies comme la rhinite, la conjonctivite et l'asthme[8].

- **La pollution de l'eau**

Elle est la conséquence directe de deux faits ; Le rejet des déchets ménagers dans les cours d'eau naturels et le déchargement des déchets solides dans des décharges qui se situent près des cours d'eau. leur décomposition vont libérer des lixiviats qui, mélangés à l'eau, produisent un carbone organique². Ces lixiviats, chargés de particules toxiques, atteignent les nappes phréatiques et les polluent.

- **La Pollution des sols**

La pollution des sols est due à plusieurs facteurs, parmi eux La dispersion par les vents des déchets solides et Les toxines qui se dégagent lors de la combustion des déchets organiques et qui sont susceptibles de polluer les sols les rendant non agricoles.

La pollution de l'eau, l'air et des sols ci-dessus évoqués ont une conséquence directe sur la santé de l'homme. Les gaz dégagés par les décharges, issu des plastiques, résines, fibres synthétiques, caoutchouc, lubrifiants, teintures et détergents ou qu'on retrouve dans certain diluants pour peinture, vernis à ongle, laques, adhésifs et caoutchoucs ; provoquent plusieurs formes de cancer (vessie, poumon, estomac, sang) et porte atteinte au foie, aux reins et au système nerveux central [9].

Il y a également d'autres maladies ayant pour origine les déchets solides. C'est le cas notamment des maladies hydriques généralement dues à la pollution des eaux par les déchets humains, animaux ou chimiques.

Les déchets peuvent aussi constituer un foyer favorable à la prolifération des différentes vermines, insecte, mulots et animaux errants, qui peuvent devenir porteurs de maladies et d'épidémies, comme la rage transmise par les chiens, le typhus, le kyste hydatique..., la typhoïde et la peste transmises par les rats ainsi que le choléra et les dermatoses transmises par les mouches et les cafards[10].

II.7. Valorisation des déchets

De nombreux substrats ligno-cellulosiques, d'origines variées, ont servi de précurseurs pour la production du charbon actifs tels que : les coques de noix de coco, les coques d'amandes, de noisettes de noix, les noyaux d'abricot, les noyaux de pêches ainsi que les noyaux d'olives et de dattes.

Les aires phoenicicoles génèrent des quantités importantes de déchets ce qui peut constituer une source significative de déchets agricoles. De tels sous-produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère alors important de valoriser de tels déchets [11].

Par valorisation, on entend toute transformation de résidus ou de sous-produits industriels alimentaires en vue de les réintroduire sur le marché à titre de nouveaux ingrédients ou comme nouveaux produits. L'agence de l'Environnement et de la

Maîtrise de l'Energie (ADEME) définit la valorisation comme "le ré-emploi, le recyclage ou toute autre action visant à obtenir, à partir de déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie". Chaque procédé de valorisation permet de réaliser des économies de matières premières et contribue de façon directe au respect et à la sauvegarde de l'environnement.

La valorisation des déchets, lorsqu'elle est possible, permet d'en retirer des produits utiles ou de l'énergie. Les méthodes de valorisation tendent à être considérées comme des processus industriels, soumises à des normes de plus en plus rigoureuses qui, dès lors qu'elles seront respectées, devraient contribuer à dépassionner le débat social autour de la question des déchets. C'est pour ces raisons la notion de déchet est remplacé par le terme de coproduit.

L'exploitation des coproduits agricoles en vue d'une valorisation a bénéficié au cours de ces dernières années d'un regain d'intérêt pour des raisons économiques aussi bien qu'environnementales. L'importance de ces coproduits agricoles réside dans leur abondance, leur faible coût ainsi que dans le fait qu'ils représentent une source organique naturelle disponible partout sur la planète. Cependant, aujourd'hui, l'industrie mondiale utilise moins de 10% de la biomasse végétale produite et des quantités énormes des résidus d'agriculture sont brûlées chaque année, ce qui cause un problème environnemental sérieux

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver des moyens techniques pour réduire et valoriser ces déchets. Dans le domaine de la foresterie et l'agriculture, les résidus ligno-cellulosiques générés ont trouvé des applications diverses dont la production de matériaux biosorbants[12]. Ces derniers sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz etc...

En Algérie, le pistachier Lentisque occupe une superficie évaluée à des milliers d'hectares. Les sous-produits sont disponibles avec un tonnage très appréciable justifiant leur valorisation par des procédés biotechnologiques leur ajoutant ainsi une valeur ajoutée.

Dans ce chapitre nous étudions les caractéristiques d'un déchet végétal solide : les feuilles du pistachier Lentisque qui serviront de support biosobant dans la suite de notre étude.

II.8. Pistachier Lentisque

Le Pistachier lentisque est un nanophanérophyte de 1 à 3 mètre, c'est une espèce sauvage, thermophile, largement distribuée dans les écosystèmes extrêmes de la région méditerranéenne, où il contribue à constituer les forêts, broussailles, et des maquis, on le trouve à l'état naturel dans toute l'Algérie (le nord algérien)[13].

Le Pistachier lentisque ou *Pistacia lentiscus* (figure II.1) est un arbre à mastic, nommé par les anglophones : « Mastic tree » ou « Lentisc » car sa sève est utilisée pour la réalisation d'une gomme à odeur prononcée.

Le nom Pistachier vient du grec « pistakê », Le nom lentisque vient du latin « lentus » (visqueux) son origine est le pourtour méditerranéen, Afrique du nord et îles Canaries, corse incluse, le long du littoral sur une bande assez étroite dans les stations chaudes en garrigue et dans le maquis de climat méditerranéen sur tous types de sol. On le cultive pour sa résine, que l'on récolte, après incision de l'écorce, en été et en automne.

Les feuilles et les jeunes pousses sont utilisées en médecine pour leurs propriétés astringentes mais sa principale utilité vient de l'extraction de sa résine aromatique. Ils existent plusieurs espèces de Pistachier à savoir :

Le *Pistacia lentiscus* (Lentisque pistachier) dont on extrait une résine et qui présente un feuillage persistant, *Pistacia terebinthus* arbre au feuillage caduc dont on extrait l'huile de térébenthine et enfin *Pistacia vera* (Pistachier vrai) arbuste au feuillage caduc dont on consomme les graines grillées (les pistaches).

II.3. Classification du pistachier lentisque

II.3.1. Position systématique

La famille Anacardiaceae a été proposée pour la première fois par Lindley en 1830.

Tableau II.1 : Place du taxon dans la classification [14,15]

Rang	Nom Scientifique
Règne	Plante
Embranchement	Spermatophytes (Angiospermae)
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones Vraies Supérieures
Sous-classe	Rosidae
Ordre	Sapindales
Famille	Anacardiaceae
Espèce	<i>Pistacia lentiscus</i>

II.3.2. Nomenclature

Le pistachier lentisque se dénomme en dialect local dans notre région (ouest d'Algérie) : Eddrou, Derw, tro ou tro (الضرو) ; et le fruit se dénomme Tidekt.

Cette espèce possède plusieurs noms vernaculaires selon les pays [16,17] :

Tableau II.2 : Noms vernaculaires de Pistachier lentisque.

Pays	Noms
Angleterre	Chios, mastic tree
Allemagne	Mastixbaum
France	Arbre au mastic, Lentisque
Espagne	Lentisco
Afrique du nord	Derou, Sareys., Darw
Est Algérien	Gadhoun
Kabylie	Amadagh, Tidekst
Italie	Lentischio, sondrio

II.3.3. Description botanique

Le Pistachier lentisque est un arbuste à croissance lente qui supporte les tailles régulières, Son nom botanique est *Pistacia lentiscus*, il est dioïque thermophile à l'écorce lisse et grise, à odeur résineuse forte, plante de la famille des anacardiacees (anacardiaceae) [18], à feuillage persistant de couleur vert-gris à vert foncé ;La floraison a lieu de mars à mai puis en automne, il se couvre de fleurs rougeâtres en

grappes et elle donne des fruits ronds rouges qui noircissent en mûrissant. L'arbre est de hauteur de 1 à 3 m, largeur jusqu'à 2 mètres, Il peut s'utiliser en massif en haie basse ou en topiaire comme le buis.

Cet arbuste méditerranéen apprécie une exposition au soleil ou mi-ombre. Il résiste bien au vent et aux embruns en bord de mer. Il s'accommode de tout type de sol bien drainé, y compris les sols secs et pauvres.

Il est particulièrement représentatif des milieux les plus chauds du climat méditerranéen que l'on retrouve en association avec l'oléastre (olivier sauvage), la salsepareille et le myrte dans un groupement végétal nommé "l'Oléolentisque", mais également dans les boisements clairs à Pin d'Alep ou d'autres formations de garrigues basses. En Algérie, on le retrouve sur tout type de sol, des zones subhumides et semi-arides, plus précisément dans le bassin de la Soummam en association avec le pin d'Alep, le chêne vert et le chêne liège.

Selon More et White (2005) cette espèce est caractérisée par [19] :

- Branches : tortueuses et pressées, forment une masse serrée à canaux résinifères schizogènes,
- Feuilles : persistantes, composées, possédant un nombre pair de folioles (4 à 10) d'un vert Sombre, elliptiques, obtuse, luisantes en dessus, glabres, coriaces et dont le pétiole est bordé d'une aile verte.
- Fleurs : actinomorphes, hétérochlamydées, unisexuées d'environ 3 mm de large se présentent sous forme de grappes, généralement hypogynes, et très aromatiques, forment des racèmes de petite taille à l'aisselle des feuilles, apocarpes ou syncarpes. Les fleurs femelles sont vert jaunâtre et les fleurs males sont rouge foncé [20]. (Gaussen et al, 1982).
- Fruit : est généralement une drupe souvent à mésocarpe résineux, une baie globuleuse de 2 à 3 mm, monosperme, remplie par nucléole de la même forme, d'abord rouge, il devient brunâtre à sa maturité en automne
- Mastic : L'incision du tronc de cet arbuste fait écouler un suc résineux nommé mastic qui, une fois distillé, fournit une essence employée en parfumerie. La Figure.II.1 représente le Pistachier lentisque avec ses feuilles, fleurs, Fruits et Résine



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure II.1.: Pistachier Lentisque, a) feuilles, b) fleurs, c)fruits, d) résine

II.3.4. Origine géographique

Pistacia lentiscus est un arbrisseau que l'on trouve couramment en sites arides d'Asie et région méditerranéenne de l'Europe et d'Afrique (figure.4), jusqu'aux Canaries [21]. *Pistacia lentiscus* pousse à l'état sauvage dans la garrigue et sur les sols en friche. On le retrouve sur tout type de sol, dans l'Algérie subhumide et semi-aride[22], plus précisément dans le bassin du Soummam en association avec le pin d'Alep, le chêne vert et le chêne liège[23].

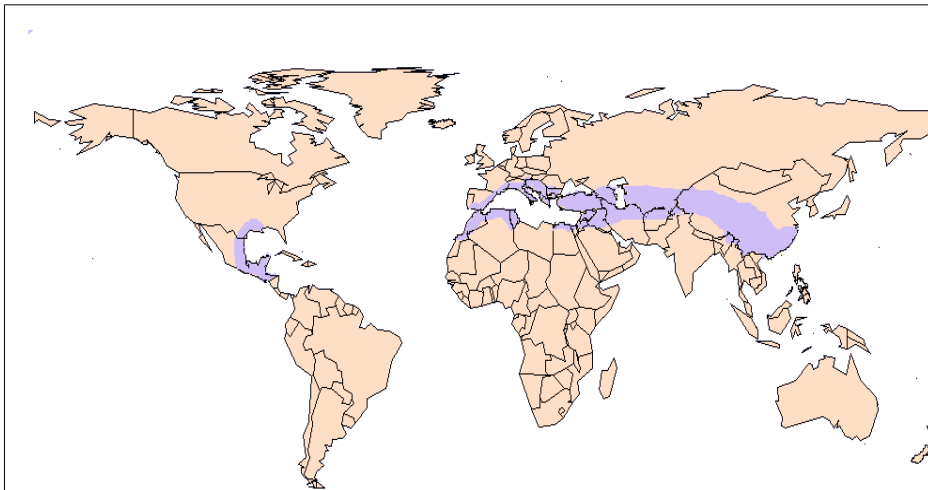


Figure II.2. : Aire de répartition du genre *Pistacia*[24]

II.4. Utilisation et effets thérapeutiques

Très présent en Algérie, le pistachier lentisque constitue un remède précieux depuis l'antiquité .C'est un arbre aux usages multiples : s'il est essentiellement exploité pour la résine qu'il secrète dans ses tiges, on se sert également de ses feuilles, de son bois et de ses fruits pour des usages alimentaires, domestiques ou médicaux. Quant aux racines, elles seraient capables d'émettre, lorsqu'elles sont vieilles, une certaine luminescence [25].

Son huile essentielle , de couleur jaune, d'odeur intense et herbacée, est connue pour ses vertus thérapeutiques en ce qui concerne les problèmes lymphatiques et circulatoires. Elle est utilisée pour les indications principales suivantes : varices et jambes lourdes, congestions et stases veineuses. En effet, cette huile essentielle est reconnue comme décongestionnante des systèmes veineux et lymphatique. Elle est utilisée aussi contre la bronchite, l'asthme, la sinusite, l'eczéma (psoriasis et lichen plan) et les brûlures.

Les feuilles quant à elles sont utilisées pour préparer des tisanes agissant contre les problèmes de l'appareil digestif (ulcère, colopathie, parasites). Elles sont réputées posséder un pouvoir antiparasitaire (contre les puces, et les teignes)[25] .

La résine obtenue du Pistacia lentiscus est connue par son effet analgésique, antibactérien, antifongique, antioxydant, antiathérogénique, expectorant, stimulant, diurétique et spasmolytique [26,27], elle a été traditionnellement considérée comme un agent anticancéreux, en particulier contre les tumeurs du sein, du foie, de l'estomac, de la rate, et de l'utérus [28].

Par conséquent, cliniquement, le mastic est souvent cité comme un remède efficace contre certaines maladies telles que l'asthme, diarrhée, infections bactériennes, ulcères gastroduodénaux et comme un agent antiseptique du système respiratoire

La résine contient des alphas et des bêtamasticorésines, une huile essentielle, des tanins, de la masticine et de l'acide masticique. Ainsi elle est utilisée comme vernis, ciment dentaire, et gomme à mastiquer pour fortifier les gencives et rafraichir l'haleine. Cette gomme est aussi employée en pâtisserie, en confiserie, et pour la fabrication de liqueurs comme la mastika et de cosmétiques.

La résine de lentisque était utilisée en Egypte pour embaumer les morts. Elle est peu employée aujourd'hui, mais elle serait efficace contre les affections bronchiques et la toux et comme anti diarrhéique.

La décoction des racines séchées est efficace contre l'inflammation intestinale et d'estomac ainsi que dans le traitement de l'ulcère [29].

Les fruits peuvent être consommés crus mais on les emploie plutôt sous forme de préparations alimentaires. Dans les pays arabes ; ils servent à confectionner une confiserie appelée masticha ainsi qu'une liqueur connue sous le nom de mastiche.

Elles produisent une encre indélébile lorsqu'elles sont cuites avec de l'alun [25]. Les baies sont essentiellement utilisées pour extraire une huile de couleur verte.

II.5 Description des différentes techniques de caractérisation

II.5.1. Caractérisation texturale

II.5.1.1. Indice d'iode

L'indice d'iode est très important pour la caractérisation des adsorbants, il renseigne sur la surface disponible pour les substances qui ont des diamètres de pores moins de 10 Å (micropores), car la molécule d'iode ayant une surface 4,4 Å². Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752) [30]. L'adsorption des corps dissous est utilisée pour la détermination de la capacité d'adsorption de surface.

Des adsorbants ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire,

II.5.1.2. Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme d'adsorbant lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg L⁻¹ [31]. L'indice du bleu de méthylène indique sur la mésoporosité des adsorbants généralement pour les substances de taille ≤ 119 Å² [32].

II.5.1.3. Détermination de la surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m² /g. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [33].

II.5.1.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Cependant, elle nous fournit des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Les premiers appareils commerciaux ont été opérationnels vers le milieu des années 60. Leur utilisation englobe la majorité des sciences telles que la biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...etc.

Le principe du microscope repose sur le fait que Lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés ; ces derniers serviront à construire l'image de la surface grâce aux détecteurs. L'impact du faisceau avec l'échantillon entraîne aussi d'autres types d'émission comme l'émission de rayons X et l'émission d'électrons Auger. Ces émissions permettent une analyse élémentaire qualitative de l'échantillon. L'ensemble des interactions est représenté sur la figure II.3

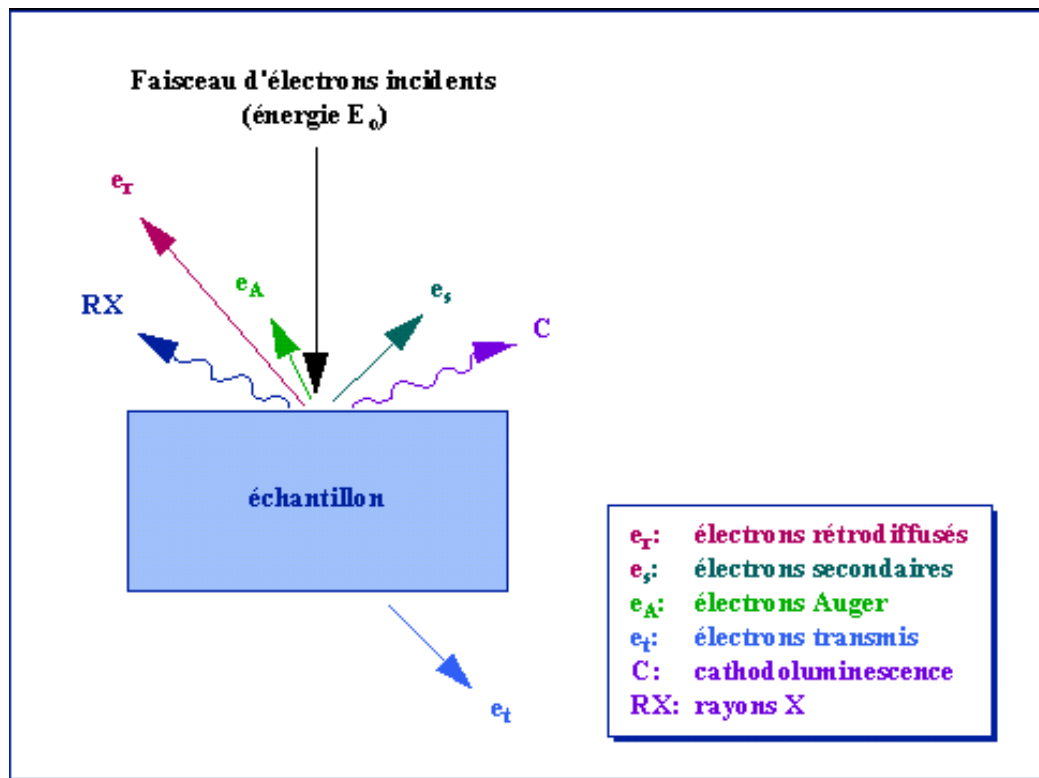


Figure II.3. Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon en MEB.

II.5.2. Caractérisation chimique

II.5.2.1. Analyse IRTF

Parmi les techniques de caractérisation qui donnent une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager leur optimisation en vue d'applications. La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage. Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [34]. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend:

- Du type d'atomes de la liaison.
- Du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) [35].

Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [36].

II.5.2.2. Méthode de Boehm

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un adsorbant peuvent être réalisées par la méthode de Boehm [37]. Cette dernière est basée sur un dosage acidimétrique. Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface de l'adsorbant sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente.

Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [38]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (pKa = 6,37) qui est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques,; carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25) pour les

groupes carboxyliques et les lactones; hydroxyde de sodium, NaOH (pKa = 15,74) les groupes phénoliques en plus de deux derniers; et enfin éthoxyde de sodium, NaOC₂H₅ (pKa = 20,58) est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de pKa < 20,58 acide extrêmement faible) (figure II.4).

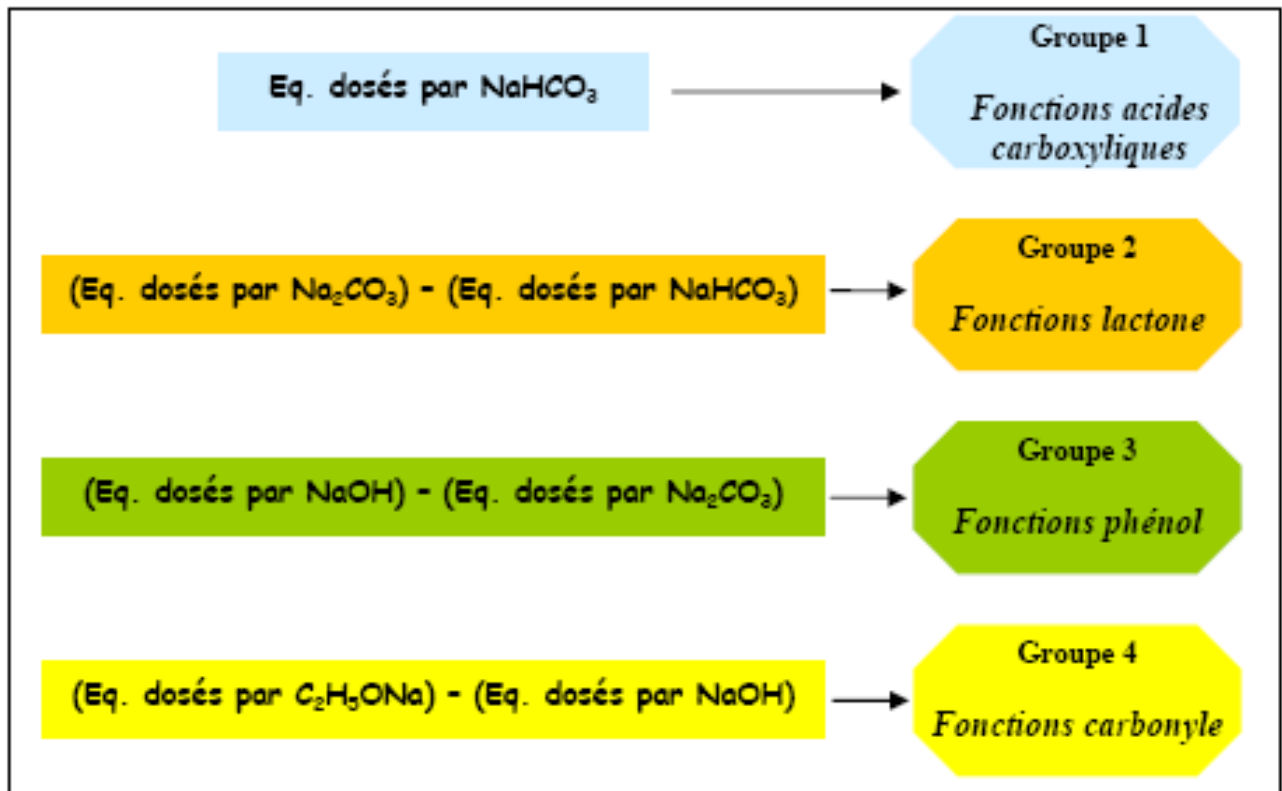


Figure II.4. Classification de Boehm [39].

Références Bibliographiques

- [1] P. Tsooumbaris, H. Tsoukali-Papadopoulou, *Heavy metals in common foodstuff: quantitative analysis Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (1994). (53) 61-66.
- [2] S. Bossrez, J. Remacle, J. Goyette. *Adsorption of nickel by Enterococcus hirae cell walls. Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* (1997) (70): 45-50
- [3] G. Tchobanoglous, F. Burton, H. Stensel. *Waste-water Engineering: treatment and reuse _Fourth edition. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 2003, 1819 p.*
- [4] M. Chauvin, *La réglementation française sur la valorisation agricole des déchets organiques. Organisation et points principaux. ADEME Bretagne, 2004, 12 p.*
- [5] R. Bayard, R. Gourdon, L. T. *Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables et compostables. Rapport final. Villeurbanne: Association RECORD, 2001, 151 p.*
- [6] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets _ 2ème édition. De Boeck. 2008, 478 p.*
- [7] P. Thonart, S. I. Diabaté, S. Hilgsmann, M. Lardinois *Guide pratique sur la gestion des déchets ménagers et des sites d'enfouissements technique dans les pays de Sud. Collection Points de repère. OIF I. E. Québec: 121.*
- [8] A. Kirat, *La prolifération des déchets solides municipaux et leurs impacts sur le paysage, mémoire de magister en architecture, Université de Batna, 2015*
- [9] http://www.sololiya.fr/tout_sur_l_eau/eau_et_sante/l_eau_source_de_vie/eau_et_maladies/3_les_différents_types_de_maladies_liées_a_l_eau
- [10] N. Louai, *Evaluation Energétique des déchets solides en Algérie, une solution climatique et un nouveau vecteur énergétique, 2009*
- [11] B. Meroufel, *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, Thèse du doctorat en sciences du Bois et des Fibres. Université de Lorraine 2015.*
- [12] Hazourli S, Ziati M, Hazourli A Et Cherifi M. *Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif exemple des noyaux de dattes. Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007) 187 – 192..*
- [13] P. Quezel et S. Santa, *Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales. Paris C.N.R.S., 2 volumes. (1962-1993) 1170p.*

- [14] J.L. Guignard., F.Dupont, *Botanique : Systématique moléculaire*, 13eme édition. Paris : Masson(2004)..
- [15] S.K. Pell, *Molecular systematics of the cashew family (Anacardiaceae)*. Thèse de Doctorat. St Andrews Presbyterian College, (2004). p. 207.
- [16] A. R. Torkelson, *The Cross Name Index to Medicinal Plants*, CRC Press, (1996). p 1160
- [17] J.Feidemann, *World Spices Plants: Economic Usage, Botany, Taxonomy* Springer Verlag, Berlin. Heidelberg, European Union, (2005). p 196
- [18] H. Coste. -*Flore descriptive et illustrée de la France de la Corse et des contrées limitrophes. Second Tirage, Paris -1937-Librairie des Sciences et des Arts.*
- [19] D. More & J. White, -*Encyclopédie des Arbres plus de 1800 Espèces et Variétés du Monde*, Flammarion, (2005). 18-24.
- [20] H. Gaussen, J.F. Leroy & P. Ozenda, , *Précis de Botanique. 2 – Les Végétaux Supérieurs*, Ed. Masson, 2ème édition, 1982.pp.579.
- [21] J. Bellakhdar, - *Le Maghreb à travers ses plantes: plantes, productions végétales et traditions au Maghreb*. 2003. Eds. Le fenec.
- [22] S.N. Saadoun, -*Types stomatiques du genre Pistacia: Pistacia atlantica Desf.ssp. Atlantica et Pistacia lentiscus L.*2002. p369.
- [23] S. Belhadj, -*Les pistacheraies algériennes: Etat actuel et dégradation*, Centre Universitaire de Djelfa, 2000.Algérie, p 108.
- [24] F.Z. Belfadel *Huile de fruits de Pistacia lentiscus L., caractéristiques physicochimiques et effet biologiques (effet cicatrisant chez le rat)*. Magister en chimie organique, (2009). Université Mentouri, Constantine, 144p
- [25] D. Rivera-Nuñez et C. Obón de Castro, *La guia de incafo de las plantas utiles y venenosas de la peninsula Iberica y baleares (excluidas medicinales)*. Incafo éd. (1991). Madrid. 1257
- [26] G.V.Z. Dedoussis, , A.C. Kaliora, S.Psa rras, , A.Chiou, , Mylona, , N.G Papadopoulos,, N.K.Andrikopoulos, , *Antiatherogenic effe A.ct of Pistacia lentiscus via GSH restoration and down regulation of CD36 mRNA expression*. *Atherosclerosis* 174, (2004). 293-303.
- [27] A.J.N. Prichard, -*The use of essential oils to treat snoring*. *Phytotherapy Research* 18: (2004).696-699.
- [28] A.N Assimopoulou,, V.P Papageorgiou, *GC-MS analysis of penta- and tetracyclic triterpenes from resins of Pistacia species. Part II. Pistacia terebinthus var. Chia*. *Biomedical Chromatography*. 19: (2005). 586–605

- [29] S.Oueldmouhoub, *gestion multi-usage et conservation du patrimoine forestier : cas des subéraies du parc national d'elKala (Algerie) 2005, 78,P 127*
- [30] ASTM, *Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, ASTM Annual Book, 4 (1999) 4607–46948, Section 15.*
- [31] *Center Engineering Solutions, Onsite wastewater treatment survey and Assessment, Water Resources Research, Inc. University of Hawaii-Manoa 2008.*
- [32] M. Goyal, S. Singh and C. Roop Bansal, *Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. J Carbon Science, 5 (2004) 170-179.*
- [33] *Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K 1969.*
- [34] *Sophie Gendrault Derveaux. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat ès science en biochimie(2004).*
- [35] *S. Arris, thèse de Doctorat, Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. (2008). Université de Constantine.*
- [36] *A.J. Dean. Analytical chemistry handbook. New York : McGraw-Hill, (1995), p. 6-2- 6- 49.*
- [37] *Boehm H. P., Diehl E., Heck W., Sappok R., Surface oxides on carbon, Angew Chemistry, 669, (1964).*
- [38] *K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani and S. Pattabhi, Utilization of various agricultural wastes foractivated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. J Bioresource Technology, 87 (1) (2003) 129–132.*
- [39] *H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok. Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons. J Angew Chem, 3 (1966) 669.*



CHAPITRE III
LA BIOSORPTION

III.1. Historique de la biosorption

Bien que la capacité des micro-organismes vivants d'éliminer des métaux en milieu aqueux ait été étudiée dès les 18^{ème} et 19^{ème} siècles, c'est seulement au cours des trois dernières décennies que les microorganismes vivants ou non vivants ont été utilisés comme sorbants pour l'élimination et la récupération des matériaux à partir de solutions aqueuses [1]. Cette technique est utilisée pour la première fois pour l'élimination et la récupération des matériaux mais actuellement, plusieurs études ont été pu mettre en évidence l'efficacité de la biosorption pour l'élimination des différents polluants organiques (colorants textiles, composés phénoliques, etc.).

III.2. Définition

La biosorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir différents polluants [2]. La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour une épuration efficace des effluents Industriels à un cout économiquement acceptable.

De nombreuses études ont montré le potentiel de ces matériaux très disponibles dans la nature, dans l'élimination de polluants organiques et inorganiques contenus dans les effluents liquides. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol, est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [3] .

Dans le but de la dépollution des effluents chargés en polluants, l'adsorption est devenue le procédé le plus attractif pour l'équilibre de séparation et est une méthode efficace est moins onéreuse pour des applications dans la décontamination de l'eau. Elle s'est avérée mieux que d'autres techniques de traitement des eaux, comme la précipitation chimique, la filtration sur membrane, l'électrolyse, etc. [4], pour sa flexibilité, simplicité de conception et facilité de mise en œuvre [5,6].

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide. Elle implique dans tous les cas l'existence

d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface [7].

- **Avantage de la sorption et la biosorption**

La technologie de séparation par biosorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

La sorption désigne tout processus ayant lieu à l'interface solide-liquide et conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation du soluté.

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par différents mécanismes. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des espèces polluantes. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces en utilisant des matériaux naturels comme sorbants. Le terme « bio » consiste donc en l'utilisation de matériaux d'origine biologique; ces matériaux peuvent être utilisés soit à l'état natif ou après un traitement chimique, physique ou thermique [8]

III.3. Principe de la biosorption

Le concept de biosorption de composés (ou éléments) chimiques est apparu à la fin des années 80; il repose sur les propriétés de fixation des polluants organiques ou inorganiques présents en solution par des biomasses non vivantes. Il ne faut pas confondre cette propriété avec la bioaccumulation qui se produit lorsqu'un organisme vivant, une plante par exemple, pousse sur un sol pollué et finit par absorber des composés chimiques présents dans ce sol. Les mécanismes mis en œuvre sont totalement différents. Dans le premier cas, il s'agit de phénomènes passifs alors que dans le second il s'agit d'une complexation du polluant par une molécule organique qui est ensuite stockée dans des vacuoles, compartiments cellulaires isolés de la plante ou alors métabolisé au sein de l'organisme vivant [9].

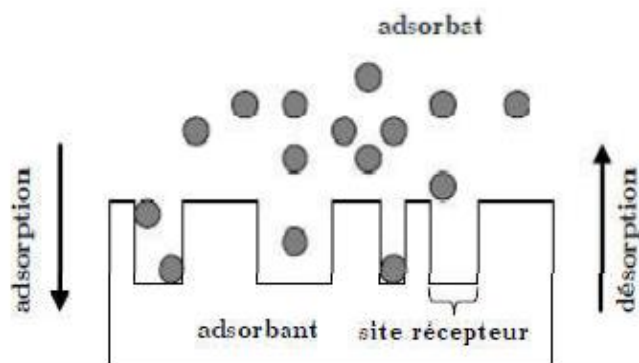


Figure III.1 : Représentation schématique de l'adsorption

III.4. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules organiques ou inorganiques a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure III.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté passe par les étapes suivantes [10] :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant,
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains),
3. La diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule de l'adsorbant: transfert intra granulaire de la matière d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s)
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs ; elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

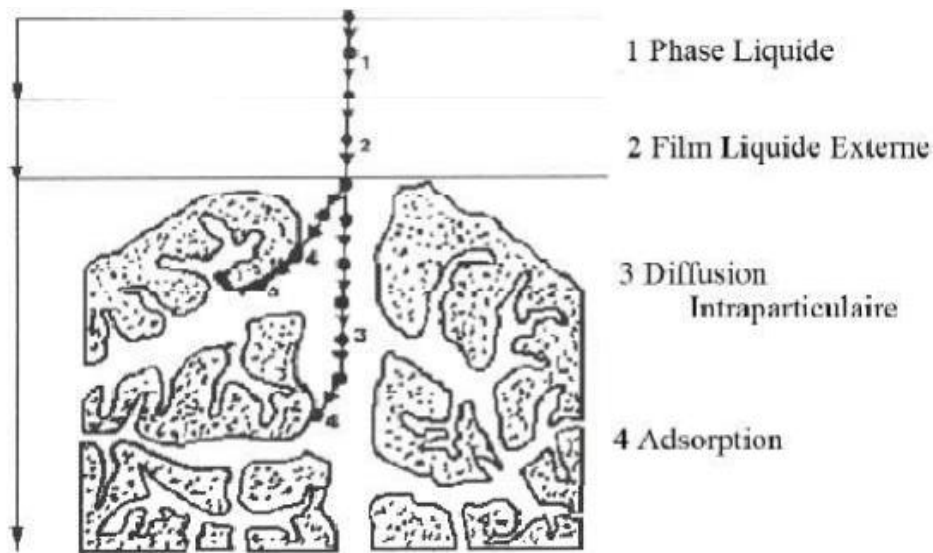


Figure III.2 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [10]

III.5. Mécanisme de la biosorption

La nature exacte des différentes interactions intervenant dans le procédé de biosorption est très peu connue [11]. Une grande variété de mécanismes chimiques et physiques peut être impliquée comme l'adsorption, la précipitation, la complexation et le phénomène d'échange d'ions. La récupération d'un polluant en solution aqueuse par ce procédé a fait l'objet d'un grand nombre de publications. Les biosorbants utilisés présentent des compositions chimiques diverses, qui dépendent principalement de leur origine mais aussi de leur mode de préparation. Les groupes aminés ($-NH_2$), carboxyliques ($-COOH$), phosphates ($-PO_4^{-3}$) et sulfates ($-SO_4^{-2}$) constituent les principaux groupes fonctionnels qui vont intervenir au niveau de la fixation des polluants organiques ou métalliques [12,13]

L'affinité et la spécificité des agents biosorbants vis-à-vis des polluants vont dépendre des propriétés chimiques des sites actifs. Les processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide permettant la fixation des polluants, sont présentés sur la Figure III.3.

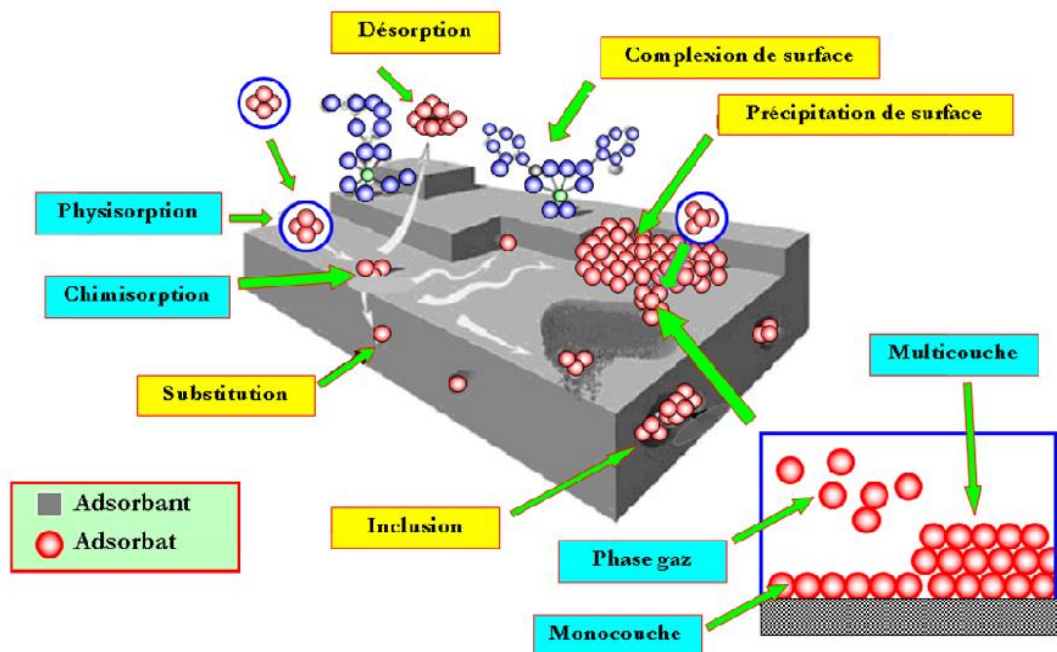


Figure III.3. Différents mécanismes de biosorption [14]

III.5.1. L'adsorption

C'est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques.

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 permettent de distinguer deux types d'adsorption selon les mécanismes mis en jeu. Le Tableau III.1 représente la différence entre la physisorption et la chimisorption [15, 16].

➤ Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas les énergies d'interactions sont élevées (de > 40 kJ) et il y a création de liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant [17,18] Pour ce mode d'adsorption les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide [19]. La chimisorption est généralement un phénomène irréversible.

➤ L'adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [15, 16, 20, 21]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface du support peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produits adsorbés [15]. La physisorption est rencontrée généralement à basse température puisqu'elle est faiblement énergétique.

Tableau III.1 : Différence entre les deux types d'adsorption

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	< 6 kcal/mol	> 10 kcal/mol
Température du processus	Favorisée par un abaissement de température	Favorisée par un accroissement de température
Désorption	Facile	Difficile
Chaleur d'adsorption	< 10 kcal/mol	> 10 kcal/mol

III .5.2. Désorption

On appelle désorption le phénomène inverse de l'adsorption, par lequel les molécules ou des atomes adsorbés se détachent du substrat.

III.5.3. Précipitation

C'est le passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans les pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les polluants précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures.

III.5.4. Complexation

On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^- , CO_3^{-2}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

III.5.5. Echange d'ions

Le phénomène d'échange ionique au sens large correspond au remplacement d'un ion fixé sur le solide par un autre en solution.

III.6. Facteurs influençant l'adsorption

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

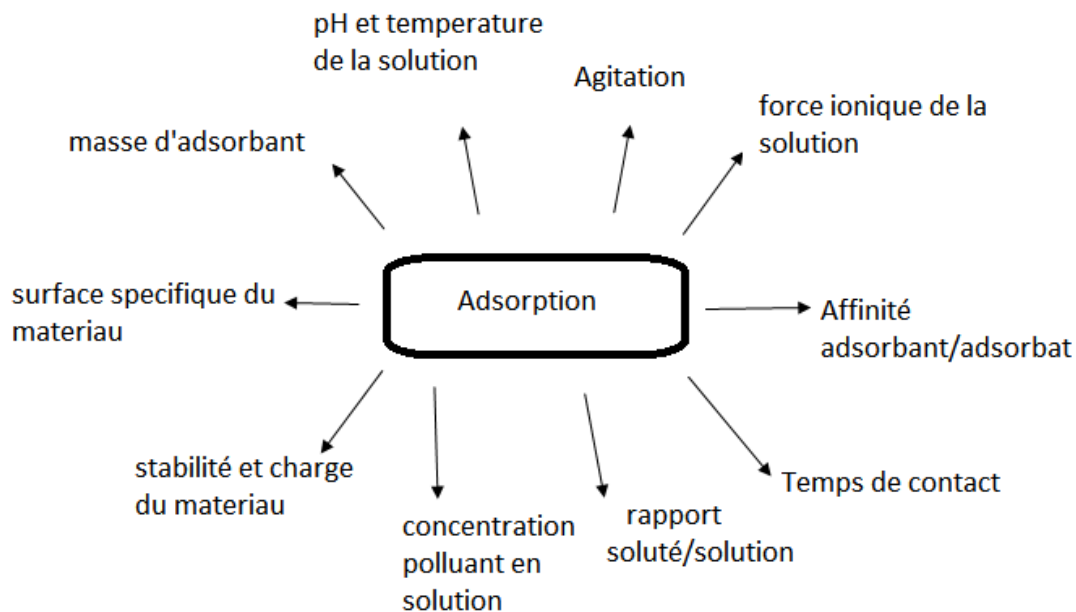


Figure III.4. Les facteurs influençant l'adsorption

III.6.1. Caractéristiques de l'adsorbé

a. Taille des molécules

La taille de la molécule adsorbée doit être plus petite que le diamètre du pore d'adsorbant pour que l'adsorbé puisse se diffuser rapidement dans les pores et atteindre le site d'adsorption jusqu'à la saturation. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores de s'adsorber aisément que pour des molécules organiques plus volumineuses.

b. Solubilité

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue d'après la règle de Lundenius [22]: "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique considérée.

c. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume etc.), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools,

aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire.

d. Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées à la surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir cette orientation qui permet de déterminer le site d'adsorption exact.

III.6.2. Caractéristiques de l'adsorbant

a- La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant [23]. L'adsorption n'est pas souvent proportionnelle à la surface spécifique du solide mais dépend aussi de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer. L'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'adsorbat. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale [24].

b- L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat.

c- les groupements fonctionnels de surface et le pH_{pcz} (pH de point de charge nulle) jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption.

III.6.3. Paramètres physiques

a. Température

L'adsorption physique se déroule généralement à basse température et en remarque pas de modification significative dans l'intervalle [5-20 °C]. [25] L'étendue de la chimisorption augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à une certaine limite et ensuite elle commence à diminuer.

b. pH

Le pH a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption du fait qu'il peut influencer la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [26].

III.7. Modélisation des équilibres de biosorption

Jusqu'à ce jour, il n'y a aucune équation mathématique théorique ou semi-empirique pour modéliser des données expérimentales relatives aux équilibres de biosorption. Ce phénomène représenté en partie par un transfert de matière d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide est souvent décrit par les isothermes d'adsorption. Ces dernières permettent de rendre compte des relations d'équilibre existant entre le soluté à sorber et le sorbant.

III.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

La forme des isothermes d'adsorption peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant. Selon Gilles, ces isothermes peuvent être classées en quatre types [27]: type C, type L, type H et type S qui sont représentées sur la Figure III.4. Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

➤ **Isotherme de type S**

L'isotherme de type S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbant-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbant. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés [28].

➤ **Isotherme de type L**

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente; la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes. Mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme L à partir de données expérimentales [29].

➤ **Isotherme de type H**

L'isotherme de type H décrit une interaction forte entre adsorbant et adsorbant et peut être un cas extrême du type L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible.

➤ Isotherme de type C

L'isotherme de type C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution (K_d) ou coefficient de partage (K_p) [17, 29].

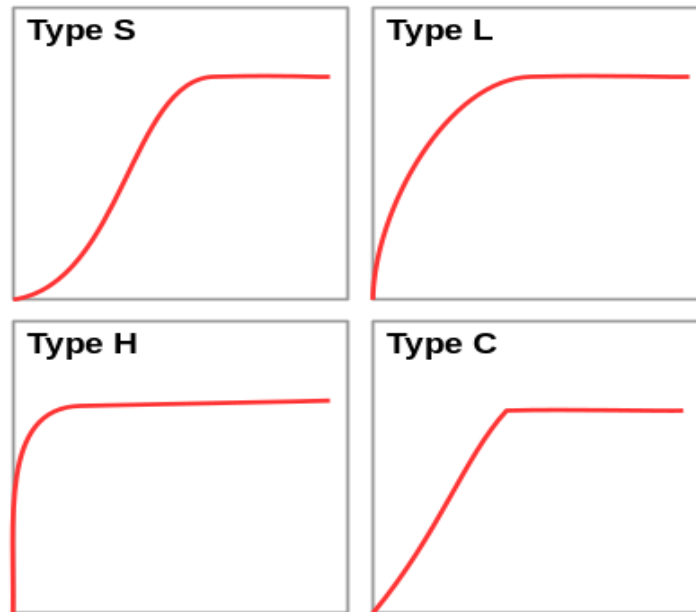


Figure III. 5: Classification des isothermes d'après Gilles [18, 30]

III.7.2. Modèles des isothermes

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich et Dubinin- Radushkevich (D-R). Ces différents modèles, utilisés pour décrire les résultats expérimentaux de la présente étude, sont détaillés ci-après.

❖ Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir établi en 1918 [31] est basé sur les hypothèses suivantes: - La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, - L'existence de sites définis d'adsorption, - La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption), - L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir s'écrit sous la forme suivante:

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (\text{III-1})$$

La linéarisation de cette équation donnera:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K b} + \frac{C_{eq}}{b} \quad (\text{III-2})$$

- C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L.
- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.
- K : Constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption
- b : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

Le tracé de C_{eq}/q_e en fonction de C_{eq} donne une droite d'ordonnée à l'origine égale à $(1/Kb)$ et de pente égale à $(1/b)$

Le tracé linéaire de C_{eq}/q_e en fonction de C_e permet de obtenir à la fois la capacité d'adsorption maximale correspondant à la couverture monocouche complète b (mg/g) et la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption K (L/mg)[32, 33]. La constante K dépend de la température, c'est une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

❖ Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est semi empirique [34]. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbat, avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction de l'énergie d'adsorption [34]. Dans ce cas, on suppose que les sites de liaison plus forts sont occupés d'abord et que la force de liaison diminue avec un degré croissant d'occupation du site. On peut mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. La forme non linéaire de l'isotherme de Freundlich est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (\text{III - 3})$$

Et la forme linéaire est :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (\text{III - 4})$$

Avec :

C_{eq} : Concentration à l'équilibre de la substance adsorbée en mg/L

K_f : Constante d'équilibre d'adsorption de Freundlich mg/g

n : Intensité d'adsorption

K_f et n sont des constantes expérimentales positives et dépendent de la température, la nature de l'adsorbant et l'adsorbat. La valeur de n est généralement supérieure à l'unité et le rapport $1/n$ est comprise entre 0 et 1. C'est une indication si l'adsorption est favorable ou non.

Le tracé de $\log(q_e)$ en fonction de $\log C_{eq}$ donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\log K_f$.

❖ Isotherme de Temkin

L'utilisation du modèle de Temkin permet de préciser les conditions thermodynamiques liées au processus d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées sur une surface non uniforme. Cet effet peut se superposer aux effets de l'hétérogénéité de la surface. L'équation de Temkin est applicable dans le cas d'une adsorption chimique [35]. Elle est généralement présentée par l'équation suivante [36] :

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (\text{III-5})$$

Où

b_T et A_T : Constantes d'isotherme de Temkin,

R : Constante de gaz l'universel (8.314 kJ/ mol),

C_e : Concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L)

T : Température absolue (K)

Après linéarisation, l'équation devient :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{III-6})$$

$$q_e = B \ln A_t + B \ln C_e \quad (\text{III-7})$$

III.8. Modélisation des cinétiques de biosorption

La cinétique d'adsorption (ou de biosorption) est un des paramètres indicateurs de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et au mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [37].

A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. Cette modélisation permet de développer des équations mathématiques afin de prédire la performance du phénomène quand il est appliqué à l'échelle industrielle.

Les modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, qui peuvent se présenter en trois cas [38]:

1. Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro et macropores). La vitesse d'adsorption dépendra dans ce cas de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que, le modèle de Lagergren (Modèle de pseudo-premier-ordre), le modèle cinétique de pseudo-second- ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intra-particulaire. Ces modèles cinétiques sont généralement appliqués à la biosorption de composés présents dans des systèmes mono-solutés et rarement testés pour les mélanges [39,40].

III.8.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Lagergren (1898) propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixée à la surface du matériau en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de divers polluants sur des surfaces solides hétérogènes [41]. L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée q_t , soit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{III} - 8)$$

Où

- q_e : Quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre (mg/g)
- q_t : Quantité du colorant adsorbé au temps t (mg/g)
- k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de cette équation donne:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{III-9})$$

III.8.2. Modèle cinétique de pseudo-second-ordre [42]

Le modèle de pseudo-second-ordre est développé par Ho et al. Ce modèle, supposant une vitesse d'adsorption proportionnelle au carré de la quantité adsorbée, s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III-10})$$

L'intégration de cette équation :

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

Dont :

- k_2 : la constante de vitesse pseudo-2^{ème} ordre (g/ (mg min))
- $h = k_2 q_e^2$: la vitesse initiale de diffusion (mg/g min)

III.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La fixation d'un polluant sur des particules adsorbantes peut être modélisée par un ensemble de phénomènes comprenant quatre étapes successives, à savoir:

1. Le transfert du soluté du cœur de la solution vers le film liquide entourant les particules,
2. La diffusion dans le film liquide vers la surface de l'adsorbant (diffusion externe),
3. Le transfert du soluté de la surface vers les sites internes (diffusion intraparticulaire),
4. L'interaction du soluté avec les groupements fonctionnels de l'adsorbant. Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule ; la diffusion intra-particulaire devient alors l'étape limitante.

Le modèle de la diffusion intra-particulaire est proposée par Weber et Morris, ce modèle est donné par l'équation suivante [43] :

$$q_t = k_{int} t^{0,5} + C \quad (\text{III} - 12)$$

- K_{im} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.
- C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

III.8.4. Équation d'Elovich

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [43]. La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivante [45,46]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{III-13})$$

où:

α : le taux d'adsorption initiale (mg/g min)

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

En portant q_t en fonction de $\ln(t)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination de β et α , respectivement.

III.9. Etude thermodynamique

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression [47]

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad (\text{III-14})$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

L'effet de la température sur le procédé de biosorption ainsi que sa spontanéité peuvent être décrits par plusieurs paramètres thermodynamiques à savoir la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), la variation de l'enthalpie (ΔH) et la variation de l'entropie (ΔS). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes [48,49]: La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III-15})$$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\text{Energie libre :} \quad \Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{III.16})$$

Nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{III-17})$$

Avec :

ΔH : Enthalpie (kJ/mol)

ΔS : Entropie (kJ/mol)

ΔG : Energie libre (kJ/mol)

R : Constante des gaz parfaits (J/mole.K)

T : Température (K)

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 40$ kJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

Références Bibliographiques

- [1] P. Donghee , Y. Yeoung-Sang ,P. Jong Moon ,*The Past, Present, and Future Trends of Biosorption, Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2010, 15: 86-102
- [2] K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, *Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 502–507.
- [3] Ayhan Demirbas, “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review”, *Journal of Hazardous Materials* 157, 220–229 (2008).
- [4] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, Water Res.* 33, 2469–2479 (1999).
- [5] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, “Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616–645 (2009).
- [6] C. H. Costa, B. Z. dos Santos, A. P. G. Yamamura and M. Yamaura, *Adsorption isotherm of uranyl ions by fish scales of corvine, International Nuclear Atlantic Conference - INAC, Rio de Janeiro, R.J., Brazil, September 27 to October 2, (2009).*
- [7] E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J. V. Flores-Cano, *Chemical engineering journal* 225, 2013, 535-546.
- [8] R. Vieira, and B. Volesky, *Biosorption: a solution to pollution? International Journal of Food Microbiology*, (2000), 3, 17-24.
- [9] V.K. Gupta, I. Ali, Saini V.K.,. *Defluoridation of waste waters using waste carbon slurry. Water Res.* 41, (15) 2007: 3307-3316.

- [10] W. J. Weber Jr et B. M. Van Vliet. In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1980, Vol. 2, p. 417-424
- [11] N. Ahalya, T.V.Ramachandra, R.D. Kanamadi, *Biosorption of heavy metals*, Res. J. Chem. Environ. 2003., 7(4):63-76.
- [12] S. Guendouz, N. Khellaf, M. Zerdaoui, M. Ouchefoun., *Biosorption of synthetic dyes (Direct Red 89 and Reactive Green 12) as an ecological refining step in textile effluent treatment*. Environ. Sci. Pollut. 2013. Res., 20 (6): 3822-3829.
- [13] Y. Zheng, S. Hua, Wang A., *Adsorption behavior of Cu²⁺ from aqueous solutions onto starch-g-poly (acrylicacid)/sodium humate hydrogels*. Desalination, 2010.263:170-175.
- [14] L. Švecová, *Etude des propriétés adsorbants de biomasses fongiques – Application au traitement d’effluents métallifères*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale National-Saint Etienne, 2007.France, 321 pages.
- [15] A. H. Berger et A. S. Bhowm. *Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO₂ from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption*. Energy Procedia., 2011, Vol. 4, p. 562–567.
- [16] E. Mechrafi, *Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux*. thèse de Doctorat, (2002). Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat, Maroc.
- [17] A. Slasli, *Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale*. thèse de Doctorat, (2002). Université de Neuchâtel, Suisse.
- [18] G. Couderc, *Contribution à l’étude de l’adsorption binaire par les charbons microporeux et poreux*. thèse de Doctorat, (2002). Université de Neuchâtel, Suisse.
- [19] R.Gaboriaud. *Thermodynamique, élément fondamentaux de l’énergétique et de la cinétique chimique*. Ed., Ellipses, (1998) Paris.

- [20] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledo, et C. Moreno-Castilla. *Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr (III) Ions*. *Langmuir.*, 1998, Vol. 14, p.1880-1886.
- [21] W. J. Weber Jr et B. M. Van Vliet. In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1980, Vol. 2, p. 417-424
- [22] W.J. Masschelein, « *Processus unitaire du traitement de l'eau potable* » Ed. Cebedoc Sprgl. Liège,(1996)
- [23] F. Edeline, « *Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds* », *tribune de l'eau* N° 565,5 édition Cebedoc, Liège (1998).
- [24] F. Edeline, « *L'équation physico-chimique, Théorie et technologie des eaux* » Ed. Cebedoc Sprgl.Liège (1998).
- [25] C. Cardot, "Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus" Ed. Ellipses, (1999).
- [26] A. Lopez, A. Iguaz, A. Esnoz and P. Virseda, « *Thin Layer Drying Behaviour of Vegetable Wastes From Wholesale Market* », *Drying Technology*, 18,(2000) 995–1006.
- [27] S.E.Chitour, *Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse*, 1981.Edition OPU
- [28] M. Belmouden, *Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols*, *Thèse de Doctorat Faculté des Sciences d'Agadir* (2000).
- [29] C. H. Giles, D. Smith and A. Huitson, —*A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical,* *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47(1974) 755-765.
- [30] D. Chawki, «*Experimentation, modelisation et optimisation de l' adsorption des effluents textiles,*» *thèse de doctorat en chimie industrielle, université de Biskra*, 2014.

- [31] Langmuir I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. *J. Americ. Chem. Soc.*, 1918.:1361–403.
- [32] M. L. Zhou, G. Martin, S. Taha, F. Santanna, *Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon*, *Wat. Res.*32(1998) 1109-1118,
- [33] M. Arami , N.Y. Limaee , N. M. Mahmoodia , *Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent* ,*Chemical Engineering Journal*, 139 (2008) 2-10.
- [34] H. Freundlich, 1906. *Adsorption in solutions*. *Z Phys. Chem. Germany*, (57): 385–470.
- [35] K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, *Bacterial biosorbents and biosorption*, *Biotech. Advances*, 2008., 26: 266-291.
- [36] F. Maather Sawalha, R. Jose, Peralta-Videa , Jaime Romero-González , Maria Duarte-Gardea, L. Jorge, Gardea-Torresdey, *Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (Atriplex canescens)*, *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) 488–492.
- [37] O. Ceyhan, D. Baybas, *Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyl trimethylammonium Bentonite*, *Turk. J. Chem.*, 25(2001): 193-200.
- [38] E. Errais, « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques ». (2011). *Thèse Université de Strasbourg, France*
- [39] N.M. Mahmoodi., R. Salehi, M. Arami, *Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies*. *Desalination* 2011., 272, 187-195.
- [40] M. Ghaedi, S. Hajati, , B. Barazesh, F. Karimi, G. Ghezlbash, *Saccharomyces cerevisiae for the biosorption of basic dyes from binary component systems and the high order derivative spectrophotometric method for simultaneous analysis of Brilliant Green and Methylene Blue*. *J. Indus. Eng. Chem.* 2013., 19 (1), 227-233.

- [41] Ho YS.,McKayG., *Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Process Saf. Environ.Protection*, 1998. (98): 183-191.
- [42] Y. S. Ho; G. McKay; *Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [43] W.J. Weber, J.C. Morris, *Kinetics of adsorption of carbon from solutions, J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89(1963) 31-63.
- [44] W. Rudzinski, T. Panczyk, *The Langmuirian adsorption kinetics revised : a farewell to the XXth century theories, Adsorption* 2002, 8, 23-34.
- [45] E. Bulut., M. Ozacar, I. Sengil, *Adsorption of Malachite Green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. Microp. Mesop. Mater.* 2008. 115: 234–246.
- [46] R. Venckatesh, T. Amudha, S. Rajeshwari, *Kinetics and equilibrium studies of adsorption of Direct Red-28 onto punica granatum carbon, Inter. J Eng. Technol.* 2010, 2(6): 2040-2050
- [47] Z A. Selhan Karago, B. Turgay Tay, A.Suat Ucar , B. Murat Erdem . *Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource Technology* ,99 (2008) 6214-6222
- [48] S.Arunima, K.G. Bhattacharyya, *Utilization of biosorbent based on Azadirachta Indica (Neem) leaves for removal of water-soluble dyes. Chem. Technol.* 2005,(12): 285-295.
- [49] S.Patil, S.Renukdas, N.Patel, *Removal of Methylene Blue a basic dye from aqueous solution by adsorption using teak tree (Tectona Grandis) bark powder, environ. Sci.* 2011. 1(5): 711-726.

A decorative border resembling a scroll, with rounded corners and a slight shadow effect, framing the text.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPÉRIMENTALE

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale de la biosorption. Nous avons choisi de valoriser un déchet végétal abondant, moins coûteux et efficace pour la rétention des polluants organiques et inorganiques contenus dans l'eau tels que des colorants et des cations de métaux lourds, afin d'obtenir un support applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie [1]. Il regroupe l'ensemble des informations relatives aux protocoles et aux matériels et méthodes utilisés, telles que la préparation du biosorbant, ses caractérisations, les méthodes d'analyses utilisées et son application à la biosorption des différents polluants.

IV.1. Méthodologie expérimentale

IV.1.1. Origine du Précurseur (*Le Lentisque*)

L'adsorbant utilisé dans le cadre de cette étude est une plante lignocellulosique naturelle, très répandue dans le pourtour méditerranéen, qui pousse à l'état sauvage dans la garrigue et sur les sols en friche [2]. On la retrouve sur tout type de sol, dans l'Algérie subhumide et semi-aride ; il s'agit du pistachier Lentisque cueillies à Tiaret une ville située à la zone intérieure de l'Ouest d'Algérie.

Cette plante se compose principalement de lignine et de cellulose dont les groupements fonctionnels d'hydroxyle et carboxyle sont considérés comme accepteurs actifs pour les métaux. Ceci a encouragé le test de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination de différents polluants dans la présente étude.



Figure IV.1 : le pistachier Lentisque

IV.1.2.Définition

Le Pistachier lentisque (*Darou*), est en général un arbrisseau pouvant atteindre trois mètres de hauteur, à odeur résineuse forte de la famille des Anacardiacees. Il est particulièrement représentatif des milieux les plus chauds du climat méditerranéen mais également dans les boisements clairs à Pin d'Alep ou d'autres formations de garrigues basses[3]. Cette espèce est caractérisée par (voir chapitre II):

- Des Branches tortueuses
- Des Feuilles persistantes
- Des Fleurs
- Un Fruit
- Du Mastic

Il est à noter que nous avons conduit des pré-essais sur des parties de la plante. Il en est ressorti que les feuilles du Lentisque avaient un bien meilleur potentiel à étudier.

IV.1.3.Préparation du biosorbant

La méthode de préparation imposée au biosorbant suit le protocole suivant :

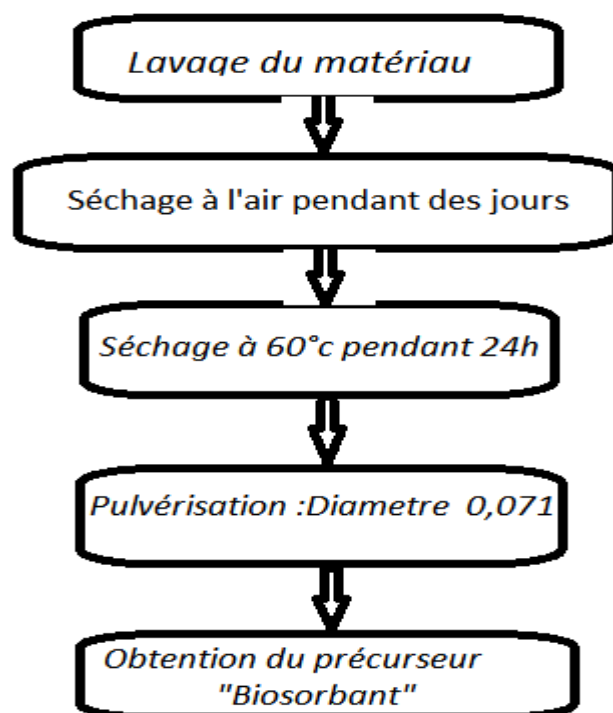


Figure IV.2 : Méthode de préparation imposée aux biosorbants.

Les feuilles du Pistachier Lentisque sont d'abord séparées des branches, lavées avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'elles soient propres.



Figure IV.3 : Feuilles avant séchage



Figure IV.4 : Feuilles après séchage

- Séchage

Le séchage des feuilles a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, entre 50 et 60°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques du matériau. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire.

- Broyage

Le broyage des feuilles séchées a été réalisé dans un broyeur de type Croschop Viersen à 90 tours par minute pendant un temps suffisant afin d'obtenir un matériau homogène pour le besoin des études d'adsorption, donnant des grains de petites tailles, généralement inférieure à 2mm.



Figure IV.5 : Poudre des feuilles du Pistachier Lentisque

- Lavage

Le lavage a été effectué par la mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h. Cette opération permet l'élimination des résidus de broyage. Ensuite la poudre est déposée dans un entonnoir avec un papier filtre pour faire une série de lavage à l'eau distillée afin d'éliminer toutes les impuretés jusqu'à ce que le filtrat devienne limpide.

Après le matériau a été à nouveau séché à l'étuve à une température modérée entre 50 et 60°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante

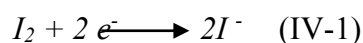
- Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur, Retsch 5657 HAAN 1, type Vibro, dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 0,07 mm. Seules ces particules ont été sélectionnées pour des tests ultérieurs.

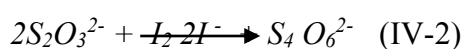
IV.2. Différentes techniques de caractérisation

IV.2.1. Indice d'iode

L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N a été déterminé par iodométrie. Cet indice donne une indication sur la surface disponible pour l'adsorption. Puisque l'iode est une molécule petite de petite taille, son indice nous indique la capacité d'un charbon à adsorber les plus petites molécules. L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



Des agents fortement réducteurs tels que le chlorure stanneux, l'acide sulfureux, le sulfure d'hydrogène et le thiosulfate de sodium réagissent avec l'iode même en solution acide.



- Réactifs

- Solution d'iode (0,1 N) ;
- Solution thiosulfate de sodium pentahydraté (0,1N) ;

- Solution d'amidon (1 %) dans l'eau bouillante ;
- Acide chlorhydrique (5 % v/v) ;
- Solution bichromate de potassium (0,1 N)
- Solution d'iodure de potassium (0,1 N)

- **Etalonnage de la solution de thiosulfate**

Le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck) de grande pureté est un réducteur conformément à la réaction précédente avec l'iode. L'iodate de potassium, le bromate de potassium, le cuivre, l'iode, le potassium bichromate, le permanganate de potassium peuvent être utilisés pour le titrage de la solution de thiosulfate (qui peut être utilisée après une conservation de 15 jours après préparation). Pour titrer la solution de thiosulfate préparée on transmet 25 mL de bichromate de potassium dans un flacon conique, auxquels on ajoute 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis 15 mL d'iodure de potassium et on titre avec le thiosulfate. Lorsque la plupart de l'iode a réagi au vu de la pâleur de la solution, on ajoute 2 mL d'empois d'amidon, la couleur change vers le bleu. Continuer à ajouter le thiosulfate gouttes à gouttes, tout en agitant constamment, jusqu'à changement de la couleur du bleu vers le vert. Accomplir un titrage en blanc en utilisant de l'eau distillée au lieu de la solution de bichromate de potassium. Répéter la procédure avec deux autres solutions de bichromate (25 mL). Calculer la normalité de la solution de thiosulfate.

- **Etalonnage de la solution d'iode**

Transmettre 25 mL de la solution d'iode étudiée dans un Erlenmeyer de 250 mL, diluer à 100 mL et verser le thiosulfate de la burette jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Ajouter 2 mL d'empois d'amidon et continuer à verser la solution de thiosulfate lentement jusqu'à ce que la solution devienne incolore. Répéter le titrage avec deux autres volumes de solution d'iode de 25 mL. Calculer la normalité de la solution d'iode.

- **Mode opératoire**

Pour déterminer l'indice d'iode, nous avons suivi le protocole ci-dessous:
Peser avec précision 1 gramme du produit brut en poudre, qui a été séché à l'étuve à 150°C pendant 3h, et l'introduire dans un Erlenmeyer de 250 mL. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique et agiter jusqu'à ce que le biosorbant soit mouillé. Ensuite, placer l'Erlenmeyer sur une plaque chauffante, faire bouillir pendant 30

secondes. Laisser refroidir à la température ambiante et ajouter 100 mL de la solution titrée de l'iode 0,1 N, boucher le flacon immédiatement et agiter vigoureusement pendant trente secondes. Filtrer à travers le papier filtre. Mélanger le filtrat et en prendre 50 mL puis les transférer dans un autre Erlenmeyer de 250 mL puis titrer avec la solution de thiosulfate jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Ajouter à la fin du titrage 2 Erlenmeyer d'empois d'amidon et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, enregistrer le volume final V' et calculer la molarité du filtrat selon l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (\text{IV-3})$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (\text{IV-4})$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg/g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (\text{IV-5})$$

IV.2.2. Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif. Il est déterminé suivant la norme Chemviron Carbon company method TM-11 [5]. Il donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est prise égale à 119 \AA^2 [6].

Pour calculer l'indice du bleu de méthylène, nous avons prélevé 25 mL de la solution mère à laquelle on a ajouté 0,1g de biosorbant. Le mélange est agité pendant 30min suivi d'une centrifugation pendant 20min. La concentration résiduelle a été déterminée par spectrophotométrie et elle est égale à 462,32 mg/L.

IV.2.3. Surface accessible au Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g de biosorbant est

agitée avec 25 mL de solution de bleu de méthylène à des concentrations différentes allant de 100 à 2000 mg /L. le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. La surface disponible au bleu de méthylène est déterminée par l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (\text{IV-6})$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g)

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$).

S : surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène (119 \AA^2).

M_m : masse molaire du Bleu de Méthylène ($319,86 \text{ g}/\text{mol}$).

IV.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La technologie Microscopie Electronique à Balayage MEB-EDX est une technique d'analyse qui produit des images en très haute résolution de la surface d'un échantillon. Les morphologies des échantillons sont étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. La méthode est qualitative, les analyses ne sont faites que sur des très petites proportions d'échantillon. Le carbone est le premier élément détecté.

Un microscope électronique est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter le produit à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique « sputtering » sous vide, d'un métal lourd (or, platine) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon.

L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et

portée à une tension positive de quelques centaines de volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques.

IV.2.5. Analyse IRTF

Les groupes fonctionnels de surface des adsorbants sont identifiés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à l'aide d'un spectrophotomètre IR « Prestige-21 SHIMADZU ». Les spectres IRTF de différents échantillons ont été enregistrés dans le domaine 400 à 4000 cm^{-1} . Un mélange homogène à environ 1% de l'échantillon de adsorbants /poudre KBr est préparé puis finement broyé. Il est déposé dans un moule puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique. Il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille. Les pastilles ont été séchées pendant une nuit à 100 °C avant que les spectres ne soient enregistrés. La pastille homogène et transparente en apparence a été insérée dans le support d'échantillon IR pour l'analyse.



Figure IV.6 : Spectromètre IRTF utilisé

IV.2.6.Méthode de Boehm

La méthode de Boehm permet de déterminer, par titrage acido-basique, la composition de la surface du biosorbant en groupements carboxyles, lactones, carbonyles et hydroxyles [7]. Ce titrage se fait par trois bases à forces croissantes qui sont respectivement : le bicarbonate de sodium (NaHCO_3), le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et soude caustique (NaOH) ainsi qu'un acide fort qui est l'acide chlorhydrique (HCl) [8]

Des solutions de 0,1N de NaHCO_3 , Na_2CO_3 et NaOH sont préparées puis mises en contact avec la poudre du biosorbant: Après agitation et filtration de la suspension, on dose l'excès de base en retour par une solution d' HCl (0,1N). A partir des courbes de titrage, on déduit par la classification de Boehm, le type de site contenu dans le charbon actif. Une masse de 1g de Lentisque est mise successivement dans des fioles jaugées de 100 mL. Dans chaque fiole, un volume de 50 mL de chaque base de concentration 0,1 N est ajouté et le mélange est agité pendant 48 heures à la température de 25 °C. Après filtration, la quantité de base consommée par le biosorbant est déterminée par titrage d'un volume connu de filtrat (10 mL) par l'acide chlorhydrique (0,01 N) en présence d'hélianthine pour NaHCO_3 et Na_2CO_3 , et de phénophtaléine pour le NaOH . La quantité de base neutralisée en (meq/g) est obtenue par l'équation :

$$[\text{Base neutralisée}] = [N_{\text{base}} - (N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})/10] \cdot 50 \quad (\text{IV-7})$$

IV.2.7. pH de Point de Charge Zero (pH_{PCZ})

Le pH_{PCZ} est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. 50 mL d'une solution de NaCl (0.01 M) sont placés dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0.15 g de charbon est ensuite ajouté aux solutions de NaCl . Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. Le pH correspondant au point d'intersection du tracé ($\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$) représente le pH_{PCZ} du charbon [9].

IV.3. Application à l'adsorption

IV.3.1. Substances organiques étudiées

Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère polluant pour l'environnement et d'autre part, par leur facilité de dosage dans l'eau.

IV.3.1.1. Rhodamine B (RhB)

La Rhodamine B (RhB) est un colorant appelé Rhodamine 610 ou Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium. Elle a été synthétisée par Maurice Ceresole en 1887 et son spectre d'absorbance a été étudié pour la première fois en milieu aqueux par Helmos [10]. C'est un colorant cationique à base de Xanthène de couleur verte à l'état solide mais qui devient rose-violet une fois diluée dans l'eau. Elle est largement utilisée à des fins industrielles en tant que colorant dans les industries du textile, du cuir, du jute et de l'alimentation, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines [11]. C'est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau [12]. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène [13]. Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis.

La structure moléculaire de la Rhodamine B et ses principales caractéristiques physiques et chimiques sont regroupées dans le Tableau IV.1.

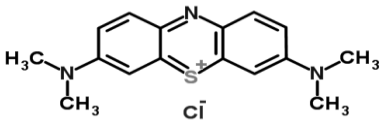
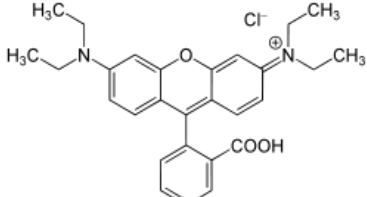
IV.3.1.2. Bleu de méthylène (B.M)

Le bleu de méthylène est un colorant cationique (colorant basique) de nomenclature systématique chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium ou le chlorure de méthylthionium ou thiazine II a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876, on peut l'avoir en cristaux ou en solution [14].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure de l'œsophage, une irritation de la muqueuse intestinale, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [15]. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

La structure moléculaire et les principales caractéristiques physiques et chimiques du Bleu de Méthylène sont regroupées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Propriétés physiques et chimiques des colorants

Propriétés	Bleu de Méthylène	Rhodamine B
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	C ₂₈ H ₃₁ Cl N ₂ O ₃
Masse molaire(g/mole)	319,86	479,02
CI	52015	45170
Aspect	Poudre verte foncée	Poudre rouge à violet
Solubilité	Soluble dans l'eau (35,5g/L)	Soluble dans l'eau (15g/L)
Absorbance maximale (nm)	665	555
Structure		

IV.3.2. Substances inorganiques étudiées

Nous avons choisi d'étudier deux métaux traces le plomb(II) et le cadmium(II), à cause de leur grande toxicité, de l'abondance des études sur leur cycle biogéochimique. En raison de leur présence sur les listes prioritaires de suivi de la contamination dans les cours d'eau et les eaux marines.

IV.3.2.1. le Plomb

Le plomb est un élément rare dans l'environnement, la production mondiale de plomb s'est accrue considérablement depuis 1945 [16]. C'est un métal bleu grisâtre, malléable et ductile ; employé pour des applications très disparates depuis l'antiquité. Dans la nature, le plomb se trouve sous les degrés d'oxydation (+II) et (+IV). Les espèces inorganiques sont le plus souvent sous l'état (+II), alors que le degré d'oxydation (+IV) se rencontre dans le plomb des composés organiques.

Le plomb est résistant à l'acide sulfurique. Il est par contre rapidement dissout par l'acide nitrique et solubilisé par les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même que par l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation [17].

IV.3.2.2. Le Cadmium

Le Cadmium (stable) est un élément relativement rare présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles. Cet élément, appartenant à la famille des métaux de transition, découvert en 1817 par le pharmacien Friedrich Stromeyer, son degré d'oxydation est de (+II). C'est un métal blanc argent, légèrement bleuté. La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique, l'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombées atmosphériques [18,19].

Le Cadmium est un élément-trace qui circule en permanence dans l'environnement. C'est l'un des éléments polluants les plus problématiques pour la protection des écosystèmes. Les principales sources de contamination en cadmium proviennent des retombées atmosphériques (fumées industrielles contaminées), de l'utilisation d'engrais fertilisants ou de l'épandage des boues de stations de traitement d'eaux usées [19, 20,21].

IV.3.2.3. Propriétés chimiques du Cadmium (II) et du Plomb (II)

Les propriétés physiques et chimiques des deux métaux étudiés sont répertoriées dans le chapitre I. En plus, les propriétés chimiques les plus importantes intervenant dans les réactions sont essentiellement la valence, la configuration électronique, le rayon ionique, et l'aptitude à être ionisé de soluté.

Au point de vue de la chimie de coordination, le cadmium est considéré comme un cation "mou" qui a tendance à former des liaisons covalentes, alors que le plomb est un cation à caractère "dur" prédominant et est donc plutôt impliqué dans des interactions mettant en jeu des liaisons de nature électrostatique [22].

En outre, pour comprendre les interactions avec les milieux carbonatés, il est intéressant de comparer les rayons ioniques de ces deux métaux [23] :

Cd (II): 0,097nm

Pb (II): 0,132nm

Le plomb apparaît dès lors comme plus gros que le cadmium, l'adsorption d'un cation métallique ne dépend pas uniquement de son rayon ionique propre, mais également de sa spéciation [24], ce mécanisme dépend du pH car [25] :

- Celui-ci régule la valeur et la densité des charges surfaciques [26-27].
- Il détermine l'activité des protons qui, puisqu'ils réagissent avec les sites de surfaces peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surfaces [28].
- Il conditionne la spéciation des métaux en solution.

IV.4. Méthodes d'analyse des polluants

Deux méthodes d'analyse ont été considérées dans ce travail. Pour les colorants; l'analyse est réalisée par spectrophotométrie UV-Visible, cependant, pour les cations métalliques, nous avons opté pour la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) avec une grande précision pour les faibles concentrations.

IV.4.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante. Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation, elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [29].

IV.4.1.1. Principe

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert.

L'absorbance a pris une plus grande place que la volumétrie. De son importance, actuellement, elle est la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu absorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour des mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.[30]

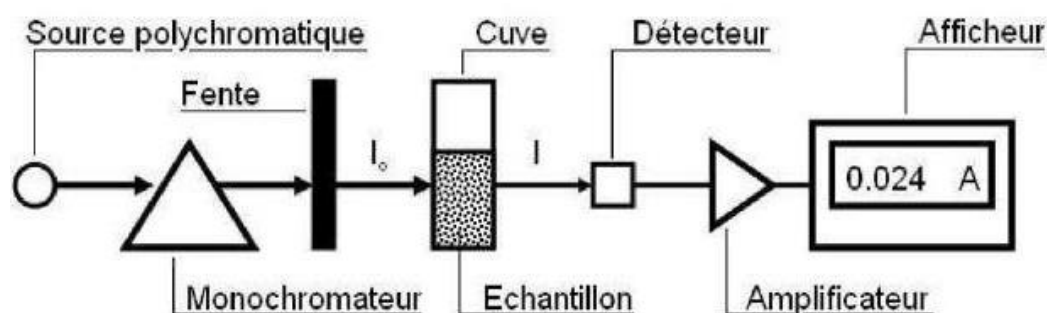


Figure IV.7 :Schéma simplifié d'un Spectrophotomètre UV-Visible

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

IV.4.1.2.Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.

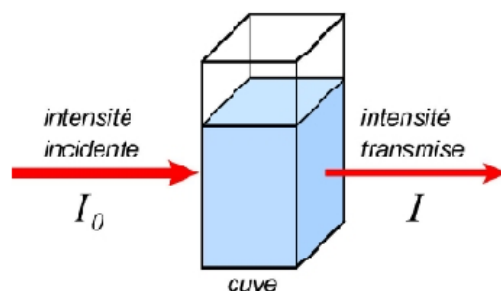


Figure IV.8: Absorption de la lumière

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = k C \ell \text{ (IV-8)}$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité des faisceaux émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : épaisseur de la cuve.

La longueur d'onde de l'analyse est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Nous avons utilisé dans cette étude un spectrophotomètre type Optizen UV permettant de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Le domaine de linéarité pour absorbance varie entre 0 et 1,2. La cuve utilisée en quartz de 1 cm de longueur.

IV. 4.2. Spectrométrie d'absorption atomique

L'absorption atomique permet de doser des éléments à des concentrations faibles. Son champ d'application est donc considérable, elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques. La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état excité et à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celle émise par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers

les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents.

Les analyses par spectrométrie d'absorption atomique ont été réalisées au laboratoire de chimie de la faculté SNV à l'université de Mostaganem utilisant un appareil de type ASC7000-SHIMADZU

IV. 4.2. 1. Principe

Le principe de fonctionnement de l'appareil est alors le suivant : la source de photons émet une raie étroite du spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément étudié. Elle est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal émis par ce dernier est transmis à un amplificateur accordé sur la fréquence de modulation. Seul le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié. La radiation parasite émise par la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption [31].

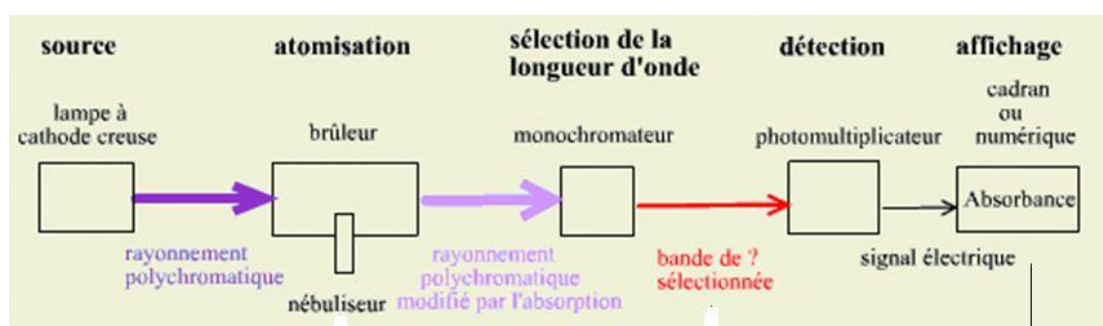


Figure IV.9 : Schéma simplifié d'un spectrophotomètre d'absorption atomique

IV.4. 2. 2. Protocole du dosage

1. Choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer ;
2. Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur et la largeur de fente requise pour isoler le pic de résonance;
3. Régler le zéro du détecteur en l'absence de radiation;
4. Ajuster à 100% la réponse du détecteur (concentration nulle) en passant dans la flamme le solvant ou la solution à blanc;

5. Mesurer l'absorbance de standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser
6. Tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration
7. Passer les échantillons à doser et déduire leur concentration de la courbe d'étalonnage [31].



Figure IV.10 : spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé

IV.5. Protocole expérimental de biosorption

IV.5.1. Préparation des solutions

Les éléments qui ont permis d'orienter le choix de ces polluants sont l'aspect toxique et l'aspect quantitatif. Donc, il nous a paru intéressant d'étudier l'adsorption de deux polluants organiques qui sont la Rhodamine B et le Bleu de Méthylène et un certain nombre de cations métalliques, tels que le Plomb et le Cadmium.

Les solutions aqueuses des polluants organiques et inorganiques étudiés de concentrations connues ont été préparées par dissolution des quantités exactes par pesée dans un volume précis d'eau distillée.

IV.5.2. Etalonnage des solutions

Pour les deux colorants étudiés (Bleu de méthylène, Rhodamine), nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de 1g/L. A partir de laquelle, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous nous assurons que la concentration des

échantillons analysés spectrophotométriquement reste suffisamment faible pour la loi de Beer-Lambert soit correctement validée. Afin de déterminer la concentration à l'équilibre des solutions, une droite d'étalonnage représentant l'absorbance (A) à la longueur d'onde trouvée (λ_{\max}) pour chaque substance étudiée en fonction de la concentration (C) est établie au préalable.

Les solutions diluées de plomb et de cadmium, sont préparées séparément à partir d'une solution mère de 100mg/L en dissolvant 0,157 g d'acétate de plomb $Pb(C_2H_3O_2)_2$ anhydre (FLUKA) et 0,179 g chlorure de Cadmium $CdCl_2 \cdot H_2O$ (Merck), dans un litre d'eau distillée produite au laboratoire, puis acidifiée.

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique visible et d'absorption atomique de l'absorbance sont mentionnés dans les tableaux de l'annexe, et les représentations graphiques de toutes les substances étudiées sont représentées dans le chapitre V.

Pour le Bleu de méthylène, le balayage spectral nous renseigne sur une longueur d'onde maximale d'adsorption qui est de $\lambda = 665\text{nm}$, de ce fait l'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration de ce colorant est $A = 0,182 C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,998$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

Concernant la Rhodamine B, nous avons déterminé préalablement sa longueur d'onde ($\lambda = 555\text{ nm}$) par balayage spectral, ensuite nous avons établi la courbe d'étalonnage de ce colorant, en analysant différentes concentrations à cette longueur d'onde. Un bon ajustement linéaire de la droite de régression est enregistré : $A = 0,207 C$ avec un coefficient de régression R^2 supérieur à 0,99

Les deux métaux étudiés ont été analysés par absorption atomique avec flamme qui est équipée de lampe à cathode creuse, d'un ensemble nébuliseur brûleur air-acétylène et d'un enregistreur. Donc les courbes d'étalonnage du Plomb et du Cadmium sont établies grâce aux étalons fournis par l'appareil qui nous donne les lectures des absorbances correspondantes en fonction des concentrations à des longueurs d'onde analytiques définies.

Pour le Plomb la lecture effectuée à la longueur d'onde 283 nm enregistre l'équation de l'absorbance donnée par le graphe: $A = 0,02219 C$ avec un coefficient R^2 de 0,997. De même pour le Cadmium la lecture à la longueur d'onde 228 nm

enregistre l'équation suivante : $A = 0,42043 C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9811$. Les représentations graphiques de toutes les courbes d'étalonnage sont mentionnées sur l'annexe.

IV.6. Etude paramétrique

Divers facteurs influençant le processus de la biosorption, à savoir la concentration de la biomasse, la concentration de polluants et les facteurs opérationnels comme le pH, la température, la durée de contact adsorbant-adsorbé ainsi que la dose du biosorbant.

Notre objectif est d'évaluer les effets de ces paramètres pour connaître le pouvoir adsorbant de notre matériau, issu de feuilles de Lentisque, des différents polluants choisis.

IV.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'influence du temps, sur la quantité adsorbée de ces polluants sur le Lentisque, est considérée comme un facteur important dans ce procédé d'extraction solide-liquide. En effet, elle contribue à déterminer le temps d'équilibre de la réaction (pseudo-équilibre d'adsorption rapide) et la cinétique d'adsorption [32]. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu (batch).

Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée de bleu de méthylène, de Rhodamine B, de Plomb(II) et de Cadmium(II) depuis leur mise en contact jusqu'à 360 min d'agitation. Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions de chaque polluant de concentrations connues ont été successivement mis en contact avec 0,1 g de biosorbant. Les mélanges ont été agités pendant des temps allant de 30 à 360 min, puis centrifugés à 4000 tr/min pendant 20 min et les concentrations résiduelles des colorants et des métaux sont donc estimées. Les résultats obtenus sont tracés graphiquement suivant la relation :

$$\left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \times 100 = f(t) \text{ (IV - 9)}$$

IV.6.2. Effet de la dose d'adsorbant

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose du biosorbant qui est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption. Afin de déterminer la dose de l'adsorbant un volume de 25 mL de solution des polluants de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4 g de Lentisque pendant un temps déjà déterminée préalablement. Les échantillons ont ensuite été centrifugés et les concentrations des différents surnageants ont été analysées pour la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

IV.6.3. Effet du pH

Le pH du milieu représente un paramètre agissant grandement sur la capacité de fixation des adsorbants naturels. Il a un effet sur la quantité adsorbée ;il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [33].

L'étude de l'effet de la variation du pH sur la capacité d'adsorption des polluants a été réalisée en introduisant successivement dans une série de béchers, 25 mL de solution de chaque polluant de concentration connue, en ajustant le pH à des valeurs comprises entre 2 et 12 avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique (0,1 N) pour les colorants ;et afin d'éviter la précipitation des métaux en solution, le pH est ajusté à une valeur inférieure au seuil de précipitation, donc des valeurs allant de 2 à 8 auxquelles nous avons ajouté la dose optimale de Lentisque. Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces polluants associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Les mélanges sont agités pendant un temps déterminé, puis centrifugés et analysés.

IV.6.4. Etude de l'influence de la température

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un échange thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier entre la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques, peuvent aussi être considérés comme des indicateurs précieux en prévoyant le comportement d'adsorption et dépendent fortement de la température [34]. Ces paramètres qui sont la chaleur d'adsorption, l'énergie d'activation, la variation de l'énergie libre Gibbs (ΔG),

l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS). Leur calcul est indispensable pour la détermination de la nature du processus de rétention

Les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption [35,36] ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Nous avons étudié l'influence des différentes températures sur l'adsorption des polluants étudiés. Ainsi, une masse déterminée du biosorbant est mise en suspension dans une solution de 25 mL de solution étudiée. Les flacons contenant le mélange sont placés dans un bain thermostaté. L'agitation magnétique de la suspension assure d'une part, la bonne dispersion du matériau dans la solution et l'homogénéité thermique dans la suspension. Le contact (biosorbant-polluant) dure pour un temps déterminé pour chaque système sous des températures de 25, 30, et 40 °C. Les solutions sont centrifugées puis analysées pour déterminer leurs concentrations.

IV.6.5. Isotherme d'adsorption des substances étudiées

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non, et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [37,38].

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en mode batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$q_e = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} V \text{ (IV-10)}$$

Où :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg /L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/ L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (L).

Dans cette partie, on étudie l'isotherme d'adsorption de substances organiques et inorganiques étudiées sur le Lentisque. Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale (g) de biosorbant qui est mise en contact avec 25 mL de la solution de concentration initiale connue, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé. Puis le surnageant est analysé et la quantité q_e calculée selon l'équation (IV-10).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir, de Freundlich et de Temkin qui sont largement utilisés, grâce essentiellement à leurs simplicités.

La représentativité d'un modèle théorique vis à vis des données expérimentales est basée principalement sur le coefficient de corrélation R^2 , si sa valeur est supérieure, le modèle est applicable.

IV.6.6. Cinétique d'adsorption

la cinétique d'adsorption des substances organiques et inorganiques étudiées sur le matériau à base des feuilles de Lentisque, fait que le temps entre les deux phases,(transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide) joue le rôle d'un facteur limitant.

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption des cations métalliques ou des substances organiques, des expériences d'adsorption sont réalisées à un pH donné avec des concentrations de polluants étudiés fixes. Un volume de 25 mL de solution à étudier est mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement. On fait alors varier le temps de contact de 3 à 120 min (selon les polluants) entre les substances à étudier et l'adsorbant. Les pH choisis pour cette étude, dans le cas des cations métalliques, doivent être inférieurs au pH de précipitation du métal. Ainsi, les

phénomènes de précipitation sous forme d'hydroxydes interviennent le moins possible et l'adsorption du cation métallique est maximale.

Pour déterminer les constantes de vitesse d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant des modèles cinétiques cités dans le chapitre III, le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 .

Références bibliographiques

[1] Sirianuntapiboon, P.Srisornask, *Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge* *Bioresource Technol.* 98(2007) 1057-1066

[2] P. Quezel et S. Santa, - *Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales*. Paris C.N.R.S., (1962-1993) 2 volumes. 1170p.

[3] D. More et J. White, *Encyclopédie des Arbres plus de 1800 Espèces et Variétés du Monde*, Flammarion, (2005). pp 18 ; 797

[4] F.Z. Belfadel *Huile de fruits de Pistacia lentiscus L., caractéristiques physicochimiques et effet biologiques (effet cicatrisant chez le rat)*. Magister en chimie organique, (2009). Université Mentouri, Constantine, 144p.

[5] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, *Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant*, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8441–8444.

[6] M. Benallou Benzekri, N. Benderdouche, B. Bestani, N. Douara, L. Duclaux, *Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes*. *J. Mater. Environ. Sci.*, 9 (2018) 272-284.

[7] Y.S. Kin, S.S.J. Yang, H.J. Lim, T. Lim, K. Lee, C.R. Park *effect of carbone dioxide and acidic carbon compounds on the analysis of Boehm titration cuves, carbon* (2012). Vol. 50, pp. 1510-1516,

[8] L. Tsechansky, E.R. Graber, *Methodological limitation to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration*. *Carbon* (2014). Vol. 66 pp 730-733,

[9] A. F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda, *Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption*. *Carbohydr. Polym.*, 102 (2014) 192-198.

- [10] M.andeep,K.Sagoo, *Intrinsic properties of RhodamineB and fluorescein gasphase ions studies using laser-induced fluorescence and photo dissociation in a quadrupole ion trap mass spectrometer* , Thèse de master de department de chimie, université de Toronto, (2011).
- [11] S.D. Richardson, C.S. Wilson, K.A. Rusch, *Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system*, *Ground Water* 42 (2004) 678-688.
- [12] J. Rochat, P. Demenge, J.C. Rerat, *Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B*, *Toxicological European Research* 1 (1978) 23-26.
- [13] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, *Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments*, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 956-964.
- [14] Site web: <http://www.aquabase.org/articles/html.php3/bleu-methylene=612.html>
- [15] D.Ghosh, and K.G. Bhattacharyya, *Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite*. *Applied Clay Science*, (2002) 20, 295-300.
- [16] D.Cossa, F.Elbaz–Poulichet, M.GnassiaBarrelli, M.Roméo, *Leploben milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie*. Edition Efremer, Brest, France (1993) (3), 76p.
- [17] R. Lauwerys *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 3^{eme} édition. Masson, (1990) Paris.
- [18] A. Martin Garin, O. Simon, *Cadmium 109 et environnement, fiche radionucléide*. Direction de l'environnement et de l'intervention, service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. IRSN (2004)
- [19] J. M. Haghenoer, D. Furon, *Toxicologie et hygiène industrielle, les dérivés minéraux*. Tome1, 1ère partie) Tech et Doc, (1981). Paris.

[20] F. Collin, *Pollution localisée des sols et sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés*, éd. Tec et Doc, (2000) Paris..

[21] Conseil supérieur d'hygiène publique de France. Section de l'alimentation et de la nutrition, *Plomb, Cadmium et Mercure dans l'alimentation: évaluation et gestion du risque*, Lavoisier, Tec et Doc, (1996).Paris

[22] F.Z. Choumane *Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses*. Thèse doctorat Université de Tlemcen 2015

[23] A. E. Martell et R. D. Hancock, *Metal complexes in aqueous Solution*. New York, Plenum Press, (1996) 253 p, (Modern inorganic chemistry).

[24] R. J. Reeder, *Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol 60, n° 9, (1996) p 1543-1552.

[25] R. G. Gerriste and W. Van Driel, *The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils*. *J. Environ. Qual.* vol 13, n° 2, (1984) p197-204.

[26] R.W. Taylor, k. Hassan, A. A. Mehadi and J. W. Shuford *Zinc sorption by some 7 Alabama soils*. *Comm, Soils Sci. Plant Anal*, vol 26, n° 7-8, (1995) p 993- 1008.

[27] Ramachandran and D'Souza, *chemical speciation of cadmium in contrasting Indian soil types*. *Chemical speciation and bioavailability*, Vol9n°4, (1997)p121- 130.

[28] M. P. Papini, Y. D. Kahie, B Troia and M. Majone, *Adsorption of lead at variable pH onto a natural porous medium: Modeling of batch and column experiments*. *Environ Sci. Technol*, Vol 33, n° 24, (1999) p 4457 – 4464.

[29] Laëtitia Dangleterre, *Apport des spectroscopies moléculaires à l'étude des mécanismes de fixation des ions métalliques polluants par les substances humiques*.

Complexation de Al (III), Pb (II) et Zn (II) par des systèmes modèles. Thèse de Doctorat, (2007) Université des sciences et technologies de Lille.

[30] *M.Termoul, Préparation et caractérisation d'un charbon actif a partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat, (2009).Université de Mostaganem*

[31] *Pinta Maurice, Spectroscopie d'absorption atomique, Technique de l'ingénieur. (1985)p2825.*

[32] *N.P. Jović-Jovičić , A.D. Milutinović-Nikolić , M.J. Žunić , Z.D. Mojović , P.T. Banković , I.A. Gržetić , D.M. Jovanović , Synergic adsorption of Pb²⁺ and reactive dye — RB5 on two series of organomodified bentonites, Journal of Contaminant Hydrology 150 , 1– 11, 2013.*

[33] *B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 (2009) 387-395.*

[34] *K.G. Bhattacharyya and A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue on Nee (Azadirachta indica) leaf powder, J Dyes and pigments, 65(2005) 51-59.*

[35].*S. Savas, Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. J Chemical Engineering, 138 (2008) 207–214.*

[36] *I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. J Hazardous Materials, 154 (2008) 337–346.*

[37] *Wen. Li. Du, Zi. Rong. Xu, Xin.Yan. Han, Ying. Lei. Xu and Zhi. Guo. Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. J Hazardous Materials, 153 (2008) 152–156.*

[38] *I. I. Salame, T.J. Bandosz, Comparison of Surface Features of Wood Based Activated Carbons, J Ind Eng Chem, 39 (2000) 301-306.*

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the chapter title.

CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le protocole expérimental réalisé a été consacré à l'étude de la biosorption du bleu de méthylène et de la Rhodamine B comme polluants organiques, du plomb et du cadmium comme contaminants métalliques, sur les feuilles du pistachier lentisque comme matériau naturel adsorbant. Après caractérisation et analyse du biosorbant ; une étude expérimentale a été menée, pour chaque polluant en considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur sa capacité d'adsorption, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que l'étude cinétique et thermodynamique de l'équilibre de biosorption. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité de ce support solide à l'état brut.

V.I. Caractérisation du biosorbant

Avant son utilisation pour la fixation des polluants choisis cités ci-dessus, le biosorbant a été caractérisé au préalable par les méthodes suivantes :

V.I.1. pH du point de charge zéro (pH_{PCZ})

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que son point de charge zéro (pH_{PCZ}) de la surface de l'adsorbant utilisé [1, 2].

Dans les solutions basiques, la valeur du pH_{PCZ} la plus élevée correspond à une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides celle la moins élevée correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande.

La figure V.1 illustre la variation du pH final de la solution en fonction du pH initial

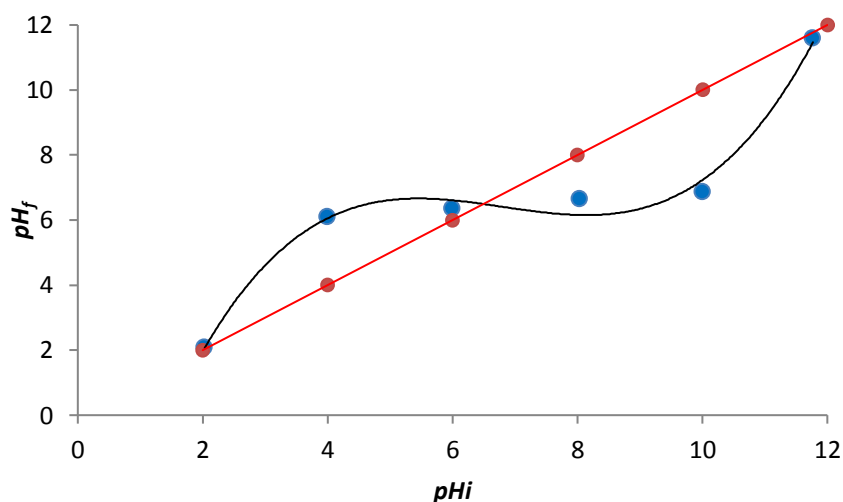


Figure V.1 : Variation du pH final de la solution en fonction du pH initial

Le point de pH de charge nulle correspond au point de changement de charge de la surface du biosorbant. Il a été déterminé en ayant une valeur égale à 6,36. Ceci dit, pour les valeurs de pH inférieures au pH_{zpc} la surface du biosorbant est chargée positivement, alors qu'elle est chargée négativement pour les pH supérieurs, donc l'adsorption est favorisée beaucoup plus pour les substances chargées positivement (Bleu de méthylène, Rhodamine B, Pb(II) et Cd(II)), parce que la surface du matériau est chargée négativement. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{zpc} ($pH < pH_{zpc}$) la surface du matériau et la substance à éliminer étant chargées positivement, il y aura répulsion résultant à un taux d'adsorption moins élevé.

Cette caractéristique du biosorbant doit être prise en considération lorsque deux adsorbats sont en compétitivité dans la solution.

V.I.2. Indice d'iode et Indice de Bleu de Méthylène

Sachant que l'indice d'iode et l'indice de bleu de Méthylène sont deux paramètres importants dans la caractérisation des matériaux. Nous avons mesuré ces deux indices pour le biosorbant considéré ainsi que la surface spécifique accessible aux molécules de bleu de méthylène. Les résultats sont montrés dans le tableau V.1 et représentés graphiquement dans la figure V.2

Tableau V.1 : Valeurs des indices d'iode et du Bleu de Méthylène du biosorbent

Biosorbant	Lentisque brut
Indice d'iode (mg/g)	429,22
Indice de Bleu de méthylène (mg/g)	184,42
Surface accessible au B.M (m^2/g)	186,72

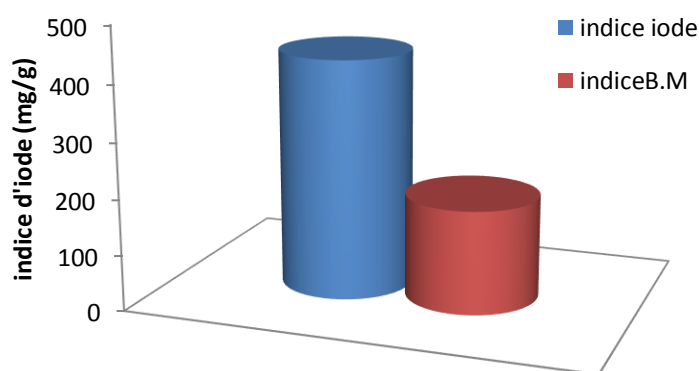


Figure V.2 : Valeurs des indices d'iode et de Bleu de méthylène du biosorbant

D'après ces résultats obtenus des deux indices, le matériau utilisé comme biosorbant possède bien une structure combinée micro et méso poreuse avec des valeurs importantes

V.I.3. Méthode de Boehm

Comme nous l'avons mentionné dans l'étude bibliographique, le test de Boehm est un dosage en retour des fonctions oxygénées présentes dans le biosorbant. Cette méthode considère que la soude NaOH neutralise tous les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques) de la surface du biosorbant, que le carbonate de sodium Na_2CO_3 neutralise les acides carboxyliques et lactones, que le bicarbonate de sodium NaHCO_3 neutralise uniquement les groupements carboxylique et que l'acide chlorhydrique neutralise tous les groupements basiques [3,4]

Le titrage acido-basique des groupements fonctionnels du biosorbant par la méthode de Boehm a abouti aux résultats représentés dans le tableau V.2. Quant à la quantification des groupements fonctionnels, elle est montrée dans le tableau V.3

Tableau V.2 : Titrage acido-basique du biosorbant par la méthode de Boehm

Solution titrée (0,1N)	Volume nécessaire pour le dosage (mL)	Concentration résiduelle (meqg/g)
NaHCO ₃	8,8	0,6
Na ₂ CO ₃	7,6	1,2
NaOH	1,2	4,4
HCl	9,4	0,3

Tableau V.3 : Quantification des groupes fonctionnels du Lentisque par la méthode de Boehm

Groupes fonctionnels	Quantification (meqg/g)
Carboxyliques	0,6
Phénoliques	3,2
Lactones	0,6
Total acides	4,4
Basiques	0,3

Ces résultats montrent que la surface du biosorbant possède un caractère moyennement acide, avec prédominance des groupes phénoliques.

En effet, pour le lentisque comme biosorbant, les groupements carboxyliques et lactoniques constituent que 14% chacun alors que les groupements phénoliques représentent 72% des fonctions acides. Ce caractère acide du biosorbant considéré s'explique par la faible valeur en meqg /g du bilan des fonctions acides et basiques et donc l'acidité de la surface est due essentiellement à la présence des groupes phénoliques

V.I.4. Analyse par Infra Rouge (IRTF)

L'analyse par infrarouge a été réalisée pour la détermination des groupements fonctionnels à la surface du biosorbant et la confirmation des résultats obtenus par la méthode de Boehm. Le spectre IRTF des feuilles du Lentisque permet de repérer un certain nombre de pics. Il s'agit majoritairement de pics dus à des vibrations d'élongation (ν) ainsi que de probables vibrations de déformations dans le plan (δ).

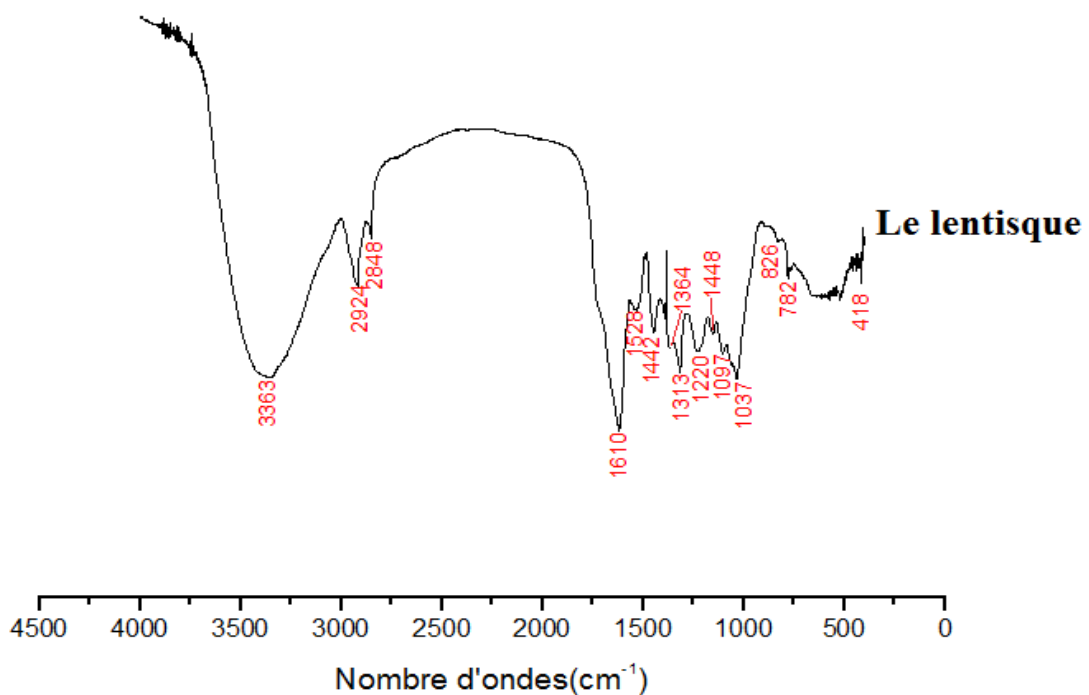


Figure V.3 : Spectre IRTF du biosorbant

L'analyse de ce spectre montre la présence de nombreuses fonctions à la surface du biosorbant considéré comme le montre le tableau V.4.

Tableau V.4 : Interprétation du spectre IR du biosorbant

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Identification
3363	bande large ν (OH) , vibrations d'élongation des groupements O-H dans les alcools et éventuellement les phénols
2924-2848	ν (C-H), bande relative des CH ₃ et CH ₂ de la lignine
1610	ν (C=C) aromatique, ν (C=O) amide, ν (N-H)amide, δ (N-H)amine
1528	ν (C=C) aromatique, ν (C=O) d'amide du squelette de la lignine
1442	ν (O-H) acide, δ (O-H) alcool/phenol δ (C-H) de CH ₃ et CH ₂
1313-1364	ν (C-O) acide, δ (O-H) alcool/phenol, δ (C-H) de CH ₃ et CH ₂
1220	ν (C-O) C-O-C d'éther aliphatique de la lignine et de la cellulose
1097-1037	ν (C-O) des alcools II ^{aires} comme il en existe dans la lignine et la cellulose
700-600	δ (N-H) dans la fonction amide

Ces résultats montrent que les fonctions principales sont les alcools, les phénols, les acides, les éthers, les aromatiques, les amides et les amines. Ce qui est en parfaite cohérence avec les résultats du titrage des groupements fonctionnels par la méthode de Boehm ainsi que le point de pH de charge nulle pHzpc obtenu.

V.I.5. Analyse par MEB

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Les clichés obtenus illustrent d'une façon générale la morphologie de la surface de notre biosorbant. L'image au microscope électronique à balayage présente des agrégats de grains du Lentisque sous forme sphérique et de dimension hétérogène, les interstices entre les grains forment des pores. Pour un grossissement plus élevé (1 μ m) (figure V.4), nous observons de grosses cavités de forme irrégulière.

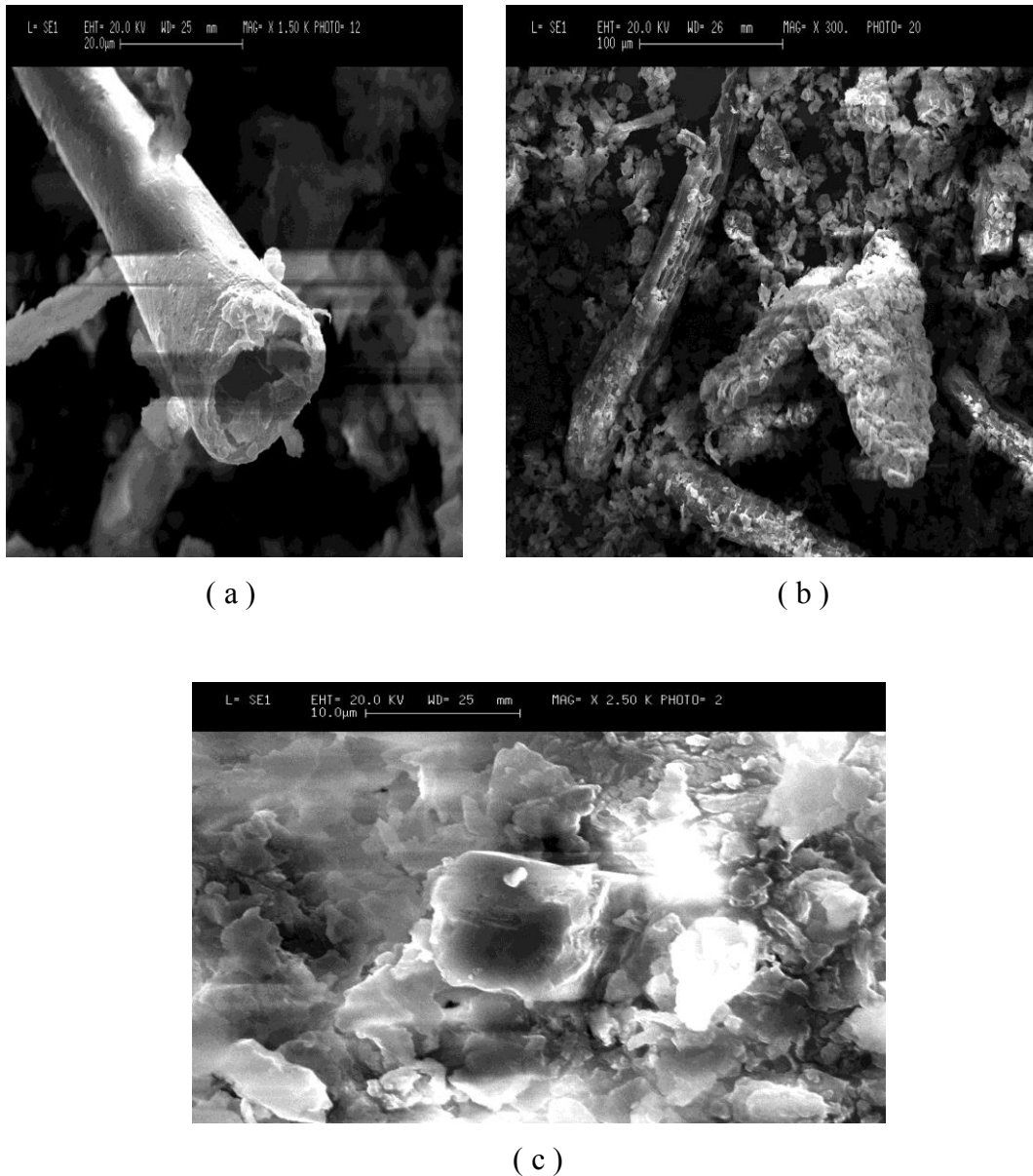


Figure V.4 : Images (a,b,c) du Microscope électronique à balayage du biosorbant

V.2. Etude paramétrique de la biosorption

L'adsorption de polluants en solution sur la surface d'un biosorbant est un équilibre réactionnel dont le rendement est influencé par plusieurs paramètres opératoires. Parmi les paramètres étudiés et optimisés dans cette étude, on peut citer :

V.2.1. Effet du temps de contact sur la biosorption

L'étude de l'effet de temps de contact, entre solution et biosorbant sur l'élimination des polluants permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Ce temps optimal doit être observé tout au long de l'optimisation des autres paramètres.

Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané, mais qu'en réalité dans un adsorbant poreux c'est la migration

de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique due à sa diffusion sur la surface. Les figures V.5 à V.8 montrent les résultats obtenus pour le bleu de méthylène, la rhodamine B, le plomb II et le cadmium II. Le taux d'élimination de ces substances augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le biosorbant et la substance présente dans la solution aqueuse. Pour chaque substance, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre, a été considéré.

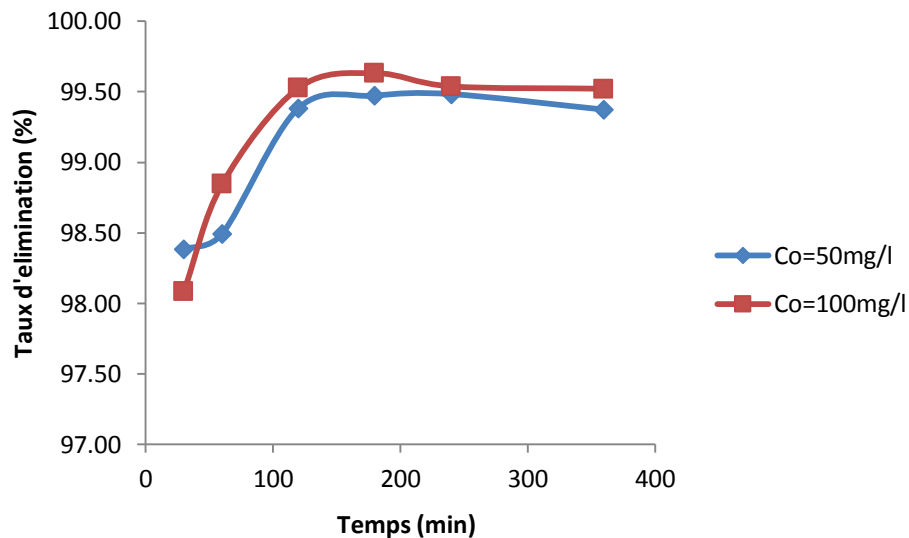


Figure V.5 : Taux d'élimination du B.M en fonction du temps

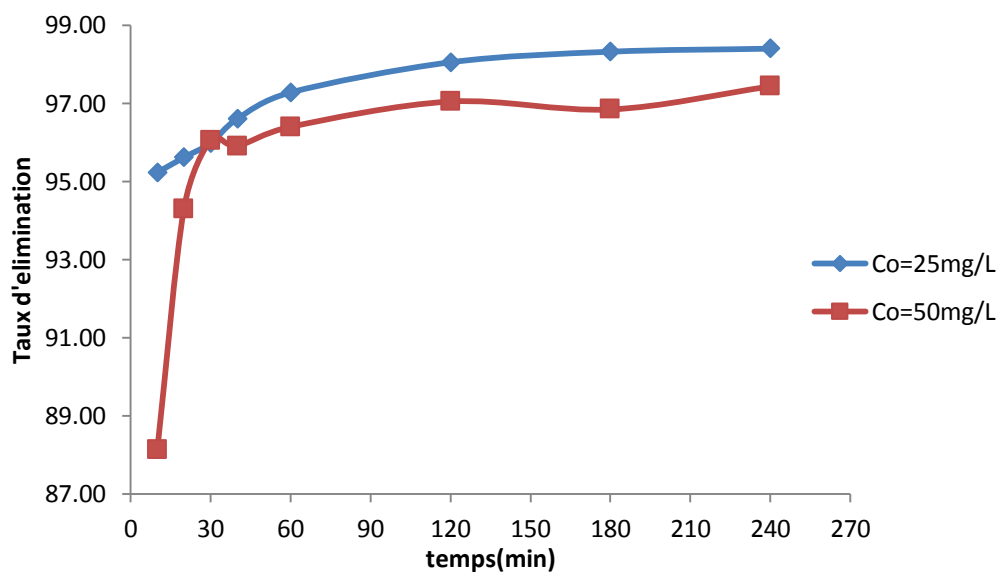


Figure V.6 : Taux d'élimination de la rhodamine B en fonction du temps

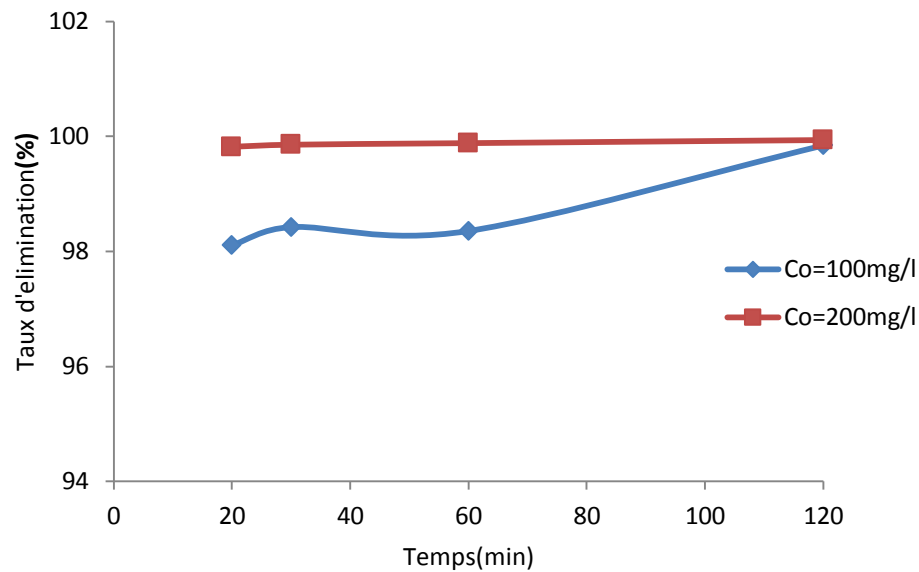


Figure V.7 : Taux d'élimination du plomb II en fonction du temps

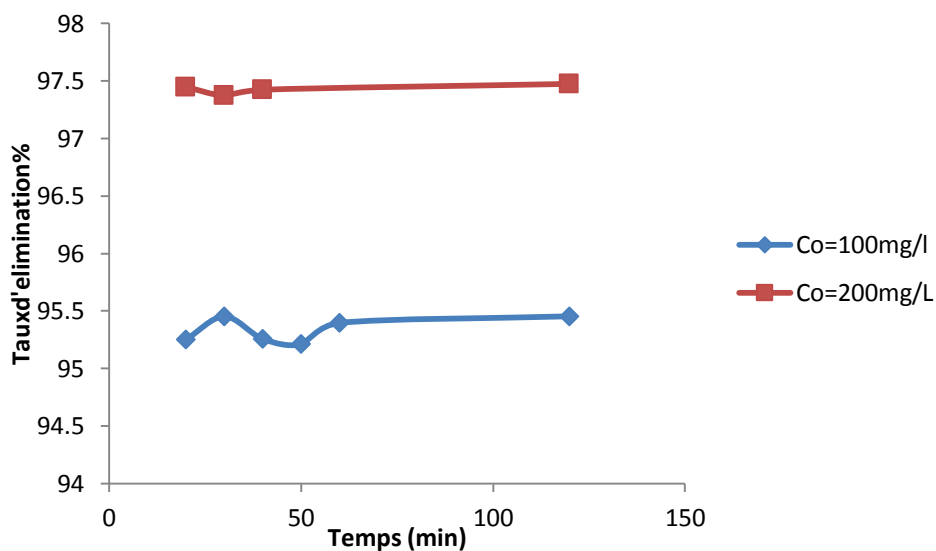


Figure V.8 : Taux d'élimination du Cadmium II en fonction du temps

Ces figures montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement pour les substances inorganiques par rapport aux colorants. Les résultats expérimentaux sont tabulés dans l'annexe A. La comparaison de ces deux types de substances montre que la vitesse d'adsorption est nettement plus lente pour l'adsorption des colorants sur le Lentisque par rapport à celle des métaux.

V.2.2. Etude de l'effet de la dose de biosorbant

La masse du biosorbant par unité de volume de solution est un paramètre déterminant car avec l'augmentation de l'adsorption, le nombre de sites augmente jusqu'à saturation ou l'équilibre est atteint. Cependant, il est bien utile, pour des raisons de rentabilité, de trouver la masse optimale pour un éventuel traitement.

L'adsorption des deux types de substances sur le biosorbant étudié avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 24 g/L a été étudiée dans les mêmes conditions (température ambiante et vitesse d'agitation constantes). Les figures V.9 à V.11 montrent que le taux d'élimination est différent pour tous les adsorbants et il augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée.

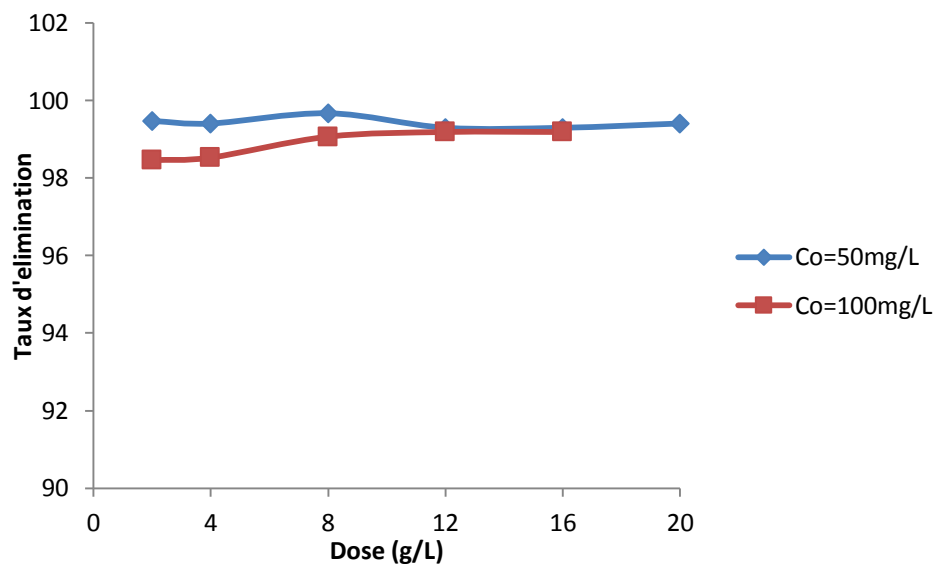


Figure V.9 : Taux d'élimination du B.M en fonction de la dose du biosorbant

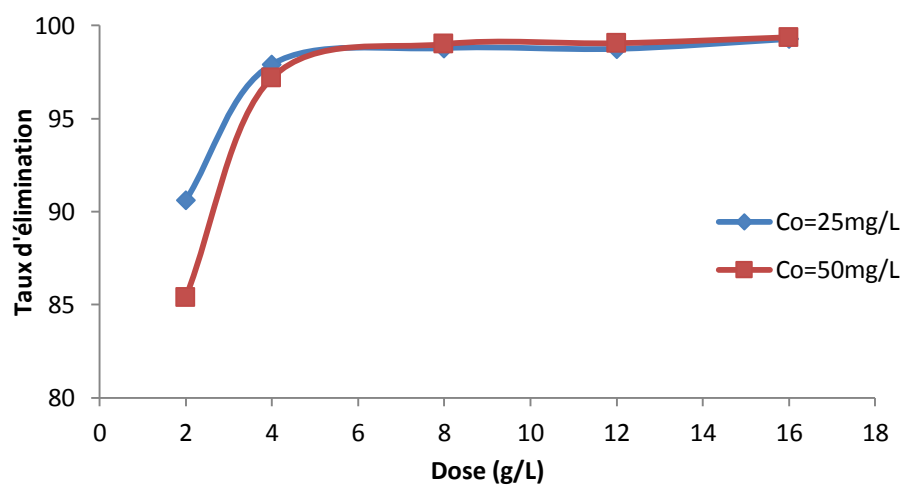


Figure V.10 : Taux d'élimination de la Rhodamine B en fonction de la dose du biosorbant

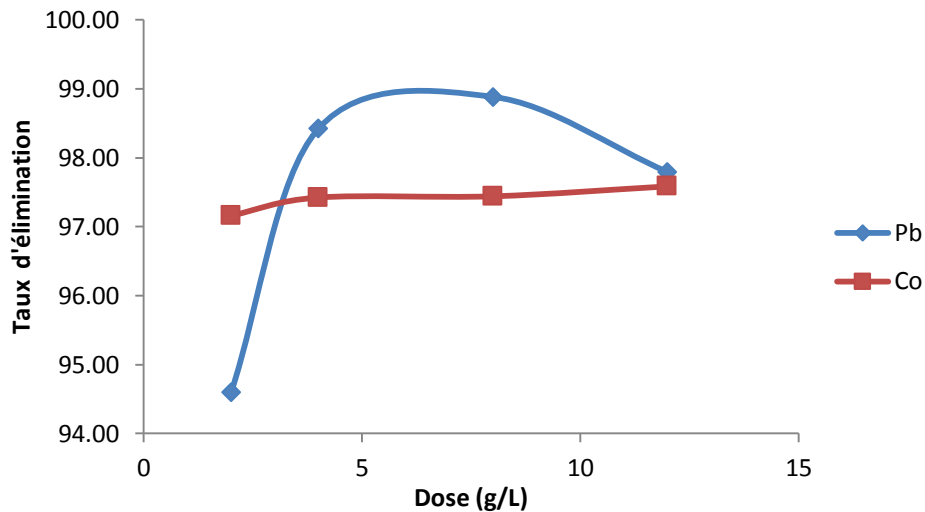


Figure V.11 : Taux d'élimination du plomb II ($Co=200\text{mg/L}$) et du cadmium II ($Co=200\text{mg/L}$) en fonction de la dose du biosorbant

Nous remarquons que pour toutes substances organiques (Bleu de méthylène et la rhodamine B) étudiées, une dose de biosorbant de 8 g/L a été obtenue pour leur biosorption sur le lentisque. Cette dose présente le taux d'adsorption le plus élevé, par contre une dose de 4 g/L pour le plomb et le cadmium a été obtenue. Par conséquent, ces doses d'adsorbant ont été utilisées pour toutes les manipulations.

V.2.3. Etude de l'influence du pH sur la biosorption

Le rendement de la réaction est étroitement lié au pH de la solution. Le pH affecte, à la fois la charge superficielle du biosorbant ainsi que la configuration de l'adsorbant. Les résultats d'adsorption de ces composés en fonction du pH sont tabulés dans l'annexe, et résumés dans le tableau V.5.

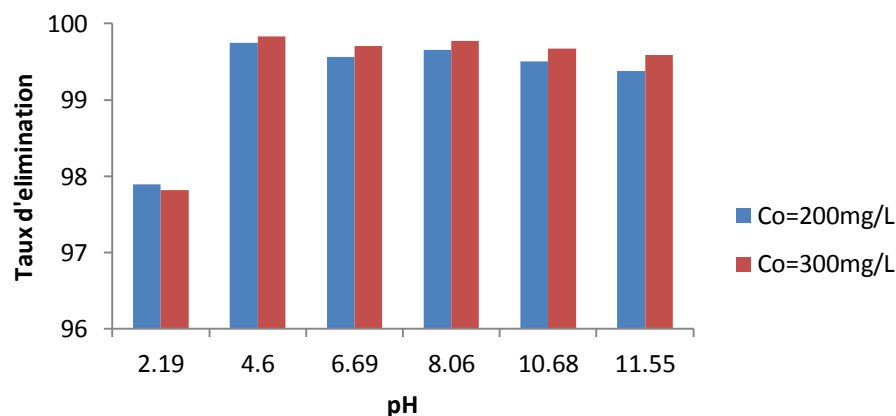


Figure V.12 : Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène

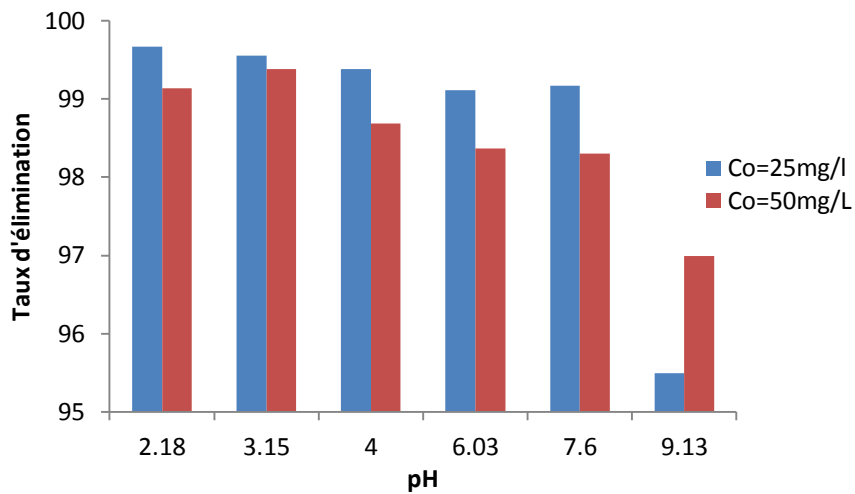


Figure V. 13 : Effet du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B

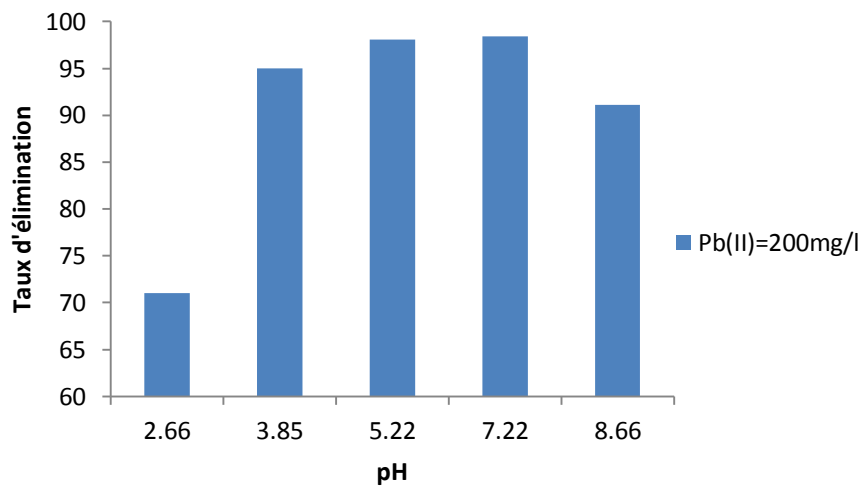


Figure V.14 : Effet du pH sur l'adsorption du plomb II (Co=200mg/L)

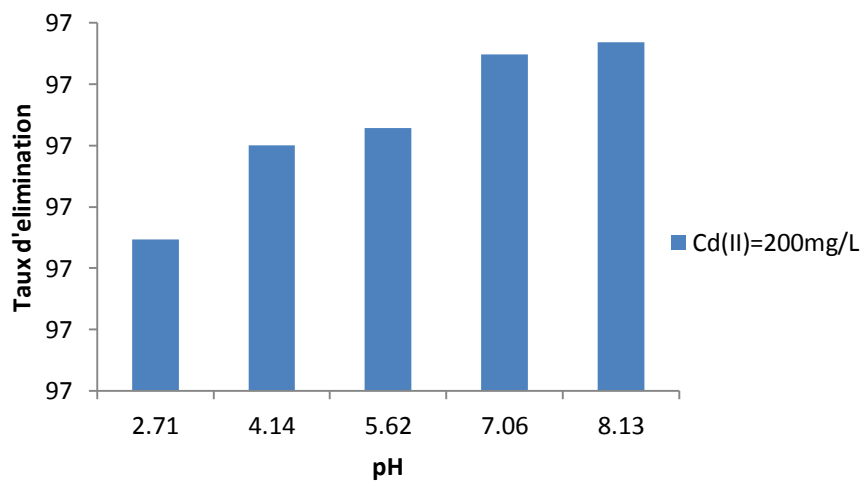


Figure V.15 : Effet du pH sur l'adsorption du cadmium II (Co=200mg/L)

On peut observer sur la figure V.12, que pour ce qui est de l'adsorption du Bleu de méthylène avec des concentrations de 200 et 300mg/L, le meilleur taux d'élimination est nettement supérieur à 99,5% pour des pH compris entre 4 et 6.

Les résultats de l'effet du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B (25mg/L et 50mg/L) sur le biosorbant permet de constater que le taux d'élimination demeure relativement important pour les pH acides, il atteint et dépasse, même, les 99 % pour des pH compris entre 3 et 4 ; par contre il est sensiblement réduit au fur et à mesure que le pH augmente et que la solution devient basique, comme le montre l'histogramme de la Figure V.13.

Par ailleurs, l'effet du pH initial sur le rendement d'adsorption des deux colorants permet de constater que les pH acides sont les plus favorables. Pour le Bleu de Méthylène un pH de 6 est plus approprié et pour la Rhodamine B celui de 4 est favorable

Les Figures V.14 et V.15 montrent le taux d'élimination des ions métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} (200mg/L) en fonction du pH de la solution par le biosorbant étudié. On peut observer que pour ce système, l'augmentation du pH de la solution entraîne une meilleure extraction des ions métalliques. Le meilleur taux d'adsorption pour le cadmium(II) a eu lieu à un pH de 5,62. La diminution progressive de la fixation du Cadmium à bas pH est généralement due à la compétition des ions hydrogène avec ceux de Cd^{2+} pour les sites d'adsorption. L'effet du pH pour l'adsorption du plomb(II) a été étudié dans le milieu acide pour éviter la précipitation sous forme d'hydroxyde métallique à des pH basiques. Une valeur de pH optimale autour de 5,22 a été obtenue pour la fixation du Pb^{2+} par le biosorbant considéré.

Selon la théorie de la formation de complexation de surface (SCF), l'augmentation de la quantité d'ions métalliques adsorbés peut être expliquée sur la base d'une diminution de la compétition entre les protons (H^+) et l'ion métallique (Pb^{2+}) pour les sites de surface, et par la diminution de la charge de surface positive [5].

Donc, on peut dire qu'à des valeurs de pH faibles, il y a une répulsion électrostatique entre les ions métalliques et la surface du biosorbant chargée positivement. Lorsque le pH augmente, l'ion métallique peut remplacer l'ion hydrogène sur la surface du matériau, menant à une amélioration de l'adsorption [6].

En résumé, les résultats obtenus, montrent que le pH de la solution change au cours de la réaction d'adsorption. Néanmoins, pour l'ensemble des expériences conduites, le pH demeure acide.

Tableau V.5 : Valeurs optimales des paramètres de la biosorption des deux polluants

Polluants Paramètres	Bleu de Méthylène	Rhodamine B	Pb ⁺²	Cd ⁺²
Temps (min)	120	120	30	30
Dose (g/L)	8	8	4	4
pH	6	4	5,22	5,62

V.3. Etude de l'équilibre de biosorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par unité de masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu: adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...etc.

En effet, l'isotherme d'adsorption est obtenue, graphiquement à partir de la courbe de l'évolution de la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant q_e exprimée en mg/g en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre C_{eq} , exprimée en mg/L.

Le taux moyen d'erreur (APE %) est une méthode généralement utilisée dans la littérature pour tester la validité de chaque modèle. Ce taux est donné par la relation suivante:

$$APE (\%) = \sum \left[\frac{q_e(\text{exp}) - q_e(\text{cal})}{q_e(\text{exp})} \right] / N \quad (\text{V-1})$$

Avec N : est le nombre de points d'expérience.

V.3.1. Isothermes d'adsorption des substances organiques.

V.3.1.1. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène peut servir comme colorant modèle pour caractériser la mésoporosité d'un matériau. Les résultats d'adsorption du bleu de méthylène par le Lentisque sont tabulés dans l'annexe , et représentés graphiquement sur la figure V.16. Ils

montrent clairement l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

L'accroissement de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est dû au fait qu'en présence d'une concentration élevée en adsorbat (masse en adsorbat élevée), les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées comme l'affirment les travaux de Martin *et al* [7], et Kifuani *et al* [8]. Il y a donc un effet de masse. Plus la masse de soluté en solution est élevée plus grande est l'adsorption du soluté sur le biosorbant.

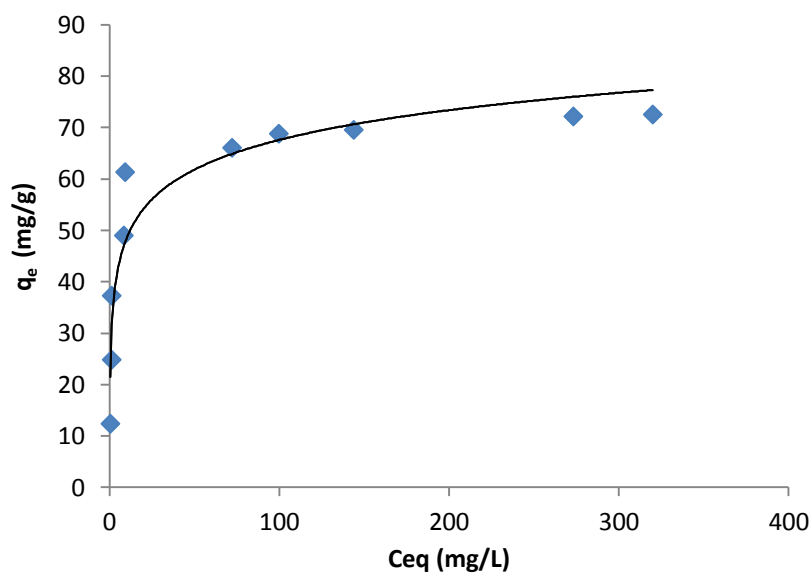


Figure V .16 : Isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène par le Lentisque

Les paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène pour les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été calculés par régression linéaire et non linéaire des équations d'isotherme.

Les paramètres et les coefficients de détermination (R^2) récapitulés dans le tableau V.6 montrent que le modèle de Langmuir s'ajuste mieux aux données expérimentales par la forme linéaire et non linéaire avec des coefficients de détermination (R^2) supérieurs à ceux des modèles de Freundlich et de Temkin, indiquant sa bonne reproduction des données expérimentales du matériau utilisé.

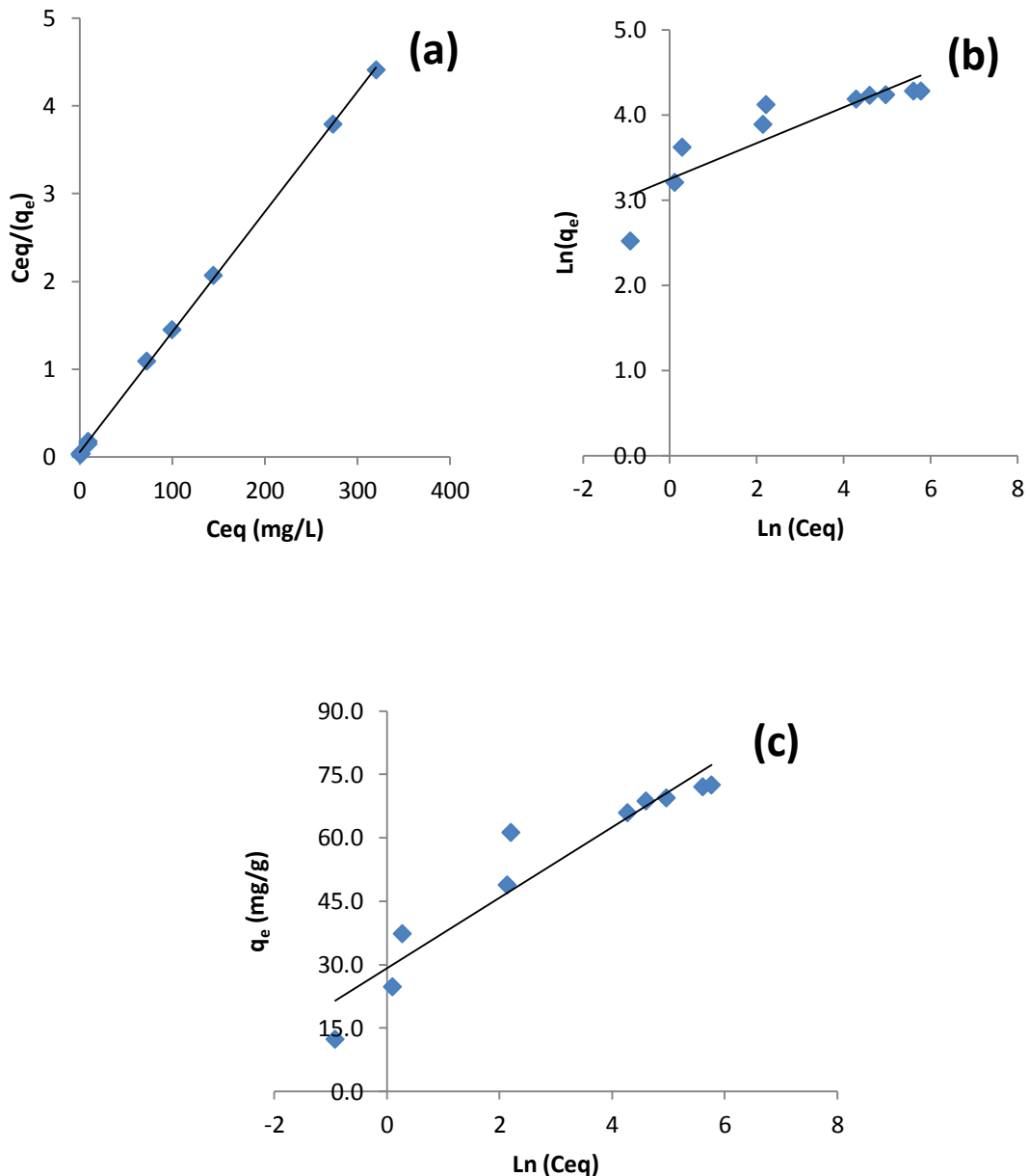


Figure V.17 : Isothermes linéaires de (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) Temkin pour l'adsorption du bleu de méthylène

L'adaptation du modèle de Langmuir pour ce système est représentée sur la figure V.17 avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire et non-linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) telles qu'obtenues des pentes et ordonnées à l'origine du tracé représente par la figure V.17 et représentées sur le tableau V.6 avec une capacité d'adsorption est de 76,92mg/g. Le modèle de Freundlich ne décrit pas l'adsorption du bleu de méthylène sur le matériau étudié car le coefficient de corrélation est bas. Nous pouvons dire que la forte adsorption du bleu de méthylène est due probablement à la présence d'une

porosité accrue. Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

Tableau V.6 : Paramètres des isothermes linéaire et non linéaire d'adsorption du Bleu de méthylène

Modèles	Freundlich				Langmuir				Temkin			
	R^2	N	K_f	$APE\%$	R^2	B	K_L	$APE\%$	R^2	K_t	A_T	$APE\%$
Linéaire	0,788	4,762	25,713	20,01	0,999	76,92	0,271	17,30	0,909	8,34	32,98	15,28
Non linéaire	0,916	6,53	32,39	22,69	0,979	69,93	0,584	7,08	0,953	8,34	33,06	15,30

V.3.1.2. Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B

L'isotherme d'adsorption de la Rhodamine B par le biosorbant étudié présente une allure classique d'isotherme de type I; comme le montre La figure V.18. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à leurs remplissage. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un matériau microporeux [9]. Le tableau V.7 résume les valeurs des paramètres calculés des isothermes linéaires et non linéaires de Langmuir, Freundlich et de Temkin.

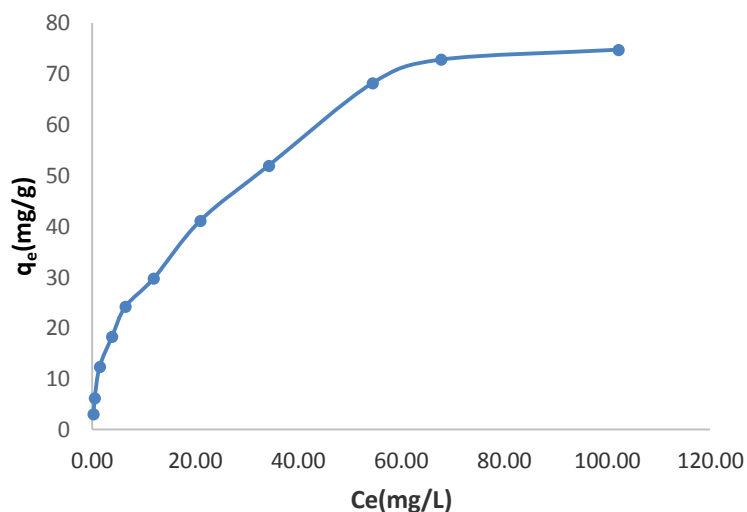


Figure V.18 : Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B par le lentisque

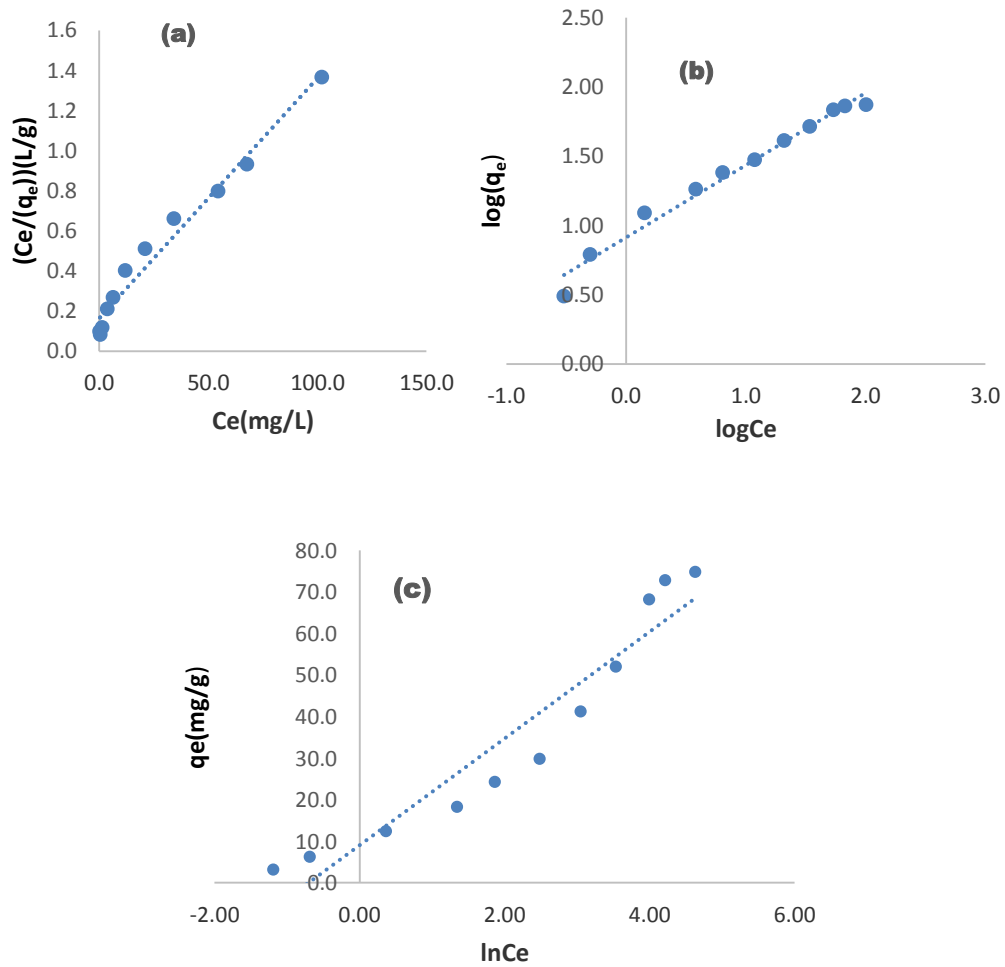


Figure V.19: Isothermes linéaires de (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) Temkin pour l'adsorption de la Rhodamine B

Tableau V.7 : Paramètres d'isothermes d'adsorption de la Rhodamine B sur le Lentisque

Modèles	Freundlich				Langmuir				Temkin			
	R^2	N	K_f	$APE\%$	R^2	B	K_L	$APE\%$	R^2	Kt	A_T	$APE\%$
Linéaire	0.98	1.92	8.18	7.842	0.97	83.33	0.073	17.522	0.91	9.07	2.03	69.064
Non linéaire	0.99	2.311	11.044	8.299	0.986	91.65	0.0462	19.449	0.957	14.036	4.275	59.722

La comparaison entre les résultats des coefficients de corrélation des différentes isothermes étudiées, montre que les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les mieux

appropriés pour décrire l'adsorption de la Rhodamine B. Les formes linéaire et non-linéaire de l'équation de Langmuir a des coefficients de détermination supérieurs à 0,97 avec une capacité maximale d'adsorption de 83,0 mg/g et 92,0 mg/g pour les deux formes respectivement.

Néanmoins, les coefficients de corrélation du modèle de Freundlich sont supérieurs à 0,99 et les valeurs élevées de K_F et n indiquent que le Lentisque a une capacité d'adsorption et une affinité plus élevées pour la Rhodamine B. De plus, les calculs d'erreur de l'APE montrent qu'en réalité le modèle de Freundlich est aussi bien applicable à la biosorption de la Rhodamine B. Donc, notre matériau présente une excellente affinité pour ce colorant. Cette grande capacité du biosorbant peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat et la grande surface accessible selon les différentes tailles des pores disponibles dans le matériau utilisé.

V.3.2. Isothermes d'adsorption de substances inorganiques

La rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail comme une technique très appréciée de dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds tel que le cadmium et le plomb.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions de température et agitation. L'effet du pH a également fait l'objet d'une étude d'impact sur l'adsorption des ions métalliques.

V.3.2.1. Isotherme d'adsorption du Plomb(II)

Les résultats de l'isotherme obtenue sont présentés sur la figure V.20. Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du plomb(II) augmente en fonction de la concentration à l'équilibre, puis la présence d'un palier montre la capacité limite d'adsorption du biosorbant.

L'adsorption est effectuée à température ambiante ($24 \pm 2^\circ\text{C}$). Les résultats montrent que la variation de la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre donne une courbe (figure V.20) concave compatible avec l'isotherme de type L selon la classification de Giles *et al.* [10,11]. Ce type d'isothermes est associé habituellement à une adsorption ionique en solution (par exemple, cations du métal et colorants ioniques) avec une faible compétition avec les molécules du solvant [12].

La forme linéaire de l'équation de Langmuir portée graphiquement, Figure (V.21(b)), donne des coefficients de corrélation $R^2 > 0,96$. La capacité maximale d'adsorption est de 238 mg/g pour le biosorbant. Ce qui laisse déduire qu'il présente une meilleure capacité d'adsorption envers le plomb en solution.

Les paramètres des modèles de Langmuir, Temkin et de Freundlich ainsi que les coefficients de corrélation sont résumés dans le Tableau V.8. La figure (V.21.(b)), montre le modèle de Freundlich linéarisé pour l'adsorption du plomb(II). Selon les résultats obtenus, ce modèle est plus adapté à l'adsorption de notre matériau que le modèle de Langmuir. Ce résultat est justifié par la valeur supérieure à 0,98 du coefficient de régression R^2 ; ce qui montre une certaine hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, et une constante K_f de 29,51 montrant une affinité significative entre le polluant et le biosorbant. Quant à la valeur de $1/n$, elle est inférieure à 1, ce qui est caractéristique d'une adsorption favorable.

La valeur du coefficient de corrélation du modèle du Temkin appliqué (Figure V.21 (c)), confirment que ce modèle aussi décrit convenablement les résultats obtenus (tableau V.8). Lorsque nous considérons le calcul d'erreur APE , (Tableau V.8) nous nous apercevons qu'en réalité le modèle de Freundlich est le plus approprié aux résultats.

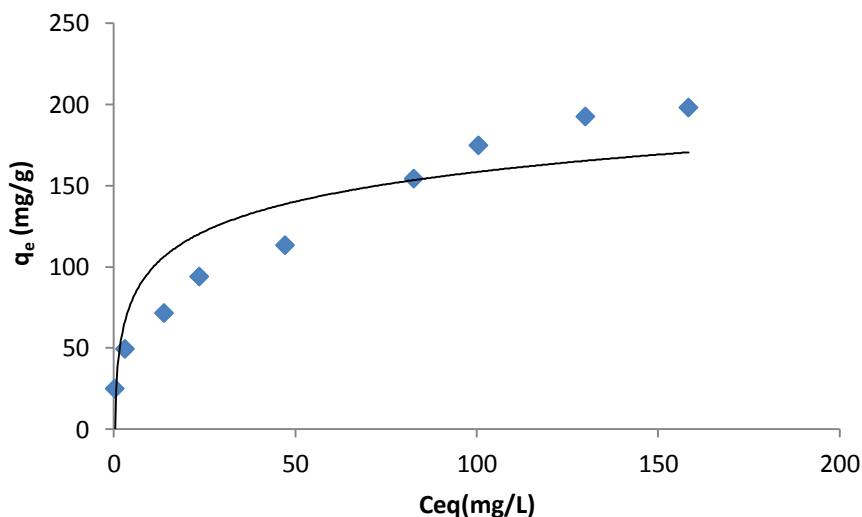


Figure V.20 : Représentation de l'Isotherme d'adsorption du Pb (II)

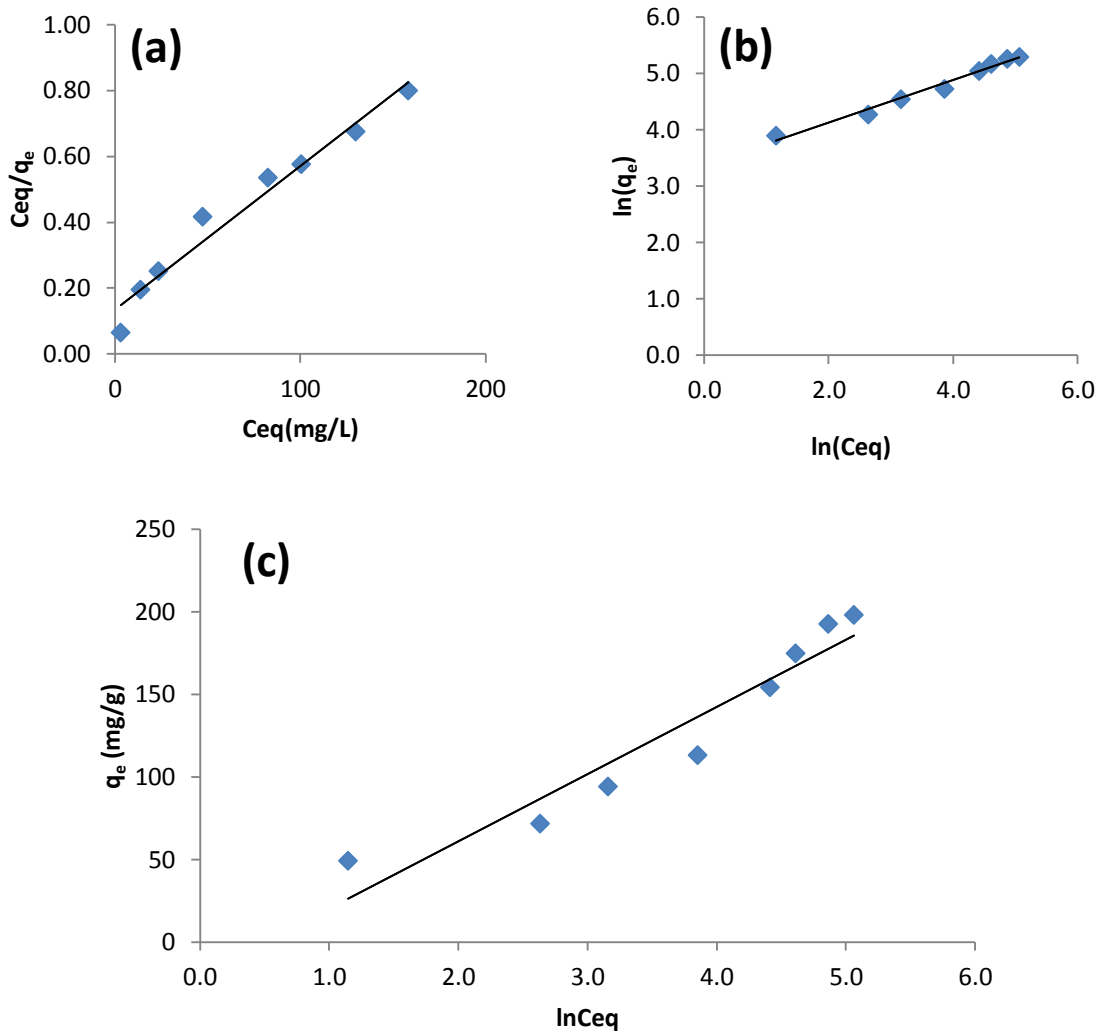


Figure V.21 : Isothermes linéarisées de (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) Temkin pour l'adsorption de Pb^{+2}

V.3.2.2. Isotherme d'adsorption du Cadmium(II)

Les résultats de l'isotherme obtenue sont présentés sur la Figure V.22. Cette dernière montre qu'au début, pour les plus faibles concentrations en solution, ou la quantité adsorbée du cadmium(II) augmente en fonction de la concentration à l'équilibre; ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide. Puis l'isotherme semble tendre vers la saturation du biosorbant sans pour autant qu'il n'y ait de plateau net.

Dans le but de déterminer les modèles des isothermes pouvant décrire les résultats expérimentaux d'adsorption du cadmium, nous avons tenté d'appliquer et de vérifier les modèles linéaires et non linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin et comparer les paramètres qui peuvent être déterminés.

Le résultat expérimental montre que la capacité d'adsorption du Cd(II) par le Lentisque est de 234 mg/g et le processus d'adsorption ne suit pas correctement le modèle de Langmuir car les droites obtenues ont des pentes négatives. Ces résultats sont considérés comme insignifiants en termes d'adsorption. Par conséquent, ils n'ont pas été présentés dans ce manuscrit.

Le modèle de Temkin décrit cette adsorption avec des coefficients de corrélation supérieure à 0.90 et les résultats de modèle linéaire et non linéaire sont identiques.

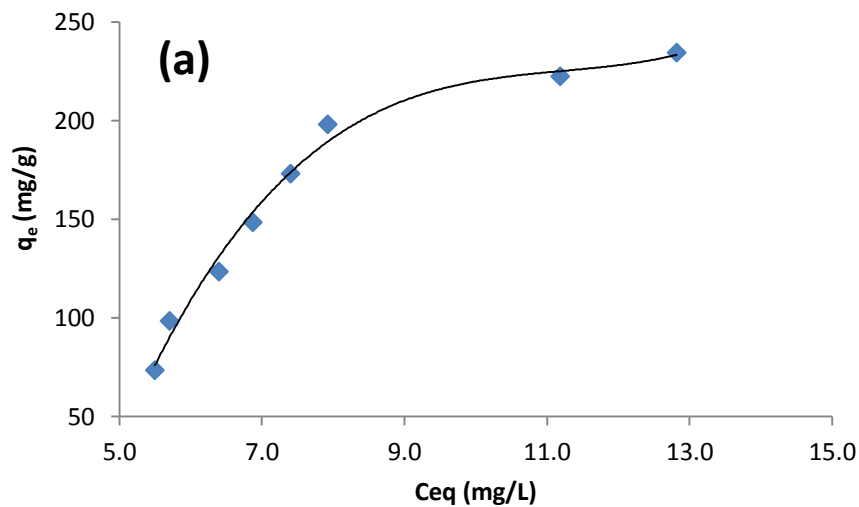


Figure V.22 : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du Cd²⁺

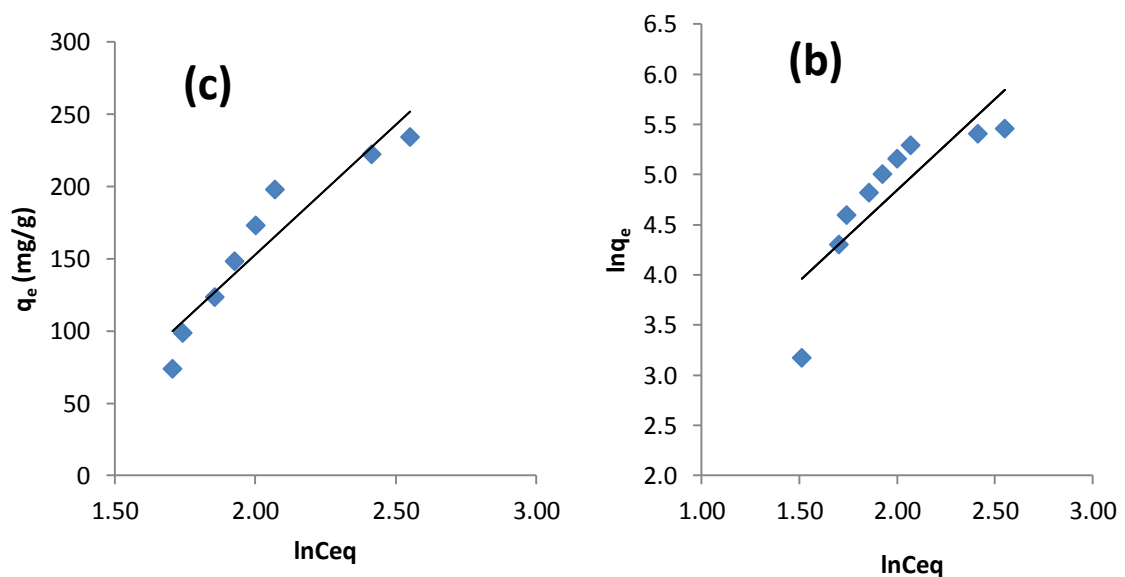


Figure V.23 : Isothermes linéarisées de (b) Freundlich et (c) Temkin pour l'adsorption du Cd²⁺

Tableau V. 8 : Comparaison des paramètres des isothermes linéaire et non linéaire de pour l'élimination du plomb et du cadmium

Modèle		Freundlich				Langmuir				Temkin			
Paramètres		R^2	N	K_f	APE %	R^2	B	K_L	APE %	R^2	K_t	A_T	APE %
Plomb	Linéaire	0,98	2,66	29,51	5,28	0,96	227	0,032	12,56	0,91	40,64	0,61	15,58
	Non linéaire	0,99	2,52	26,98	5,42	0,96	237,38	0,029	13,17	0,95	38,83	0,67	15,05
Cadmium	Linéaire	0,80	0,55	3,32	34,25	-	-	-		0,91	201,41	0,283	21,9
	Non linéaire	0,89	0,89	15,08	39,43	0,88	3751,8	0,0054	43,88	0,95	201,79	0,283	21,8

V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption peuvent être gouvernées par plusieurs phénomènes dans les matériaux adsorbants: le transfert de matière externe, le transfert de matière interne macroporeux et le transfert de matière interne microporeux. Le transfert externe dépend de la surface externe de l'adsorbant, le transfert interne microporeux dépend, quant à lui, de la porosité et de la taille des particules. Dans le cas des poudres employées, les particules sont de très petites tailles leur conférant ainsi une surface externe importante; l'influence des phénomènes de transfert externe sur la cinétique d'adsorption peuvent donc être considérés comme négligeables. La cinétique est donc très probablement contrôlée par le transfert interne microporeux car l'adsorption physique est généralement plus rapide que les phénomènes de transfert [13].

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire les cinétiques d'adsorption en phase aqueuse. Dans la présente étude trois modèles cinétiques sont utilisés afin d'étudier le processus d'adsorption des substances organiques et inorganiques. Les résultats obtenus sont regroupés dans l'annexe.

V.4.1. Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène et de la Rhodamine B

La cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène et de la Rhodamine B sur les biosorbants a été étudiée en appliquant le modèle de Lagergren (pseudo-premier et de deuxième ordre) ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire. Le biosorbant a enregistré des bonnes capacités d'adsorption pour éliminer la Rhodamine B et des capacités acceptables pour le Bleu de méthylène.

Le pourcentage d'erreur moyenne ($APE \%$) est une méthode qui a été utilisée dans la littérature pour tester la validité de chaque modèle.

Concernant le Bleu de méthylène, les paramètres de l'équation de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre obtenus pour le biosorbant sont présentés dans le Tableau V.9, et les résultats de la cinétique de toutes les substances étudiées sont regroupés sous forme tabulaire pour des raisons de clarté de ce travail.

Les valeurs généralement faibles du coefficient de régression (R^2) du modèle cinétique de premier ordre (Figure V.24) pour le Bleu de méthylène avec une concentration de 200 mg/L suggèrent que ce modèle ne décrit pas convenablement la cinétique d'adsorption, et les capacités d'adsorption confirment cette conclusion, puisque les valeurs calculées ne correspondent pas à celles trouvées expérimentalement. Cependant pour la concentration de 300 mg/L, le coefficient de corrélation obtenu est de $R^2 > 0,97$, mais la capacité d'adsorption calculée ne correspond toujours pas à celle expérimentale, ce qui signifie que le modèle de cinétique de premier ordre ne décrit pas les résultats obtenus et le paramètre $k_1 (q_e - q_t)$ ne représente pas le nombre de sites disponibles. Par contre, les résultats de la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène montrent que le pseudo-second ordre représente correctement les données expérimentales, ce qui est en accord avec les résultats obtenus de la capacité d'adsorption q_e (Figure V.25) qui sont assez proches aux résultats expérimentaux.

Les modèles cinétiques ont ensuite été testés à l'aide de l' $APE \%$ calculé et les valeurs pour les modèles cinétiques pseudo-premiers et deuxièmes ordres sont représentées dans le Tableau V.9. On peut voir que les valeurs de l' $APE \%$ pour le modèle cinétique du second ordre sont plus faibles à ceux du modèle de pseudo premier ordre, ce qui confirme la meilleure applicabilité du modèle de pseudo second ordre.

L'équation de diffusion intraparticulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé q_t en fonction de $t^{0.5}$ pour les deux différentes concentrations du Bleu de méthylène à $(24 \pm 2^\circ\text{C})$ (Figure V.26)

Les résultats sont montrés dans le Tableau V.9. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de l'étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite. Le tableau ci-dessous montre que ce modèle décrit légèrement la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène par le le biosorbant pour les deux concentrations avec une augmentation de la valeur de K_{int} avec la concentration initiale.

On remarque aussi que la valeur de C augmente de 24,48 à 25,80 $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$, cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite.

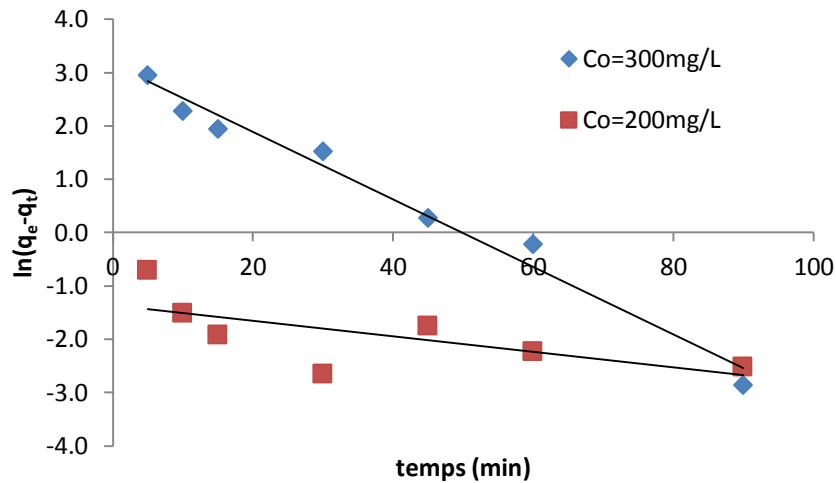


Figure V.24. Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Bleu de méthylène

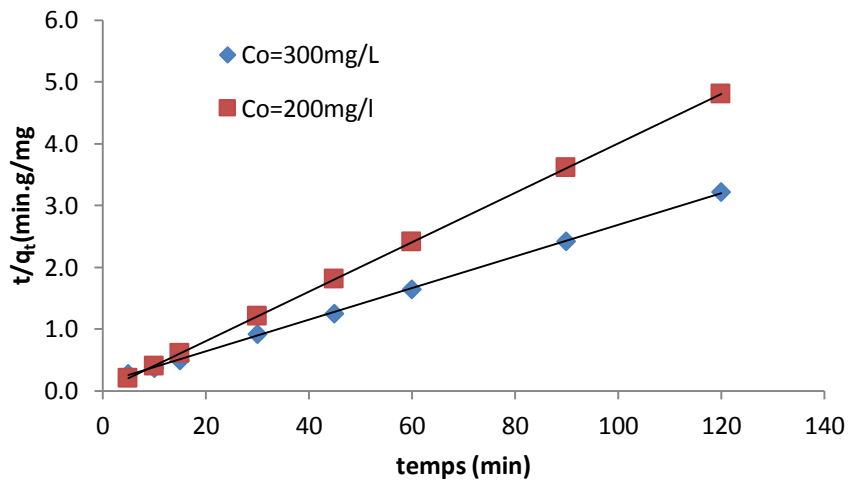


Figure V.25. Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Bleu de méthylène

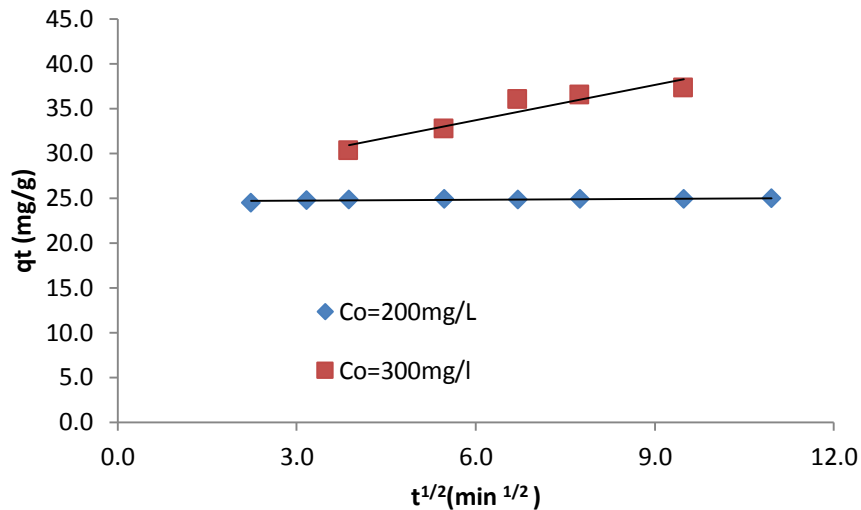


Figure V.26. Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'élimination du Bleu de méthylène

Tableau V.9. Résultats de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

C_o (mg/L)	200	300
$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	24,983	37,29
Pseudo-1^{er} ordre		
q_e (mg/g)	3,92	23,48
K_1 (min ⁻¹)	0,014	0,082
R^2	0,448	0,978
APE%	84,30	37,03
Pseudo-2^{ème} ordre		
q_e (mg/g)	25	40
K_2 (g/mg min)	0,32	0,0052
h (mg/g min)	200	8,32
R^2	1	0,99
APE%	0,07	7,26
Diffusion intraparticulaire		
K_{int} (mg/g min ^{1/2})	0,035	1,309
C	24,58	25,80
R^2	0,594	0,895

L'étude de la cinétique de la Rhodamine B a été étudiée en appliquant les mêmes modèles cités auparavant. Les tracés linéaires de $[(q_e - q_t)]$ en fonction de t du modèle de pseudo premier ordre donnent des droites à partir desquels sont obtenus les paramètres des vitesses (k_1), sont représentés sur la Figure V.27 et résumés dans le Tableau V.10.

La cinétique d'adsorption de la Rhodamine B ne suit pas non plus le modèle du

Pseudo -premier ordre parce qu'il ne colle pas avec les résultats. Pour le modèle du Pseudo-deuxième ordre Les coefficients de corrélation R^2 sont élevés et varient de 0,999 à 1. Par conséquent, on peut conclure que l'adsorption de la Rhodamine B est régie par une cinétique du pseudo-deuxième ordre (Figure V.28).

On peut voir aussi que les valeurs de l' APE (%), reportées dans le Tableau V.10, sont plus faibles pour ce modèle cinétique pour les deux concentrations choisies, ce qui confirme la meilleure applicabilité du modèle de pseudo second ordre.

Pour le modèle de la diffusion intra particulaire (Figure V.29), nous avons calculé les paramètres K_{int} et C . d'après le Tableau V.10, on remarque que pour les deux concentrations choisies de 50 et 100 mg/L, la valeur de C augmente, augmentant ainsi l'épaisseur de la couche limite [14].

Le modèle de diffusion intra-particulaire décrit moins bien la cinétique d'adsorption de la Rhodamine B avec des coefficients de corrélation relativement bas, inférieur à 0,90

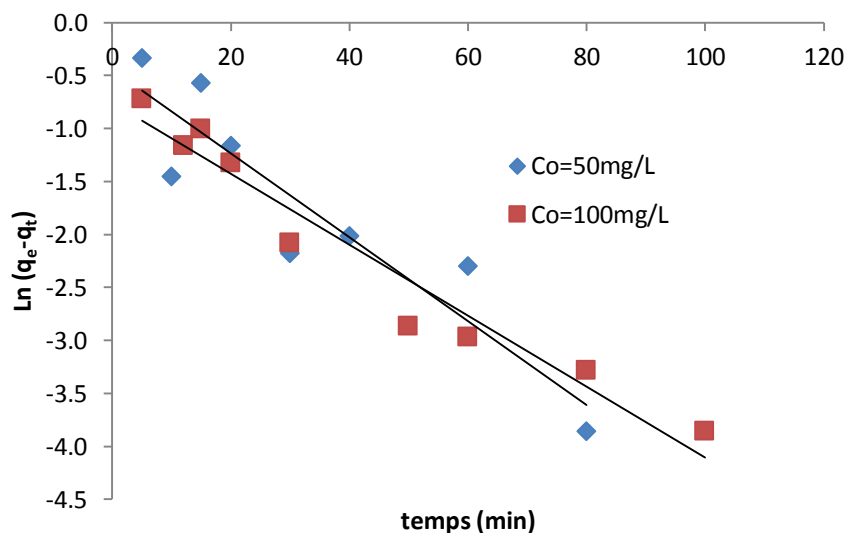


Figure V.27. Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination de la Rhodamine B

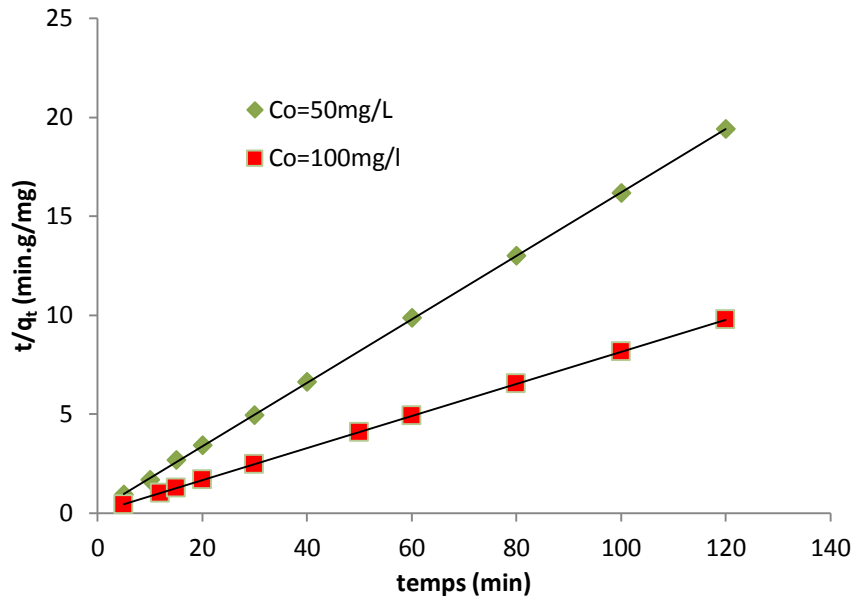


Figure V.28 : Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination de la Rhodamine B

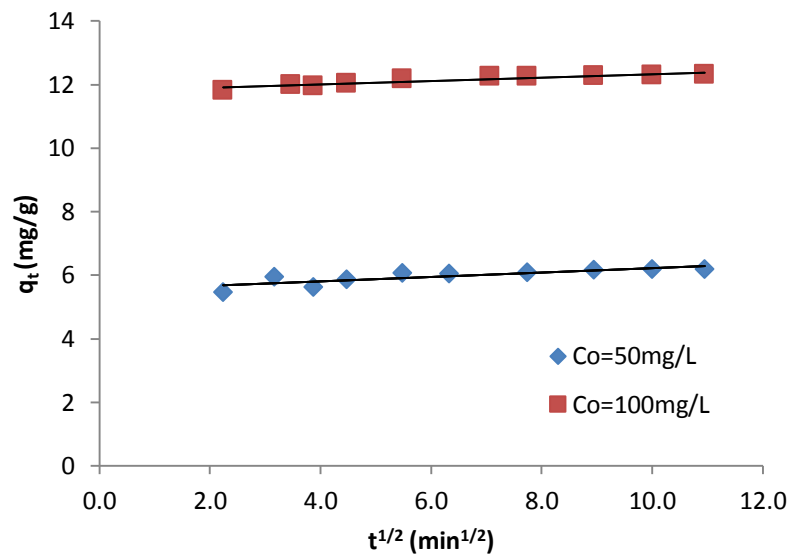


Figure V.29: Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination de la Rhodamine B

Tableau .V.10: Résultats de la cinétique de l'adsorption de la Rhodamine B

C ₀ (mg/L)	Modèle linéaire		Modèle non linéaire	
	50	100	50	100
q_e exp (mg /g)	6,182	12,308	6,182	12,308
Pseudo 1^{er} ordre				
q _e cal (mg/g)	0,640	0,56	6,0907	12,171
K ₁ (min ⁻¹)	0,0396	0,033	0,4448	0,7075
R ²	0,85	0,95	0,55	0,6431
APE%	89,2	92,1	1,47	1,11
Pseudo 2nd ordre				

$q_e \text{ cal (mg/g)}$	6,25	12,346	6,1781	12,247
$K_2(\text{g/mg.min})$	0,157	0,209	0,2215	0,398
h	6,133	31,857	8,454	59,696
R^2	0,99	1	0,954	0,899
$APE\%$	49,7	1,75	0,06	0,49
Diffusion Intra-particule				
$q_e \text{ (mg/g)}$	5,52	11,79		
$K_{int} \text{ (mg/g .min}^{1/2}\text{)}$	0,07	0,0537		
R^2	0,69	0,86		
$APE\%$	10,7	4,2		

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que le modèle de pseudo-second ordre est le modèle cinétique le mieux approprié pour décrire la biosorption des deux colorants sur les feuilles du pistachier lentisque.

V.4.2. Cinétique d'adsorption du Plomb(II) et du cadmium(II)

L'adsorption des deux métaux étudiés en solutions simples (Pb^{2+} et Cd^{2+}) montre que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 mn pour les deux ions avec un taux d'élimination de 92% pour le Plomb et 98 % pour le Cadmium. En effet, l'adsorption est caractérisée par une fixation très rapide et les teneurs moyennes à la saturation des ions Pb^{2+} et du Cd^{2+} sont respectivement de 24,74 et 23,85 mg/g pour une concentration initiale de 100 mg/L.

Les résultats de la cinétique d'adsorption des deux métaux Plomb et Cadmium étudiés par le Lentisque sont donnés dans les Tableau V .11 et V.12 puis détaillés dans l'Annexe . Les résultats montrent que les valeurs des coefficients de détermination (R^2) sont proches ou égales à 1 pour le modèle pseudo-second ordre pour les deux régressions linéaires et non linéaires pour les deux métaux lourds à des concentrations initiales de 100 et 200mg/L et que les valeurs expérimentales ($q_{e,exp}$) et calculées de ($q_{e,cal}$) pour les deux métaux étudiés sont très proches l'une de l'autre. D'autre part, les valeurs calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre linéarisé ne correspondent pas à des valeurs expérimentales, contrairement aux valeurs calculées non linéaires, qui reflètent des situations plus réalistes [15,16]. Il existe des problèmes associés à la linéarisation d'une équation de nature non linéaire à l'aide de diverses transformations. La principale préoccupation lors de la transformation de données pour obtenir une équation linéarisée est la connaissance de la structure d'erreur des données et comment cette structure est affectée

par la manipulation mathématique des données [17]. Par conséquent, des valeurs R^2 plus élevées ne sont pas nécessairement significatives.

Les deux modèles cinétiques sont ensuite testés à l'aide du pourcentage moyen d'erreurs calculé dont les valeurs, pour les modèles cinétiques linéaires du pseudo-premier et deuxième ordre, sont aussi données dans les Tableau V.11 et V.12. On peut voir que le calcul des erreurs entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par les modèles linéaires sont en nette faveur du modèle du pseudo second ordre que ce soit pour le Plomb ou le Cadmium et pour les deux concentrations de 100 et 200mg/L. En effet, les pourcentages moyen des erreurs sont les moindres en appliquant ce modèle.

Les méthodes non linéaires seraient des techniques plus appropriées pour prévoir la cinétique de la biosorption. On peut dire que les deux modèles cinétiques de régressions non linéaires (modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre) peuvent décrire la cinétique d'adsorption des deux métaux sur le biosorbant étudié. Donc les processus d'adsorption physique et chimique peuvent être impliqués dans le processus global de la biosorption [15,18].

Pour le troisième modèle appliqué, le taux de diffusion d'intra-particule, présente trois étapes, la première étape est attribuée à la diffusion rapide de l'adsorbant par la solution sur la surface externe de l'adsorbant et la deuxième décrit l'étape progressive d'adsorption, où la vitesse de diffusion d'intra-particule est lente [19]. Cette étape est attribuée à l'étape finale d'équilibre. k_{int} c'est une constante du taux de diffusion intra-particule et ces valeurs sont déterminées à partir de la pente de la deuxième partie linéaire, l'ordonnée à l'origine qui est la constante C donne une indication sur l'épaisseur de couche limite des métaux vers l'adsorbant. Plus elle est grande, plus l'effet de la couche limite est grand. Le modèle intra-particulaire décrit la cinétique d'adsorption du Pb(II) et Cd(II). Les courbes indiquent une caractéristique linéaire et que la diffusion intra-particulaire commande le processus de la biosorption .

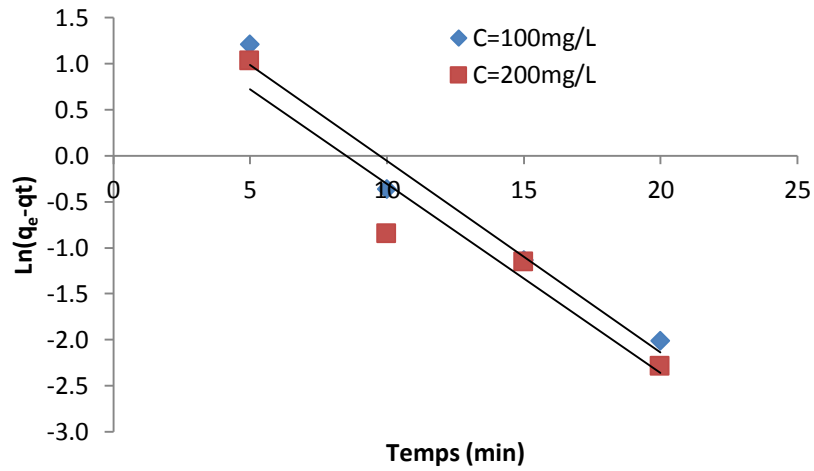


Figure V.30 : Modèle cinétique du Pseudo-premier ordre de la biosorption du Pb(II)

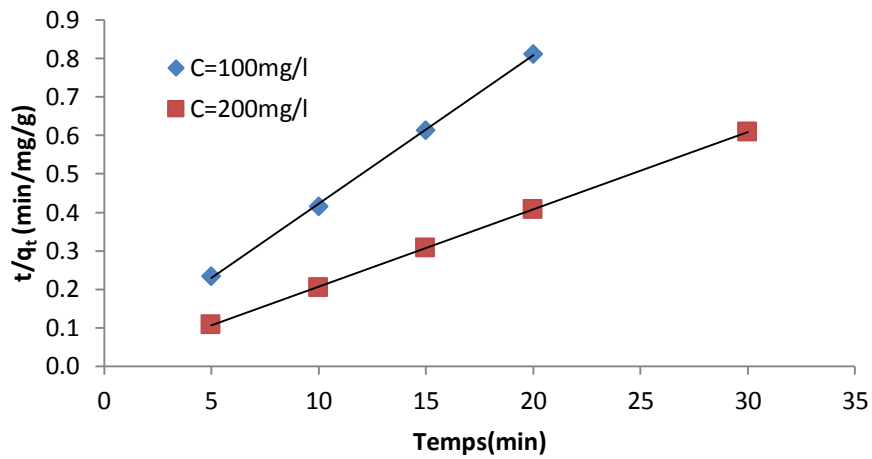


Figure V.31 : Modèle cinétique du Pseudo-deuxième ordre de la biosorption du Pb(II)

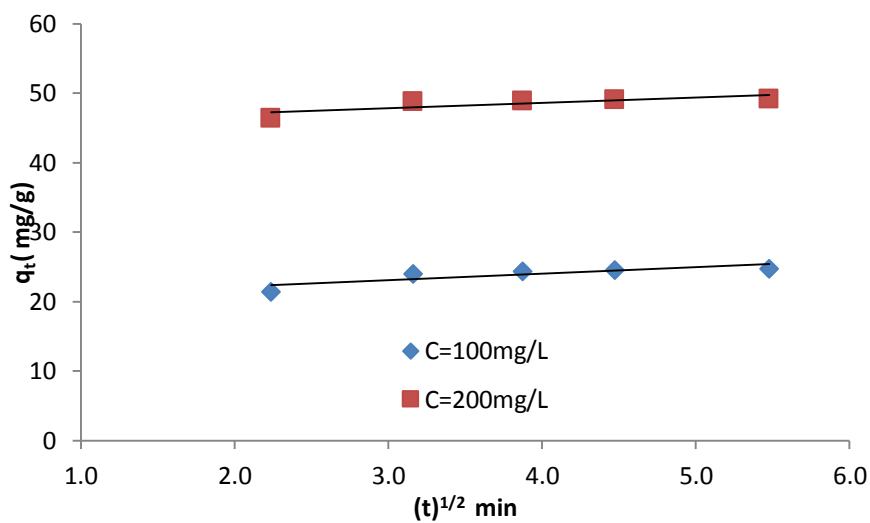


Figure V.32 : Modèle cinétique de la diffusion Intra-particulaire du Pb(II)

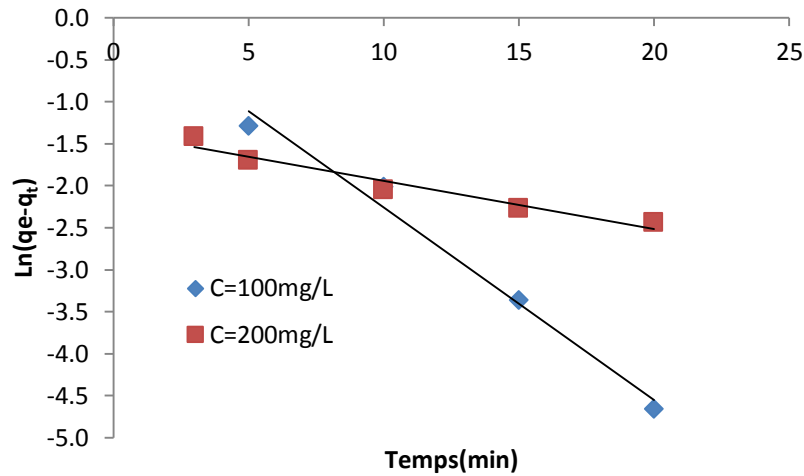


Figure V.33 : Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption du Cd(II)

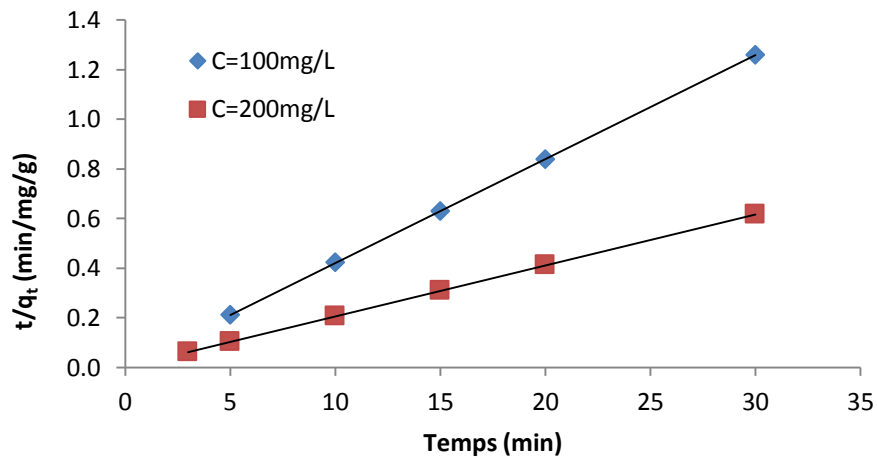


Figure V.34 : Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption du Cd(II)

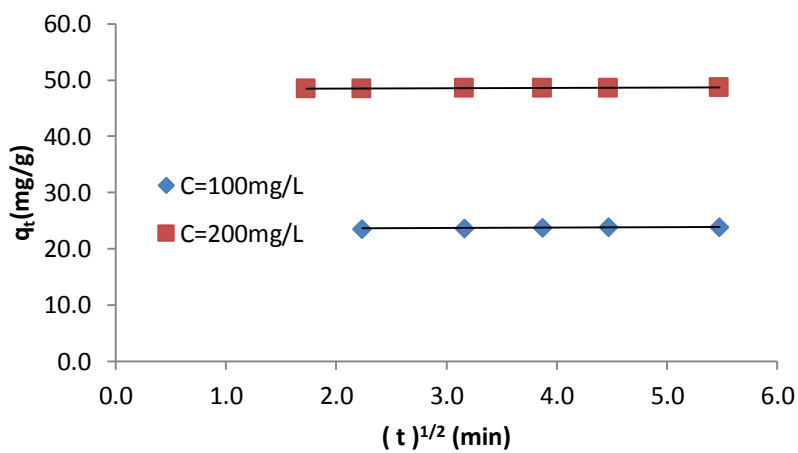


Figure V.35 : Modèle cinétique de la diffusion Intra-particulaire du Cd(II)

Tableau V.11: Résultat de la cinétique de l'adsorption de Pb(II)

Co (mg/L)	Modèle linéaire		Modèle non linéaire	
	100	200	100	200
q_e (exp)(mg/g)	24,74	49,11	24,74	49,11
Pseudo 1^{er} ordre				
q_e (cal)(mg/g)	7,63	5,74	24,582	49,068
K_1	0,208	0,213	0,406	0,582
R^2	0,971	0,935	0,99	0,99
APE (%)	69,2	88,3	0,64	0,31
Pseudo 2nd ordre				
q_e (mg/g)	26,31	50	25,862	50,109
K_2	0,041	0,08	0,0397	0,0534
h	28,38	200	26,55	134,08
R^2	0,999	1	0,94	0,93
APE (%)	6,3	1,8	4,5	0,12
Diffusion intraparticule				
K_{int}			0,372	0,216
C			22,92	48,06
R^2			0,97	0,98
APE (%)			7,35	2,13

Tableau V. 12 : Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption de Cd(II)

Co (mg/L)	Modèle linéaire		Modèle non linéaire	
	200	100	200	100
q_e (exp) (mg/g)	48.71	23.85	48.71	23.85
Pseudo-1^{ère} ordre				
q_e (calc) (mg/g)				
k_1 (min^{-1})	0.256	0.936	48.56	23.79
R^2	0.054	0.215	1.22	0.937
APE (%)	0.95	0.99	0.68	0.80
	99,4	96,07	0,3	0,25
Pseudo-2^{ème} ordre				
q_e (calc) (mg/g)	48.78	23.92	48.65	23.92
k_2 (g/mg min)	0.84	0.582	1.0658	0.55
h (mg/g min)	2000	333.33	2522.76	314,69
R^2	1	1	0.92	0.97
APE (%)	0,14	0,29	0,30	0,29
diffusion Intra-particule				
k_{int} ($\text{mg/g min}^{1/2}$)			0,0428	0,123
C (mg/g)			48,44	23,31
R^2			0,96	0,96
APE (%)			0,55	2,26

V.5 Etude thermodynamique de la biosorption

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption [20].

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. Dans l'adsorption, les réactions physico-chimiques, donnent la relation entre la constante d'équilibre et la température sous l'hypothèse que ΔH est constante dans la gamme des températures étudiées et peuvent être exprimées par l'équation de Van't Hoff [21,22] :

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption, tels que ΔG et ΔS peuvent également être obtenus à partir des relations (17 et 18) citées dans le chapitre III

La constante d'équilibre, K_d , peut être définie comme:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq}.m.1000} \quad (V-2)$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

V : volume de l'adsorbat (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

Les valeurs de ΔH^0 pour les systèmes étudiés ainsi que pour les polluants ont été calculées à partir de la pente de la régression linéaire de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

V.5.1. Substances organiques

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, et d'autre part, elle fournit de l'énergie pour les particules ioniques qui leur permet à leur tour de surpasser les forces de répulsion avec les

supports jusqu'à saturation. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption [23].

V.5.1.1. Bleu de méthylène

Les paramètres thermodynamiques estimés tels que ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 pour chaque température et pour les différentes concentrations sont résumés dans les Tableaux V.13 et V.14.

Tableau V.13 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène

Température (K)	298		303		313	
$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	3,36		3,3		3,19	
$C_o \text{ (mg/L)}$	200	300	200	300	200	300
$C_{eq} \text{ (mg/L)}$	1,49	1,08	1,25	0,91	0,53	0,79
% élimination	99,26	99,64	99,38	99,7	99,74	99,74
$\text{Ln } K_d$	2,81	3,55	2,99	3,72	3,86	3,86

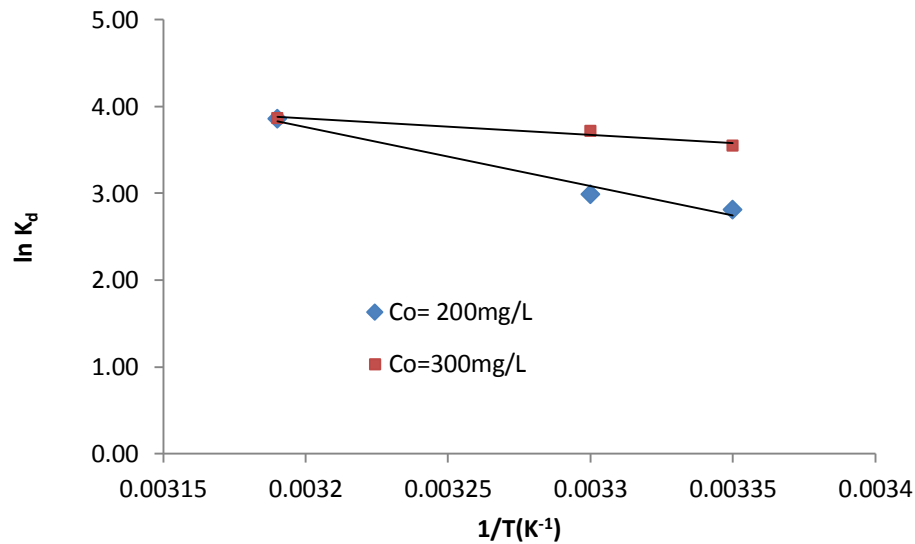


Figure V.36 : Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène

Tableau V.14 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène

[Co] (mg/L)	Equations	ΔG^0 (kJ/mole)			ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
		298K	303 K	313K		
200	$y = -6736X + 25,31$ $R^2 = 0,977$	-6,97	-7,54	-10,05	56,00	210,43
300	$y = -1866X + 9,83$ $R^2 = 0,93$	-8,79	-9,37	-10,05	15,51	87,00

V.5.1.2. La Rhodamine B

Tableau V.15 : Résultats de l'effet de température sur l'adsorption de la Rhodamine B

Température (K)	298		303		313	
	1/T 10 ⁺³ (K ⁻¹)		3,3		3,19	
Co (mg/L)	50	100	50	100	50	100
C _{eq} (mg/L)	0,502	1,435	0,415	1,063	0,300	0,928
% élimination	98,99	98,56	99,17	98,93	99,40	99,07
Ln K _d	2,511	2,15	2,703	2,454	3,032	2,592

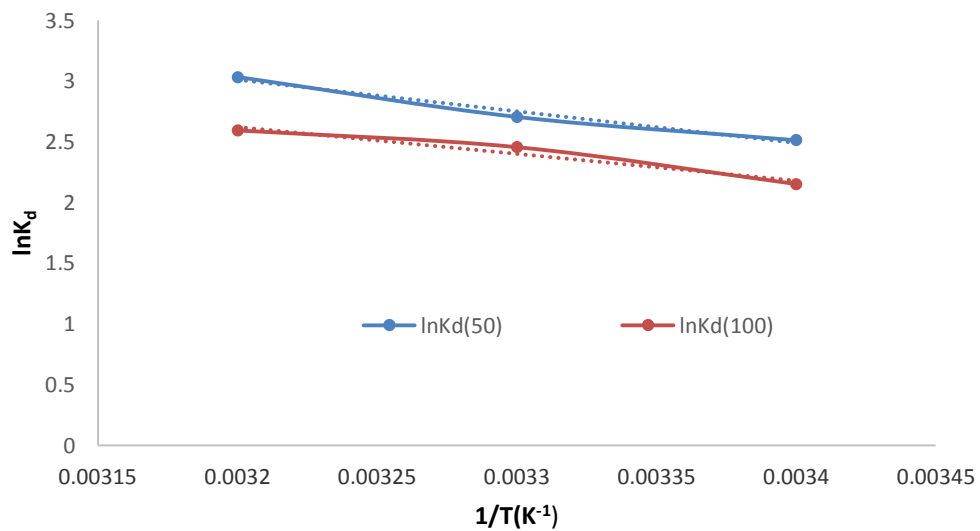


Figure V.37 : Effet de la température sur l'adsorption de la Rhodamine B

Tableau V.16 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la Rhodamine B

[Co] (mg/L)	Equations	ΔG^0 (kJ/mol)			ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)
		298K	303 K	313K		
50	y=-2605X+11,34 $R^2=0,977$	-6,117	-6,808	-7,890	21,66	94,32
100	y= -2210X+9,69 $R^2=0,955$	-5,238	-6,182	-6,744	18,37	80,58

Les variations de l'énergie libre, de l'enthalpie et de l'entropie sont déterminées à partir du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$; représenté par les Figures V.37 et V.38 qui montrent une bonne linéarité, où les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0,95.

Le calcul de ces paramètres thermodynamiques à partir des valeurs des pentes et des valeurs extrapolées, Tableaux (V.15 et V.16), permet de conclure que la biosorption des deux colorants étudiés est un processus favorable et spontané car les valeurs de ΔG^0 sont négatives avec une constante thermodynamique réactionnelle >1 [24], de plus ΔG^0 décroît quand la température augmente montrant ainsi que l'élimination du polluant considéré est favorisé. Par ailleurs, la valeur positive de ΔH^0 indique que le processus est de nature endothermique [25]. Le processus d'adsorption est considéré comme réversible et physique ; ΔH^0 est inférieur à 50 kJ/mol.

L'entropie ΔS^0 peut être aussi utilisée pour décrire le désordre de l'interface solide-solution durant le processus d'élimination. Les valeurs positives de ΔS^0 suggèrent l'aspect aléatoire accru à l'interface solide- liquide lors de l'adsorption des molécules des deux colorants sur les sites actifs de la surface de l'adsorbant. La valeur positive de ΔS^0 indique également une bonne affinité de Rhodamine B et du bleu de méthylène avec notre biosorbant.

V.5.2. Les substances inorganiques

V.5.2.1. Le Plomb

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du Pb(II) a été effectuée entre 25 et 40 °C. La variation du degré d'adsorption par rapport à la température a été expliquée en fonction des paramètres thermodynamiques (ΔH^0 , ΔG^0 et ΔS^0) déterminés auparavant et du tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ donnant une droite (Figure V.38) permettant d'obtenir les valeurs de ΔH^0 à partir de la pente et de ΔS^0 à partir de l'ordonnée à l'origine. Les valeurs de ces paramètres thermodynamiques, sont présentées dans le Tableau V.17

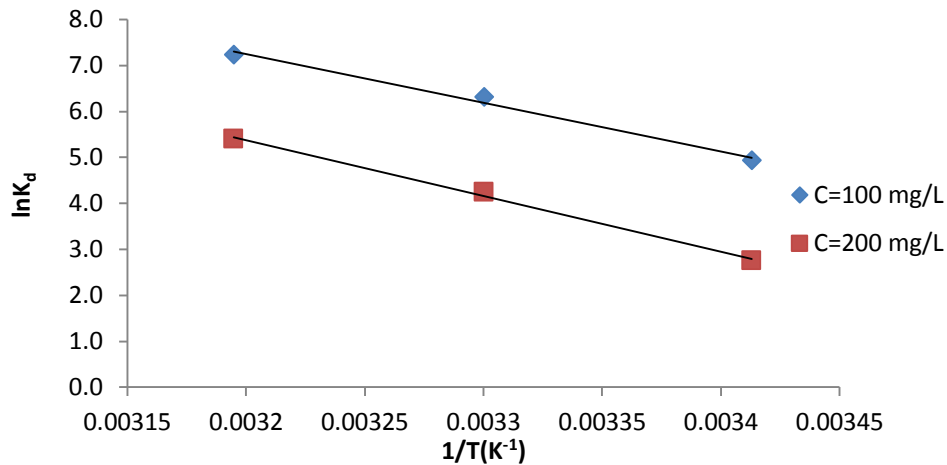


Figure V.38. Evolution de la constante d'adsorption ($\ln K_d$) du plomb en fonction de T

Tableau V.17: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Pb(II)

	$T(K)$	$\ln K_d$	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)
Co=100 mg/L	293	4,930	-12,010	88,012	0,342
	303	6,318	-15,916		
	313	7,235	-18,826		
Co=200 mg/L	293	2,747	-6,692	101,272	0,369
	303	4,235	-10,67		
	313	5,401	-14,055		

Les valeurs négatives de ΔG^0 indiquent la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption. Il est clair que les valeurs positives de ΔH^0 suggèrent la nature endothermique du processus d'adsorption.

En général, la variation de l'enthalpie due à la chimisorption est supérieure à 80 kJ/mol. Elle est plus importante que celle due à la physisorption (< 80 kJ/mol) [26]. Les valeurs de ΔH^0 obtenues entre 88 et 101 kJ/mol confirment que les interactions avec le plomb sont de nature chimique. Cela est probablement dû à la formation de chélate vis à vis l'ion métallique qui est une force importante de nature chimique.

Les valeurs de ΔS^0 obtenues sont positives, indiquant une augmentation de désordre en raison de l'adsorption. Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat. Avant que l'adsorption se produise, les ions métalliques près de la surface de l'adsorbant sont dans un état plus ordonné. Comme résultat, la distribution de

l'énergie de rotation et de translation entre certaines molécules doit augmenter avec l'augmentation de l'adsorption en donnant une valeur positive de ΔS^0 et l'aspect aléatoire augmentera à l'interface solide – solution durant le processus de l'adsorption [27].

V.5.2.2. le Cadmium

Nous avons aussi étudié l'influence de la température sur l'adsorption du Cadmium sur le lentisque ce qui nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques.

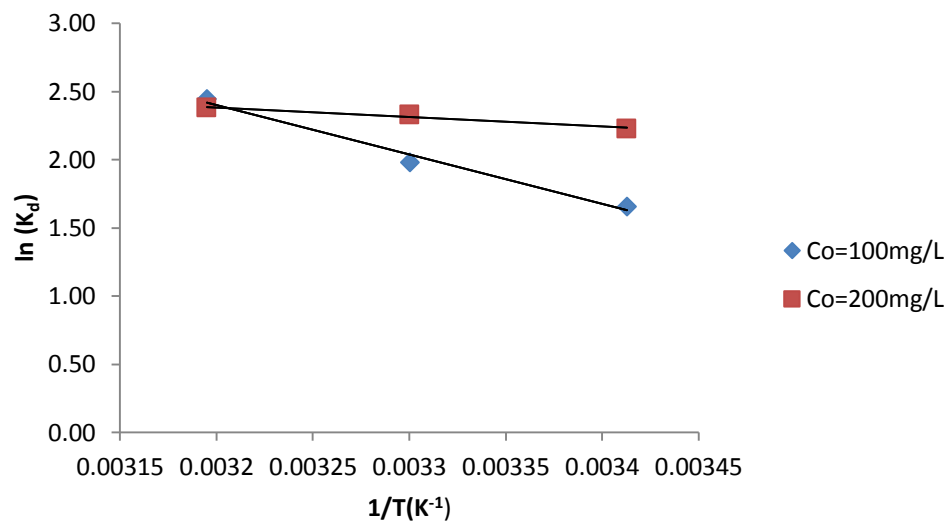


Figure V.39 : Evolution de la constante d'adsorption ($\ln K_d$) du Cadmium en fonction de T

Tableau V.18: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Cd(II)

	T(K)	$\ln K_d$	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)
C ₀ =100mg/L	293	1,658	-4,038	30,021	0,116
	303	1,980	-4,988		
	313	2,447	-6,368		
C ₀ =200mg/L	293	2,227	-5,425	5,862	0,038
	303	2,327	-5,862		
	313	2,380	-6,194		

Nous constatons que :

Les valeurs négatives de (ΔG^0) de l'adsorption du Cadmium sont dues au fait que le processus d'adsorption était spontané et rapide comme pour les autres polluants et cette spontanéité augmente avec la température.

La valeur positive de ΔH^0 indique la nature endothermique de l'adsorption. Les valeurs faibles de cette chaleur <40 kJ/mol indique que le processus est réversible et physique.

La variation d'entropie ΔS^0 est une mesure de désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas, la valeur positive de ΔS pour l'adsorbant, reflète l'affinité du Cadmium et indique l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide - liquide durant cette adsorption.

Il nous a paru utile d'établir une bibliographie de l'adsorption des substances organiques et inorganiques étudiées, et faire une comparaison entre notre biosorbant et d'autres biosorbants puisés de la littérature selon leurs capacités maximales d'adsorption (q_{max}).

Les Tableaux ci-dessous regroupent quelques résultats obtenus par différents chercheurs

Tableau V.19 : Comparaison des capacités d'adsorption de la Rhodamine B et du bleu de méthylène sur différents adsorbants

Adsorbant	Biosorbant	q_{max} (mg /g)	Ref.
Bleu de méthylène	Coque de cacahuète	68,00	[28]
	Biosorbant <i>Cynara cardunculus</i>	333,00	[29]
	Poudre de feuilles d'ananas	296,83	[30]
	<i>Eucalyptus globulus</i>	250,00	[29]
	Déchets de coton	240,00	[31]
	Coque d'arachide	161,30	[32]
	Feuilles du pistachier lentisque	76,92	Ce travail
Rhodamine B	<i>Dika nut</i> (Nigeria)	52,90	[33]
	<i>Cedar cone</i> (Algérie)	4,55	[34]
	<i>Aleurites molucanna</i> brute	57,00	[35]
	<i>Maranta arundinacea</i>	88,40	[36]
	Coque de Riz	478,50	[37]
	Feuilles du pistachier lentisque	83,30	Ce travail

Tableau V.20 : Comparaison des capacités d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sur différents adsorbants

Biosorbants	Pb(II)	Cd(II)	Réf.
Boues activées	131,6	84,30	[38]
Biomasse fongique	47,40	35,90	[39]
<i>Phanerochae chrisosporium</i>	85,86	27,79	[40]
Biomasse algale	93,46		[41]
Algue <i>Ulva Lactuca</i>	34,70	29,20	[42]
Déchets de tige de raisin	49,88	27,87	[43]
Boues laitières	148,6	66,70	[44]
Macro algues marine verte (<i>pachynema</i>)	83,33	18,86	[45]
Feuilles du pistachier lentisque	237,38	234,00	Ce travail

Références Bibliographiques

- [1] G. G. Stavropoulosa , G. S. Skodrasb And K. G. Papadimitrioua. *Effect Of Solution Chemistry On Cyanide Adsorption In Activated Carbon. Applied Thermal Engineering* 74 (2015) 182-185.
- [2] Daniel Kibami, Chubaakum Pongenerl , K. S. Rao and Dipak Sinha. *Preparation and characterization of activated carbon from Fagopyrum esculentum Moench by HNO₃ and H₃PO₄ chemical activation . Der Chemica Sinica,5 (2014) 46-55.*
- [3] C. A. Toles ,W. E. Marshall and M. M. Johns, *Surface functional groups on acidactivated nutshell carbons. J Carbon*, 37 (1999) 1207–1214.
- [4] I. I. Salame, T.J. Bandosz, *Comparison of Surface Features of Wood Based Activated Carbons, J Ind Eng Chem*, 39 (2000) 301-306.
- [5] A.Seco, P.Marzal, and C.Gabaldon, *Study of the Adsorption of Cd and Zn onto an Activated Carbon: Influence on pH, Cation Concentration, and Adsorbent Concentration. Separation Science and Technology* 34, (1999). 1577.411.
- [6] J.Rivera-Utrilla, and M.A. Ferro-Garcia, *Study of Cobalt Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbons from Almond Shells. Carbon* 25, 645. (1987).
- [7] R.J. Martin and K.O. Iwugo *Selection criteria for commercial activated carbons in wastewater treatment. Publ. Hlth Engr*, 982, 16, 73 – 82.
- [8] K.M. Kifuani, W.M.Mukana, D.P.Ndelo, F.Nsuadi et S.Mubo *Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. Rev. Cong. Sci. Nucl*, (2002). 18, ½, 135-144
- [9] L.M.Sun, F.Meunier, *Adsorption. Aspects théoriques. Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés. (2003). J* 2730.
- [10] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, *Mutation Research* 465 (2000) 11-26.
- [11] EPA, *Integrated Risk Information System, Azobenzène CASRN 103-33-3, may 1998.*
- [12] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2) (1982) 101-243.
- [13] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, (1984).*
- [14] H. Zhi-jun, W. Nan-xi, T. Jun, C. Jian-qiu, Z. Wen-ying, *Kinetic and equilibrium of cefradine adsorption onto peanut husk, J Desalination and Water Treatment*, 37 (2012) 160–168.

- [15] K.V.Chen, S.S.Lv, Y.J.P.cheng, S.H.Yin, *Preparation and characterization of rice husk/ferrite composites*, *chin.chem.Lett.* , 21 (2010) 122-126
- [16] W.J.Weber Jr.,J.C.Morris,*Kinetics of adsorption on carbon from solution*, *J.SanitEng.Div. ASCE*,89 (1963) 31-59
- [17] M.I. El Khaiary, G.F. Malash, *Common data analysis errors in batch adsorption studies* *Hydrometallurgy* 105(2011) 314 - 320.
- [18] B. Koumanova, P. Peeva-Antova, Z.Yeneva, *Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions on activated carbon –Kinetic study*, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, 40 (2005) 213-218.
- [19] R. Ayyappan, A. Carmalin Sophia, K. Swaminathan, S. Sandhya, *Process Biochem.* 40 (2005) 1293–1299
- [20] M. M. Abou-Mesalam, *Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 225, (2003) 85–94.
- [21] S. Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. *Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption*. *J Bioresource Technology*, 99 (2008) 6214–6222.
- [22] E. Tertre. *Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺ , Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation*, université de Toulouse 2005.
- [23] S.A. Larson, J.A. Widegren and J.L. Falconer, *Oxidation on titania discussion of rate limiting step on oxides*. *J Catalysis*. 157 (2) (1995) 611-625.
- [24] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed .*Adsorption of basic dye on high-surface area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346.
- [25] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. *Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye*. *Journal of Hazardous Materials* ;153(2008) p 152–156
- [26] E. Errais *Réactivité de surface d'argile naturelle : Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. *Thèse de doctorat*. (2011). Université de Strasbourg.
- [27] M. E. Argun, D. Sukru, O. Celalettin, M. Karatas , *Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics*. *Journal of Hazardous Materials*, 141, (2007). 77–85.
- [28] Renmin, Gang. Meili, Chao. Yang, Ying Zhi Sun, Jian chen. *Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull*. *Journal of Hazardous Materials*. (2005).

[29] Ouldoumna Aoumria, « Etude de la biosorption de certains colorants basiques » thèse de doctorat (2013), Université de Mostaganem

[30] A. Seco, P. Marzal and C. Gabaldon, Study of the Adsorption of Cd and Zn onto an Activated Carbon: Influence on pH, Cation Concentration, and Adsorbent Concentration, *J Separation Scie and Techn*, 34 (1999) 1577-1593.

[31] J.X. Lin, S.L. Zhan, M.H. Fang, X.Q. Qian and H. Yang, Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash, *J. Environ. Manage*, 87 (2008) 193–200.

[32] M.C. Ncibi, B. Mahjoub and M. Seffen, Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres, *J Hazard Mater*, 139 (2007) 280– 285.

[33] I. Adejumok, A. Folahan et O. Gabriel, Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution on *Irvingia gabonensis* biomass : Kinetics and thermodynamics studies, *Appl Water Sci*, 2017. Pp.2297-2307

[34] Z. Meriem et H. Oualid, Sorption of Rhodamine B by cedar cone : effect of pH and ionic strength, *energy procedia*, vol.18, (2012) pp. 1228-1239

[35] P. Debora Luiza, D. Carla Albertina, F. Zanatha, C. Danielle et R. Clovis Antonio, Adsorption of Rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria engineering journal*, 2016. pp 1713-1723.

[36] M. Ilayaraja, N.P. Krishnan, R. Sayee Kannan, Adsorption of Rhodamine-B and Congo red dye from aqueous solution using activated carbon: kinetics, isotherms, and thermodynamics, *IOSR J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.*, 5 (2013) 79-89.

[37] L. Ding, B. Zou, W. Gao, Q. Liu, Z. Wang, Y. Guo, X. Wang, Y. Liu, Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon, *Colloids Surf., A*, 446 (2014) 1-7.

[38] W. Xue-jiang, et al., Bio sorption of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge, *Journal of Environmental Sciences* 18 (5) (2006) 840–844.

[39] Lenka Svecova, Marketa Spanelova, Martin Kubal, Eric Guibal, Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies, *Separation and purification Technology* 52 (2006) 142–153.

[40] S. Ridvan, Adil Denizli, M. Yakup Arica, Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioresource Technology* 76 (2001) 67–70.

[41] V.K. Gupta, A. Rastogi, Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 407–414

[42] A. Sari, M. Tuzen, *Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (Ulva lactuca) biomass, Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 302–308.

[43] M. Martinez, N. Miralles, S. Hidalgo, N. Fiol, I. Villaescusa, J. Poch, *Removal of lead (II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, Journal of Hazardous Materials B133* (2006) 203–211.

[44] M. Sassi, B. Bestani, A. Hadj Said, N. Benderdouche, E. Guibal, *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by a local dairy sludge as a biosorbant, desalination* 262(2010)243-250

[45] J.I. Nirmal Kumar, Cini Oommen and Rita N Kumar *Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solution by Green Marine Macroalgae from Okha Port, Gulf of Kutch, India American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, 6 (3), 2009, 317-323,



CONCLUSION GÉNÉRALE

« Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont »

Aristote

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

La présente étude a pour objectif principal la valorisation d'une biomasse végétale naturelle issue de feuilles du Pistachier Lentisque (PL), en vue de la dépollution des eaux contaminées par des polluants organiques et inorganiques. A cet effet, les deux colorants Bleu de Méthylène (BM) et Rhodamine B (RhB), fréquemment utilisés dans l'industrie textile algérienne, ainsi que les deux cations métalliques du Plomb (Pb^{2+}) et du cadmium (Cd^{2+}) ont été sélectionnés pour élaborer le procédé de biosorption. La biomasse sèche du lentisque est utilisée à l'état natif c'est-à-dire sans prétraitements chimique, physique ou thermique préalables.

La première étape du travail consiste en une synthèse bibliographique, non exhaustive, relative à la pollution environnementale, au phénomène de biosorption, aux polluants organiques et inorganiques, ainsi qu'au biosorbant utilisé afin de traiter les effluents industriels.

La deuxième partie de l'étude a pour but la caractérisation du matériau ligno-cellulosique par différentes techniques chimiques et spectroscopiques. La mise en œuvre des études cinétique et thermodynamique, de l'équilibre de biosorption des deux colorants et des deux métaux présents en solution fait également partie des objectifs de ce travail expérimental.

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus, la caractérisation du matériau végétal a révélé que la biomasse du PL développait une surface spécifique accessible au BM de $186,72 \text{ m}^2/\text{g}$. La caractérisation en matière de microporosité a été accomplie par la détermination de l'indice d'iode. La valeur obtenue est de 429 mg/g alors que la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène, qui est un paramètre caractérisant la mésoporosité, donne la valeur de 184 mg/g .

Le pH de point de charge nulle pH_{zpc} du biosorbant a été déterminé, il est égale à 6,36.

Parallèlement, le titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surfaces, selon la méthode de Boehm, permet de confirmer que la surface du biosorbant possède un caractère faiblement à moyennement acide avec une prédominance à hauteur de 72% de composés phénoliques ou similaires qui est dû principalement à la lignine.

Ce résultat est corroboré par l'interprétation du spectre IRTF qui a mis en évidence les principaux groupements fonctionnels tels que :

Conclusion générale

Les acides carboxyliques, les phénols provenant de la lignine, alcools primaires et secondaires de la cellulose, esters et ether aliphatiques, amines et amides

L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage(MEB) permet de conclure qu'il ya existence d'une structure hétérogène.

Les expériences d'optimisation de la biosorption ont montré que la rétention des deux polluants inorganiques est plus rapide que celle des polluants organiques où l'équilibre est atteint au bout de 30 min pour les cations métalliques alors qu'il est de 120 min pour les colorants.

L'effet de la dose de biomasse a été étudié ; les résultats obtenus ont révélé que le maximum d'abattement des polluants inorganiques est obtenu pour une dose de 4 g/L et de 8g/L pour les colorants. Les mêmes essais d'optimisation du procédé ont montré que le pH initial de la solution influait sur l'opération d'élimination des deux métaux; ainsi, les valeurs de 5,22 et 5,62 se sont avérées optimales pour une biosorption maximale du plomb et du cadmium respectivement par le Lentisque.

Par ailleurs des pH acides sont plus favorables pour les colorants choisis, puisqu'on remarque que le pourcentage d'adsorption est plus important à des valeurs de 4 et 6 pour la Rhodamine B et le Bleu de Méthylène respectivement.

Le profil des isothermes des polluants étudiés est de type « L »selon la classification IUPAC, ce qui impliquerait des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant ainsi qu'une large distribution des pores.

La modélisation mathématique du présent procédé a conduit à la conclusion que les modèles d'adsorption développés par Langmuir, Freundlich et Temkin semblaient être les plus appropriés pour décrire les données expérimentales d'élimination des polluants choisis.

Le modèle de Langmuir, décrit mieux l'adsorption de toutes les substances étudiées sur le biosorbant sauf pour le Cadmium. Cela est confirmé par les valeurs du coefficient de corrélation qui sont moins élevées. La capacité d'adsorption pour le plomb étant de 237 mg/ g est supérieure à celle des deux colorants avec des capacités valeurs proches de 90 et 70 mg/ g pour la RhB et le BM respectivement.

Le modèle d'isotherme qui correspond le mieux à la biosorption du Cadmium est celui de Temkin. Cependant le calcul du pourcentage moyen d'erreur (APE) montre que ce modèle pourrait bien décrire la réaction, tout autant que celui de Freundlich. Ceci dit, le remplissage en multicouche est aussi envisageable pour les quatre polluants.

Conclusion générale

Cinétiquement, la modélisation a montré que le modèle de pseudo-second ordre représentait mieux l'évolution de la quantité adsorbée des quatre polluants étudiés avec le temps. Le choix du modèle cinétique a été confirmé par le calcul du pourcentage moyen d'erreur (APE).

Enfin, l'étude thermodynamique a révélé que le phénomène en question est endothermique, spontané et favorable ($\Delta G^\circ < 0$) ; une affinité entre le biosorbant et les molécules des quatre polluants pourrait exister.

Cette étude n'est qu'une tentative qui avait comme objectif de tester les feuilles du Pistachier Lentisque comme agent adsorbant en vue de la dépollution des eaux.

En conséquence, elle montre que le biosorbant est un excellent exemple de l'utilisation économique des déchets végétaux pour la protection de l'environnement sans aucun inconvénient. En raison de son abondance, cette ressource naturelle est une solution de rechange efficace comme biomasse pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques à partir de solutions aqueuses avec une utilisation prometteuse dans les procédés industriels.

La présente étude ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels. Elle pourrait être complétée et améliorée en essayant éventuellement de :

- Améliorer l'efficacité et le rendement du Lentisque vis-à-vis des polluants étudiés par activation physique et chimique ou une combinaison des deux.
- Penser au devenir du biosorbant chargé en polluants et à un éventuel traitement quant à régénération.
- Etudier la biosorption d'autres polluants organiques comme les pesticides, produits pharmaceutiques et hydrocarbures afin de valoriser le biosorbant davantage dans la lutte contre la pollution de l'environnement.



ANNEXES

Annexe

Tableau 1 : Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Bleu du Méthylène

C(mg/L)	0	1	2	3	4	5
ABS	0	0,174	0,372	0,533	0,748	0,903

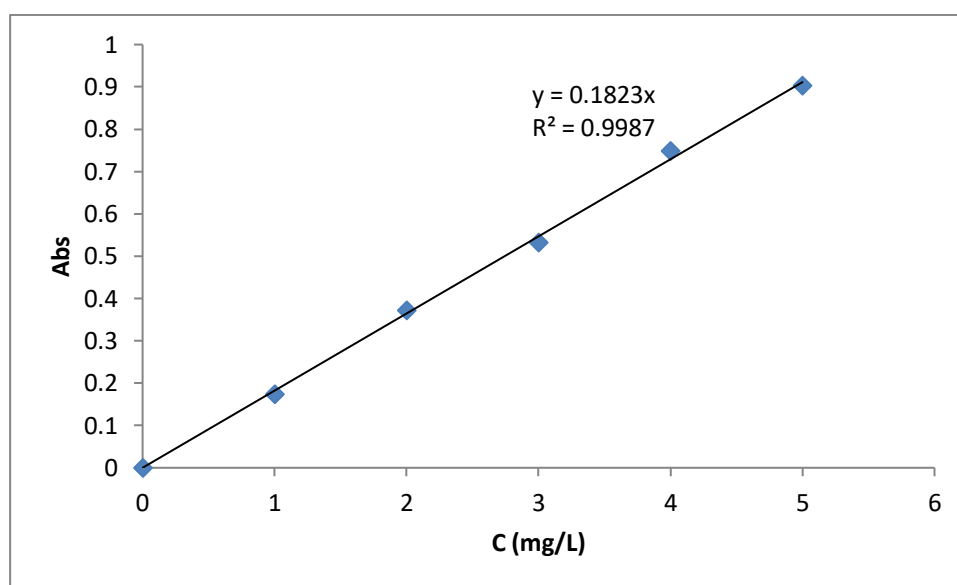


Figure 1: Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène

Tableau 2: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage de la Rhodamine B

C(mg/L)	0	2	4	6	8	10	15	20	30	40
ABS	0	0,046	0,094	0,134	0,183	0,231	0,343	0,464	0,676	0,899

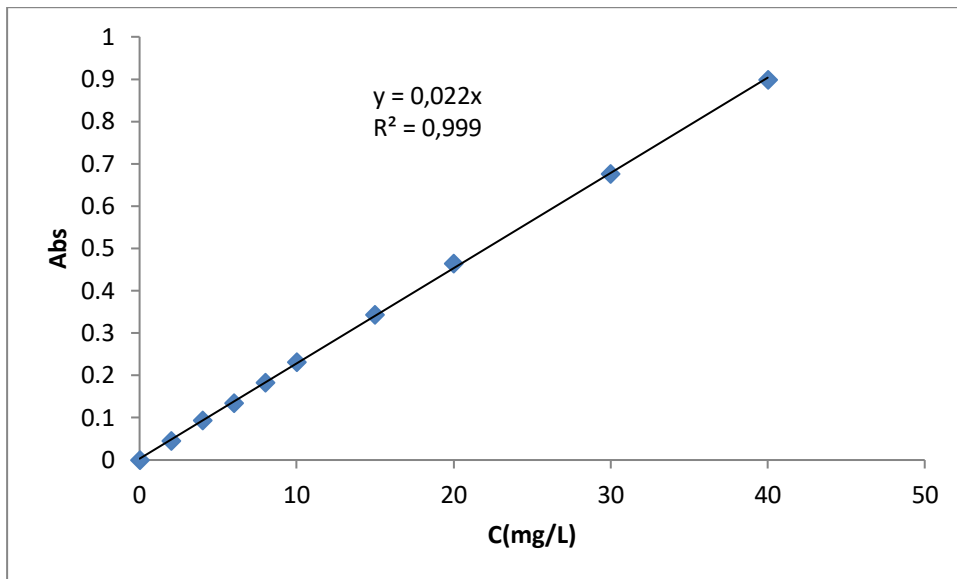


Figure2 : Courbe d'étalonnage de la Rhodamine B

Tableau 3 : Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage

C (ppm)	0	1	2	4
Abs	0	0,0164	0,0454	0,0897

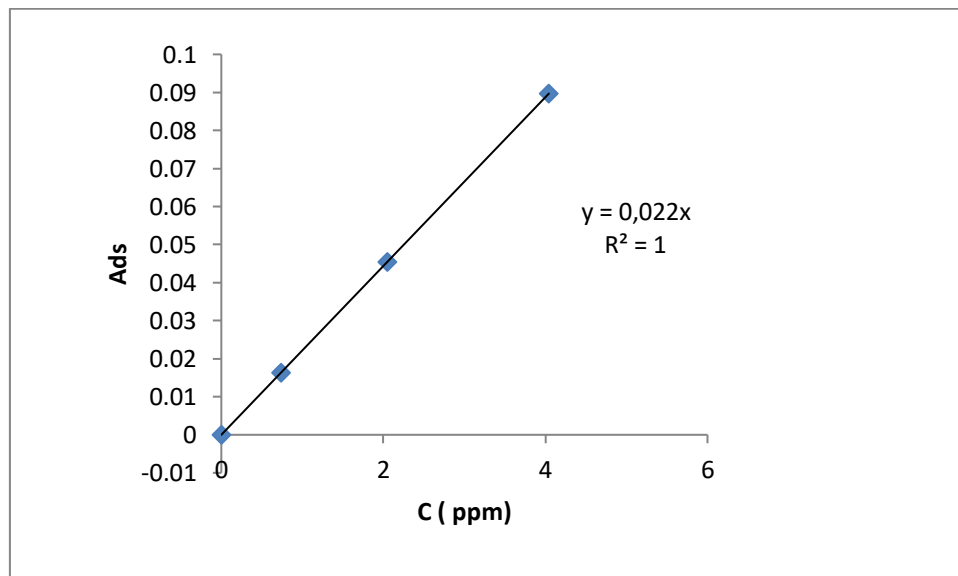


Figure 3 : Courbe d'étalonnage du Plomb

Tableau 4 : Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Cadmium

C (ppm)	0	1	2	4
Abs	0	0,4891	1,0332	1,5684

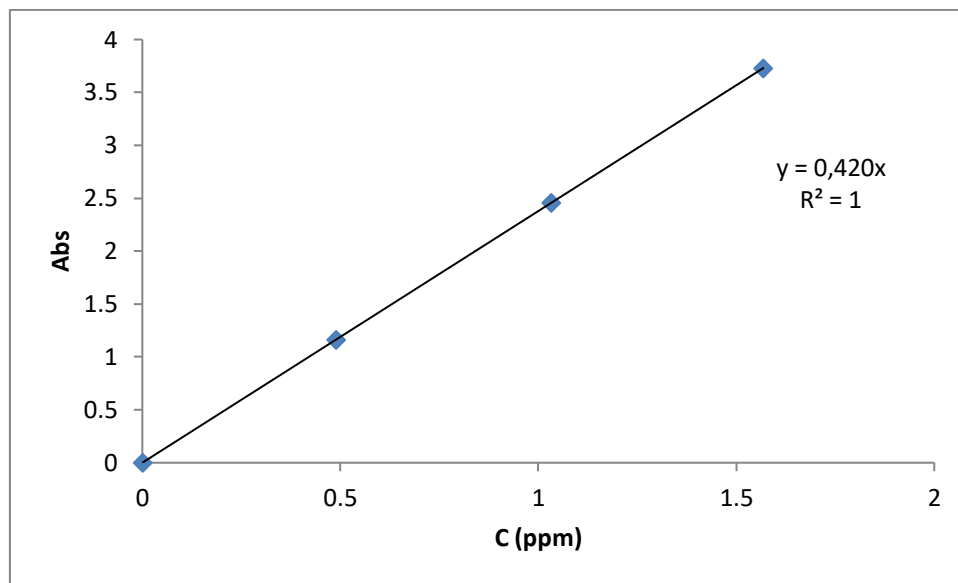


Figure4 : Courbe d'étalonnage du Cadmium

Tableau V.1 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Bleu de Méthylène

Co= 50 mg/L						
temps(h)	0,5	1	2	3	4	6
A	0,147	0,137	0,056	0,048	0,047	0,057
Ceq (mg/L)	0,8077	0,7527	0,3077	0,2637	0,2582	0,3132
%	98,38	98,49	99,38	99,47	99,48	99,37
Co= 100mg/L						
temps(h)	0,5	1	2	3	4	6
A	0,348	0,21	0,086	0,067	0,084	0,087
Ceq (mg/L)	1,9121	1,1538	0,4725	0,3681	0,4615	0,4780
%	98,09	98,85	99,53	99,63	99,54	99,52

Tableau V.2 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de la Rhodamine B

Co= 25mg/L								
temps	10	20	30	40	60	120	180	240
Abs	0,247	0,227	0,208	0,176	0,141	0,101	0,087	0,083
Ceq	1,19	1,10	1,00	0,85	0,68	0,49	0,42	0,40
taux %	95,23	95,61	95,98	96,60	97,28	98,05	98,32	98,40
Co= 50mg/L								
abs	1,229	0,59	0,409	0,424	0,373	0,306	0,327	0,266
Ceq	5,937	2,850	1,976	2,048	1,802	1,478	1,580	1,285
taux%	88,13	94,30	96,05	95,90	96,40	97,04	96,84	97,43

Tableau V.3 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Plomb

Co (Pb²⁺) =100mg/l				
t (min)	20	30	60	120
A	0,004	0,0032	0,0026	0,0014
Ceq	0,180	0,144	0,117	0,063
%	99,82	99,86	99,88	99,94
Co (Pb²⁺) = 200mg/l				
t (min)	20	30	60	120
A	0,084	0,07	0,073	0,007
Ceq	3,785	3,155	3,290	0,315
%	98,11	98,42	98,36	99,84

Tableau V.4 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Cadmium

Co (Cd²⁺) = 100mg/l				
t(min)	20	30	40	120
A	1,9968	1,9116	1,9938	1,9112
Ceq	4,749	4,547	4,742	4,546
%	95,251	95,453	95,258	95,454
Co (Cd²⁺) = 200mg/l				
t(min)	20	30	40	120
A	2,1458	2,2077	2,1654	2,1229
Ceq	5,104	5,251	5,150	5,049
%	97,448	97,374	97,425	97,475

Tableau V.5. Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du Bleu de méthylène

Co = 50 mg/L						
m(g)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
dose(g/L)	2	4	8	12	16	20
ABS	0,048	0,054	0,03	0,064	0,064	0,054
Ceq	0,264	0,297	0,165	0,352	0,352	0,297
%	99,473	99,407	99,670	99,297	99,297	99,407
Co =100mg/L						
m(g)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
dose(g/L)	2	4	8	12	16	20
ABS	0,28	0,134	0,085	0,074	0,074	0,093
Ceq	1,538	0,736	0,467	0,407	0,407	
%	98,462	98,527	99,066	99,187	99,187	

Tableau V.6. Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination de la Rhodamine

Co = 25 mg/L					
dose de l' adsorbant (g/l)	2	4	8	12	16
masse de l' adsorbant(g)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
Abs	0,486	0,093	0,071	0,132	0,098
Ceq(mg/l)	2,35	0,45	0,34	0,64	0,47
Taux %	90,61	98,20	98,63	97,45	98,11
Co=50 mg/L					
Masse(g)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
Abs	1,511	0,291	0,104	0,099	0,066
Ceq(mg/L)	7,299	1,406	0,502	0,4782	0,319
Taux %	85,40	97,19	99,00	99,04	99,36

Tableau V.7. Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du Plomb

Pb²⁺ = 200mg/l				
Masse(g)	0,05	0,1	0,2	0,3
A	0,2397	0,07	0,0495	0,0979
Ceq	10,802	3,155	2,231	4,412
%	94,60	98,42	98,88	97,79
Dose(g/L)	2	4	8	12

Tableau V.8. Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du Cadmium

Cd²⁺=200mg/L				
Masse(g)	0,05	0,1	0,2	0,3
A	2,3854	2,1654	2,1508	2,0295
Ceq(mg/L)	5,674	5,150	5,116	4,827
%	97,16	97,42	97,44	97,59

Tableau V.9 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du Bleu de méthylène

Co(mg/l) = 200mg/L						
pH	2,19	4,6	6,69	8,06	10,68	11,55
ABS	0,766	0,092	0,16	0,126	0,181	0,227
Ceq(mg/L)	4,209	0,505	0,879	0,692	0,995	1,247
%	97,90	99,75	99,56	99,65	99,50	99,38
Co(mg/l) = 300 mg/L						
pH	2,19	4,6	6,69	8,06	10,68	11,55
ABS	1,19	0,147	0,133	0,132	0,186	0,195
Ceq(mg/L)	6,538	0,505	0,879	0,692	0,995	1,247
%	97,82	99,83	99,71	99,77	99,67	99,58

Tableau V.10 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination de la Rhodamine B

Co(mg/l)= 25 mg/L						
pH	2,18	3,15	4	6,03	7,6	9,13
abs	0,017	0,023	0,032	0,046	0,043	0,233
Ceq	0,082	0,111	0,155	0,222	0,208	1,126
T	0,997	0,996	0,994	0,991	0,992	0,955
T%	99,67	99,56	99,38	99,11	99,17	95,50
Co(mg/l)= 50 mg/L						
pH	2,34	3,05	3,9	6,1	8,18	9,24
abs	0,089	0,064	0,136	0,169	0,176	0,311
Ceq	0,430	0,309	0,657	0,816	0,850	1,502
T%	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98	0,97
	99,14	99,38	98,69	98,37	98,30	97,00

Tableau V.11 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du Plomb et du Cadmium

Pb²⁺=200mg/l					
pH	2,66	3,85	5,22	7,22	8,66
A	1,2864	0,2207	0,0846	0,07	0,3932
Ceq	57,972	9,945	3,812	3,154	17,719
%	71,01	95,03	98,09	98,42	91,14
Cd²⁺=200mg/l					
pH	2,71	4,14	5,62	7,06	8,13
A	2,3343	2,2701	2,258	2,2077	2,1994
Ceq	5,552	5,3998	5,371	5,251	5,232
%	97,22	97,30	97,31	97,37	97,38

Tableau V.12: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Bleu de methylene

Co= 200 mg/L			
T(K)	298	303	313
ABS	0,271	0,227	0,096
1/T	0,00335	0,0033	0,00319
Ceq	1,49	1,25	0,53
Kd	16,66	19,92	47,27
LnKd	2,81	2,99	3,86
Co= 300mg/L			
T	298	303	313
ABS	0,196	0,165	0,143
1/T	0,00335	0,0033	0,00319
Ceq	1,08	0,91	0,79
Kd	34,70	41,24	47,60
ln Kd	3,55	3,72	3,86

Tableau V.13: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Rhodamine B

Co (mg/l)= 50			
Temperature(K)	293	303	313
Abs	0,104	0,086	0,062
K	0,207	0,207	0,207
ceq(mg/l)	0,502	0,415	0,300
Qe	6,187	6,198	6,213
Kd	12,315	14,919	20,742
Co (mg/l)= 100			
Temperature(K)	293	303	313
Abs	0,297	0,22	0,192
K	0,207	0,207	0,207
Ceq(mg/l)	1,435	1,063	0,928
Qe	12,321	12,367	12,384
Kd	8,587	11,636	13,352

Tableau V.14: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Plomb

C0(Pb2+)= 100mg/L			
T	293	303	313
A	0,004	0,001	0,0004
Ceq	0,180	0,045	0,018
Kd	138,4375	554,5	1386,625
LnKd	4,930	6,318	7,235
1/T	0,00341297	0,00330033	0,00319489
C0(Pb2+) = 200 mg/L			
T	293	303	313
A	0,07	0,016	0,005
Ceq	3,155	0,721	0,225
Kd	15,6	69,09375	221,65
LnKd	2,747	4,235	5,401
1/T	0,00341297	0,00330033	0,00319489

Tableau V.15: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Cadmium

Co(Cd²⁺)= 100mg/L			
T	293	303	313
A	1,9116	1,0027	1,0022
Ceq	4,547	2,385	2,384
Kd	5,248	10,232	10,238
LnKd	1,658	2,326	2,326
1/T	0,00341297	0,00330033	0,00319489
Co(Cd²⁺) =200mg/L			
T	293	303	313
1/T	0,00341297	0,00330033	0,00319489
A	2,2077	2,0019	2,0021

Ceq	5,251	4,762	4,762
Kd	9,272	10,251	10,250
LnKd	2,227	2,327	2,327

Tableau V.16 : Résultats des isothermes d'adsorption du Bleu de méthylène

C (mg/L)	100	200	300	400	500	600	650	700	850	900
Abs	0,073	0,202	0,239	0,155	0,165	0,524	0,725	0,523	0,994	0,582
fac.dil	1	1	1	10	10	25	25	50	50	100
Ceq	0,40	1,11	1,31	8,52	9,07	71,98	99,59	143,68	273,08	319,78
X/M	12,45	24,86	37,34	48,94	61,37	66,00	68,80	69,54	72,12	72,53
C/X/M	0,032	0,045	0,035	0,174	0,148	1,091	1,447	2,066	3,787	4,409
LN Ceq	-0,914	0,104	0,272	2,142	2,205	4,276	4,601	4,968	5,610	5,768
LN(X/M)	2,52	3,21	3,62	3,89	4,12	4,19	4,23	4,24	4,28	4,28

Tableau V.17 : Résultats des isothermes d'adsorption de la Rhodamine B

Co	25	50	100	150	200	250	350	450	600	650	700
K	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207
Abs	0,063	0,104	0,297	0,796	0,107	0,198	0,174	0,284	0,451	0,561	0,846
Ceq	0,304	0,502	1,435	3,845	0,517	0,957	0,841	1,372	2,179	2,710	4,087
coef de dilution	1	1	1	1	12,5	12,5	25	25	25	25	25
ceq apres dilution	0,30	0,50	1,43	3,85	6,46	11,96	21,01	34,30	54,47	67,75	102,17
x/m	3,09	6,19	12,32	18,27	24,19	29,76	41,12	51,96	68,19	72,78	74,73
log(ce)	-0,52	-0,30	0,16	0,58	0,81	1,08	1,32	1,54	1,74	1,83	2,01
log(x/m)	0,49	0,79	1,09	1,26	1,38	1,47	1,61	1,72	1,83	1,86	1,87
Ce/(x/m)	0,10	0,08	0,12	0,21	0,27	0,40	0,51	0,66	0,80	0,93	1,37

Tableau V.18 : Résultats des isothermes d'adsorption du Plomb

C	100	200	300	400	500	700	800	900
A	0,004	0,07	0,3085	0,5241	1,0484	1,8344	2,232	2,883
Ceq (mg/L)	0,180	3,155	13,90	23,62	47,25	82,67	100,59	129,92
X/m	24,955	49,21	71,52	94,09	113,19	154,33	174,85	192,52
Ceq/(X/m)	0,007	0,064	0,194	0,251	0,417	0,536	0,575	0,675
LOG Ceq	-0,744	0,499	1,143	1,373	1,674	1,917	2,003	2,114
LOG X/m	1,397	1,692	1,854	1,974	2,054	2,188	2,243	2,284

Tableau V.19 : Résultats des isothermes d'adsorption du Cadmium

C	100	200	300	400	500	600	700	800	900
A	1,9116	2,2077	2,3115	2,3971	2,6876	2,887	3,111	3,33	4,7015
Ceq	4,547	5,251	5,498	5,702	6,393	6,867	7,400	7,921	11,183
X/m	23,863	48,687	73,625	98,575	123,402	148,283	173,150	198,020	222,204
Ceq/(X/m)	0,191	0,108	0,075	0,058	0,052	0,046	0,043	0,040	0,050
LOG Ceq	0,658	0,720	0,740	0,756	0,806	0,837	0,869	0,899	1,049
LOG X/m	1,378	1,687	1,867	1,994	2,091	2,171	2,238	2,297	2,347

Tableau V.20: Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène

Co = 300 mg/L								
T	5	10	15	30	45	60	90	120
abs	0,566	0,292	0,212	0,14	0,223	0,149	0,142	0,125
Coef.dil	50	50	50	50	10	10	1	1
Ceq	155,495	80,220	58,242	38,462	12,253	8,187	0,780	0,687
x/m	18,06	27,47	30,22	32,69	35,97	36,48	37,40	37,41
T/Q	0,28	0,36	0,50	0,92	1,25	1,64	2,41	3,21
qe-QT	19,35	9,94	7,19	4,72	1,44	0,93	0,01	
LN	2,96	2,30	1,97	1,55	0,37	-0,07	-4,89	
t(min)	5	10	15	30	45	60	90	120

Co = 200 mg/L								
A	0,746	0,349	0,238	0,128	0,28	0,182	0,142	0,025
Ceq	4,099	1,918	1,308	0,703	1,538	1,000	0,780	0,137
x/m	24,488	24,760	24,837	24,912	24,808	24,875	24,902	24,983
T/Q	0,204	0,404	0,604	1,204	1,814	2,412	3,614	4,803
qe-QT	0,495	0,223	0,146	0,071	0,175	0,108	0,081	
LN	-0,702	-1,502	-1,921	-2,646	-1,741	-2,226	-2,519	
t1/2	2,236	3,162	3,873	5,477	6,708	7,746	9,487	10,954

Tableau V.21: Cinétique d'adsorption de la Rhodamine B

Co = 50 mg/L									
temp s	5	10	15	20	30	40	60	80	120
Abs	0,052	0,02	0,021	0,629	0,3	0,333	0,278	0,147	0,112
Ceq	0,251	0,096	0,101	3,038	1,449	1,608	1,342	0,710	0,541
coef de dilution	25	25	50	1	1	1	1	1	1
ceq	6,280	2,415	5,072	3,038	1,449	1,608	1,343	0,710	0,5410
Qt(mg/g)	5,465	5,948	5,615	5,870	6,068	6,049	6,082	6,161	6,1823
log((qe-qt)/qe)	-0,935	-1,421	-1,038	-1,297	-1,736	-1,666	-1,790	-2,466	
t/qt(50)	0,9149 1713	1,6812 1827	2,6709 6774	3,4070 5689	4,9432 8358	6,6127 5831	9,864 9722	12,984 4163	19,41 0041

Co = 100 mg/L										
tem ps	5	12	15	20	30	50	60	80	100	120
abs	0,09	0,835	0,924	0,759	0,525	0,412	0,403	0,38	0,353	0,318
coef de dilution	12,5	1								
ceq	5,434	4,034	4,46	3,666	2,54	1,990	1,947	1,836	1,705	1,54
Qt(mg/g)	11,8206522	11,9957729	11,942029	12,0416667	12,182971	12,2512077	12,2566425	12,2705314	12,2868357	12,307971
log(qe-qt)/qe)	-1,402	-1,595	-1,526	-1,665	-1,993	-2,336	-2,379	-2,516	-2,765	
t/qt(100)	0,423	1,000	1,256	1,660	2,462	4,081	4,895	6,519	8,138	9,749

Tableau V.22: Cinétique d'adsorption du plomb

Pb²⁺ = 100 mg/L					
t(min)	5	10	15	20	30
Qt	21,395	24,046	24,42	24,608	24,742
Qe-Qt	3,347	0,696	0,322	0,134	0
Ceq	14,421	3,818	2,321	1,568	1,2032
LN	1,208	-0,362	-1,133	-2,010	
t/Qt	0,234	0,416	0,614	0,813	1,213
t(1/2)	2,236	3,162	3,873	4,472	5,477
Pb²⁺ = 200mg/L					
t	5	10	15	20	30
Ceq	14,376	4,867	4,41	3,56	3,156
Qt	46,406	48,78325	48,8975	49,11	49,211
Qe-Qt	2,805	0,42775	0,3135	0,101	0
LN	1,031	-0,849	-1,160	-2,293	
t/Qt	0,108	0,205	0,307	0,407	0,610
t(1/2)	2,236	3,162	3,873	4,472	5,477

Tableau V.23: Cinétique d'adsorption du Cadmium

Cd²⁺ = 100 mg/L						
Ceq	5,714	5,143	4,747	4,646	4,607	
t	5	10	15	20	30	
Qt	23,572	23,714	23,813	23,839	23,848	
Qe-Qt	0,276	0,134	0,035	0,009	0,000	
LN(Qe-Qt)	-1,286	-2,012	-3,360	-4,656		
t/Qt	0,212	0,422	0,630	0,839	1,258	
t(1/2)	2,236	3,162	3,873	4,472	5,477	
Cd²⁺ = 200mg/L						
T	3	5	10	15	20	30
Ceq	6,12	5,884	5,667	5,566	5,502	5,15
Qt	48,47	48,529	48,58325	48,6085	48,6245	48,7125
Qe-Qt	0,242	0,183	0,12875	0,1035	0,0875	
LN	-1,419	-1,698	-2,050	-2,268	-2,436	
t/Qt	0,062	0,103	0,206	0,309	0,411	0,616
t(1/2)	1,732	2,236	3,162	3,873	4,472	5,477