



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D..... /2013

Thèse pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : CHIMIE

Présentée par

M^{me} OULDMOUMNA Aoumria

**ETUDE DE LA BISORPTION DE CERTAINS COLORANTS
BASIQUES**

Date de soutenance : 29/10/2013

Devant le Jury

Président	M. ADDOU Ahmed	Pr	Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
Examineur	M. BELOUATEK Aissa	Pr	Centre universitaire de Relizane
Examineur	M. HADJEL Mohamed	Pr	UST- Mohamed Boudiaf d'Oran
Encadreur	M. BENDERDOUCHE Nouredine	Pr	Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2012 /2013

REMERCIEMENTS

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été mené au Laboratoire de l'Environnement **SEA2M** dirigé par Monsieur **BELHAKEM. MOSTEFA** au Département de Génie des Procédés à l'Université de Mostaganem. Je le remercie encore pour l'intérêt qu'il porte à nos travaux.

Au cours de ces années, j'ai eu la chance d'être encadrée par Monsieur **BENDERDOUCHE NOUREDINE**, professeur à l'Université de Mostaganem. Je souhaite exprimer ma profonde gratitude. J'ai largement profité de sa rigueur scientifique et de son inépuisable patience, et pour la qualité de son encadrement scientifique.

Je tiens à remercier vivement le directeur du laboratoire de recherche **LRSBG** à l'université du Mascara pour m'avoir facilité l'accès au laboratoire durant mon travail et tout le personnel du laboratoire de l'Université de Mascara, Ingénieurs et techniciens ainsi que les doctorants.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur **Laurent. DUCLAUX** pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement **LCME** et de m'avoir permis de réaliser mes analyses de mes échantillons dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de mon stage placé sous sa direction, ainsi qu'à Madame **Laurence. REINERT** Maître de conférences à l'Université de Savoie pour son aide, sa disponibilité et sa bonne humeur durant mon séjour au laboratoire à l'école polytechnique à Savoie.

Je remercie vivement Monsieur **ADDOU Ahmed**, notre professeur au Département de Chimie de l'Université de Mostaganem pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse et d'avoir consacré un peu de son temps pour évaluer ce travail.

Je remercie Monsieur le professeur **HADJEL Mohamed** pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Je remercie vivement monsieur **BELOUATEK Aissa** professeur au centre Universitaire de Relizane, pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Je remercie et je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **BESTANI Benaouda**, professeur à l'Université de Mostaganem de son aide précieuse et ces conseils.

Un grand merci à tous les Doctorants, actuels et anciens du laboratoire de l'Environnement à l'Université de Mostaganem et Mascara. C'est appréciable de savoir qu'on peut compter les uns sur les autres et s'entraider mais également partager plus que le boulot.

Enfin, je remercie toute ma famille, en particulier, mes **parents**. C'est en grande partie grâce à vous que je suis arrivée là. Votre courage sera toujours un exemple pour moi. Merci à mes frères, sœurs et tous qui m'**aiment**.

*OULDMOUMNA
AOUMRIA*

Dédicaces

À la chandelle de ma vie, mes parents

À mes frères et sœurs

À mes belles sœurs et beaux frères

À mes neveux et mes nièces

À mon mari et sa famille

À toutes mes amies

À tous ceux qui ont contribué

de près ou de loin à ma formation.

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	01
------------------------------------	----

Partie I. Etude bibliographique

Chapitre I. Les polluants

I.1. Les colorants.....	07
I.1.1. Généralités	07
I.1.2. Classification des colorants.....	08
I.1.2.1. Classification chimique.....	08
I.1.2.2. Classification tinctoriale.....	10
I.2. Toxicité et impact sur l'environnement.....	13
I.2.1. Nécessité de traiter les effluents textiles.....	14
I.2.1.1. Les dangers évidents.....	14
I.2.1.2. Les dangers à long terme.....	14
I.2.2. Actions curatives: Traitements des colorants.....	15
I.3. Les métaux lourds	16
I.3.1. Généralités	16
I.3.2. Les principaux polluants métalliques.....	18
I.3.3. Les sources d'émission.....	19
I.3.3.1. Les sources naturelles.....	19
I.3.3.2. Les sources anthropiques.....	20
I.3.4. Normes et réglementation.....	20
I.3.5. Toxicité des métaux lourds.....	21

Chapitre II. Les différents adsorbants naturels et synthétiques

II.1. Introduction.....	23
II.2. Charbon actif.....	23
II.3. Autres adsorbants.....	23
II.3.1. Les argiles.....	24

Table des matières

II.3.2. Les zéolites.....	25
II.3.3. Le gel de silice.....	25
II.4. Les biosorbants	26
II.4.1. Classification des biosorbants.....	28
II.4.1.1. Biosorbants d'origine aquatique.....	28
II.4.1.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle.....	28
II.4.2 Propriétés chimiques.....	29
II.4.2.1. Le Tanin.....	29
II.4.2.2. La cellulose.....	29
II.4.2.3 L'hémicellulose et les pectines.....	30
II.4.2.4. La lignine.....	31
II.4.2.5. La chitine.....	32
II.4.2.6. Les fonctions de la surface des biosorbants.....	33
II.4.2.7. Le point de charge nulle.....	33
II.4.3. Propriétés des biosorbants en solution aqueuse.....	34
II.4.3.1. Fraction soluble.....	34
II.4.3. 2. Gonflement.....	34
II.4.3. 3. Capacités de rétention d'eau.....	35
II.4.4. Les principaux biosorbants.....	35

Chapitre III. Caractérisation des biosorbants

III.1. Introduction.....	36
III.2. Description des différentes techniques de caractérisation.....	36
III.2.1. Détermination de la surface spécifique.....	36
III.2.2. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller.....	36

Table des matières

III.2.2.1. Distribution de la taille de particules.....	38
III.2.3. Indice d'iode.....	39
III.2.4. Indice de Bleu de Méthylène.....	39
III.2.5. Méthode de Boehm.....	39
III.2.6. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	40
III.2.7. Analyse IRTF.....	42
II. 2.7.1. La spectrométrie infrarouge.....	42
II. 2.7.2. Principe de l'analyse infrarouge.....	43
II. 2.7.3. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge.....	43
III.2.8. Analyse thermogravimétrique.....	43
II. 2.8.1. Principe de l'analyse thermogravimétrique.....	44
 <i>Chapitre IV. Modèles décrivant le Phénomène d'Adsorption</i>	
IV.1. Définition.....	45
IV.2. Principe.....	45
IV.3. Différents types d'adsorption.....	46
IV.3.1. Adsorption chimique.....	46
IV.3.2. Adsorption physique.....	47
IV.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	48
IV.4.1. Concentration.....	48
IV.4.2. Vitesse d'adsorption.....	48
IV.4.3. Nature de l'adsorbant.....	48
IV.4.4. Nature de l'adsorbat.....	48
IV.5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption.....	49
IV.6. Cinétique d'adsorption.....	50
IV.6.1. Modèle cinétique.....	51
IV.6.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	51

Table des matières

IV.6.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	52
IV.6.1.3. Diffusion intraparticulaire.....	53
IV.7. Isotherme d'adsorption.....	54
IV.7.1. Modèle d'isothermes d'adsorption.....	56
IV.7.1.1. Modèle de Langmuir.....	56
IV.7.1.2. Modèle de Freundlich.....	57
IV.7.1.3. Modèle de Temkin.....	59

Partie II. Procédure expérimentale

Chapitre V. Matériels et méthodes

V.1. Préparation des biosorbants.....	60
V. 2. Les biosorbants étudiés.....	60
V. 2.1. Cardon.....	60
V.2.2. Prunier.....	61
V.2. 3.Eucalyptus.....	62
V. 3. Description des différentes techniques de caractérisation.....	63
V.3.1. Caractérisation structurale.....	63
V.3.1.1. Méthode BET.....	63
V.3.1.2. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène.....	64
V.3.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	64
V.3.1.4. Indice d'iode.....	65
V.3.1.5. Indice de Bleu de Méthylène.....	67
V.4. Mise en évidence des propriétés acides.....	68
V.4.1. Méthode de Boehm.....	68

Table des matières

V.4.2. Analyse par IRTF.....	69
V.4.3. pH de Point de Charge Zero (pH _{PCZ}).....	69
V. 5. Analyse thermogravimétrique	70
V.6. Application à l'adsorption.....	70
V.6.1. Colorants	70
V.6.1.1. Le bleu de méthylène.....	70
V.6.1.1.1. Utilisation.....	71
V.6.1.1.2. Toxicité.....	71
V.6.1.2. La fuchsine	71
V.6.1.2.1. Utilisation	72
V.6.1.2.2. Toxicité.....	72
V.6.2. Métaux lourds.....	73
V.6.2.1. Le nickel.....	73
V.6.2.1.1. Origines.....	73
V.6.2.1.2. Pathologie / Toxicologie.....	74
V.6.2.1.3. Comportement dans	74
l'environnement.....	
V.6.2.1.4. Normes admissibles	75
V.6.2.2. Le zinc.....	76
V.6.2.2.1. Impact sur l'environnement.....	77
V.6.3. Préparation des solutions étudiées.....	78
V.7. Dosage par spectrophotométrie.....	78
V.7.1. Loi d'absorption.....	79
V.7.1.1. Loi de Beer-Lambert.....	79
V.7.2. Etalonnage des solutions.....	80
V.7.3. Protocole expérimental d'adsorption.....	82
V.7.3.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	82
V.7.3.2. Etude de la dose de l'adsorbant.....	82

Table des matières

V.7.3.3. Etude de l'effet du pH.....	83
V.7.3.4. Effet de la vitesse d'agitation.....	83
V.7.3.5. Effet de la force ionique sur la cinétique d'adsorption par biosorbants.....	83
V.7.3.6. Etude de l'influence de la température.....	83
V.8. Isothermes d'adsorption des substances étudiées.....	84
V.8.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	84
V.9. Cinétique d'adsorption	85
V.9.1. Protocole expérimental.....	85
 <i>Chapitre VI. Résultats et discussion</i> 	
VI.1. Caractérisation des biosorbants utilisés.....	86
VI.1. 1. Analyse IRTF.....	86
VI.1.2. Analyse morphologique par MEB	87
VI.1. 3. Analyse thermogravimétrique.....	87
VI.1.4. Analyse en utilisant l'adsorption de l'azote à 77 K « BET ».....	88
VI.1.5. Indice d'iode et Indice de Bleu de Méthylène.....	91
VI.1.6. Méthode de Boehm.....	92
VI.1.7. pH de Point de Zero Charge (pH _{pzc}).....	93
VI.2. Détermination des paramètres influençant l'adsorption des substances étudiées.....	95
VI.2.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	95
VI.2.2. Etude de l'effet de la dose de l'adsorbant.....	97
VI.2.3. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption.....	99
VI.2.3. 1. Les colorants « Bleu de Méthylène et la fuchsine ».....	99
VI.2.3. 2. zinc et nickel.....	102
VI.2.4. Effet de la force ionique sur la cinétique d'adsorption de Bleu de Methylene et de la fuchsine par les trois biosorbants.....	104
VI.2.5. Effet de l'agitation sur la cinétique d'adsorption de Bleu de Methylene par les biosorbants étudiés.....	108
VI.3. Isothermes d'adsorption des substances organiques et inorganiques.....	110

Table des matières

VI.3.1. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.....	112
VI.3.2. Isotherme d'adsorption de la fuchsine.....	116
VI.3.3. Isotherme d'adsorption du nickel(II).....	119
VI.3.4. Isotherme d'adsorption du Zinc (II).....	123
VI.3.5. Comparaison de la performance des trois biosorbants préparés.....	127
VI.3.5.1. Les polluants organiques.....	128
VI.3.5.2. Les polluants inorganiques.....	129
VI.4. Cinétique d'adsorption.....	130
VI.4.1. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et la fuchsine	131
VI.4.2. Cinétique d'adsorption du nickel(II) et zinc(II).....	143
VI.5. Etude Thermodynamique.....	155
VI.5.1. Substances organiques.....	155
VI.5.2. Substances inorganiques.....	159
Conclusion Générale.....	162
Références bibliographiques.....	167
Annexes	

Liste des abréviations et symboles

Liste des abréviations et symboles

EUCA= *Eucalyptus globulus*

CARD= *Cynara cardunculus*

PRUN= *Prunus cerasifera*

BM: bleu de méthylène

F: fuchsine

ΔG° : Energie standard libre du système

ΔS° : Variation d'entropie standard du système

ΔH° : Enthalpie standard du système

IRTF: Infrarouge à transformée de Fourier

MEB: Microscope Electronique à Balayage

ATG: Analyse thermogravimétrique

BET: Brunauer-Emmett-Teller

C_0 : concentration initiale

C_{eq} : concentration à l'équilibre

Abs : absorbance

Liste des tableaux

Tableau 1. Principaux groupes chromophores et autochromes	8
Tableau 2. Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	15
Tableau 3. Composition typique d'un effluent industriel non traité	18
Tableau 4. Concentration maximale en métaux lourds dans les eaux résiduelles après traitement	19
Tableau 5. Les valeurs limites des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur	21
Tableau 6. Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants	24
Tableau 7. Quelques déchets agricoles étudiés pour l'élimination des colorants	27
Tableau 8. Quelques propriétés physico-chimiques de Bleu de Méthylène	71
Tableau 9. Quelques propriétés physico-chimiques de la fuchsine	72
Tableau 10. Propriétés chimiques du Nickel	74
Tableau 11. Propriétés chimiques du Zinc	77
Tableau 12. Comparaison entre la surface BET et de la surface accessible aux bleu de méthylène	90
Tableau 13. Détermination de l'indice d'iode et l'indice de Bleu de Méthylène des trois biosorbants	91
Tableau 14. Résultats du dosage selon la méthode de Boehm des fonctions des bases pour la détection des acides présentes sur les trois supports utilisés	93
Tableau 15. Identification des groupements fonctionnels des trois biosorbants	93
Tableau 16. Point de charge zéro des trois Biosorbants	94
Tableau 17. Détermination des temps d'équilibre (min) pour l'adsorption des substances	95
Tableau 18. Détermination des doses (g/L) pour la biosorption des substances	97
Tableau 19. Valeurs du pH optimal pour l'adsorption des quatre substances par les trois supports étudiées	104
Tableau 20. Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de BM ($C_0=200 \text{ mg L}^{-1}$)	109
Tableau 21. Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de BM ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$)	109
Tableau 22. Etudes préliminaires d'adsorption « Capacités Maximales d'adsorption des polluants étudiés par quelques adsorbants »	111
Tableau 23. Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois Biosorbants	114
Tableau 24. Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois biosorbants	114
Tableau 25. Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption du Bleu de Methylene par les trois biosornbants	115
Tableau 26. Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption de la fuchsine par les trois	117

Liste des tableaux

biosorbants

Tableau 27. Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption de la fuchsine par les trois biosorbants 118

Tableau 28. Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption de la fuchsine par les trois biosorbants 119

Tableau 29. Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du nickel(II) par les trois biosorbants. 121

Tableau 30. Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du Nickel par les trois biosorbants 122

Tableau 31. Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption du Nickel par les trois biosorbants 123

Tableau 32. Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du zinc (II) par les trois biosorbants 126

Tableau 33. Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du zinc(II) par les trois biosorbants 126

Tableau 34 Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption du zinc par les trois biosorbants 127

Tableau 35. Modèle cinétique de Pseudo- premier ordre de l'adsorption de Blue de Methylene 134

Tableau 36. Modèle cinétique de Pseudo-second ordre de l'adsorption de Blue de Methylene 136

Tableau 37. Constantes de la diffusion Intra-particulaire pour le Bleu de Methylene 137

Tableau 38. Modèle cinétique de Pseudo- first ordre de l'adsorption de la fuchsine 140

Tableau 39. Modèle cinétique de Pseudo-second ordre de l'adsorption de la fuchsine 142

Tableau 40. Constantes de la diffusion Intra-particulaire de la fuchsine 143

Tableau 41. Modèle cinétique de Pseudo- premier ordre de l'adsorption de Zn(II). 146

Tableau 42. Modèle cinétique de Pseudo-deuxième ordre de l'adsorption de Zn(II) 148

Tableau 43. Constantes de la diffusion Intra-particulaire du Zn(II) 149

Tableau 44. Modèle cinétique de Pseudo- premier ordre de l'adsorption de Ni(II) 151

Tableau 45. Modèle cinétique de Pseudo-deuxième ordre de l'adsorption de Ni(II) 153

Tableau 46. Constantes de la diffusion Intra-particulaire du Ni(II) 154

Tableau 47. Calcul de quelques paramètres thermodynamique à partir de l'isotherme de Langmuir pour le bleu de Methylene 157

Tableau 48. Calcul de quelques paramètres thermodynamique à partir de l'isotherme de Langmuir pour la fuchsine 159

Liste des tableaux

- Tableau 49. Calcul de quelques paramètres thermodynamique à partir de l'isotherme de Langmuir pour le zinc 161
- Tableau 50. Calcul de quelques paramètres thermodynamique à partir de l'isotherme de Langmuir pour le nickel 161

Liste des figures

Figure 1. Colorant azoïque	9
Figure 2. Structure d'un colorant anthraquinonique	9
Figure 3. Structure chimique du Colorants indigoïdes	9
Figure 4. Structure chimique de la phtalocyanine de cuivre	10
Figure 5. Structure chimique et nitrosés	10
Figure 6. Colorants de cuve	11
Figure 7. Colorants développés ou azoïques insolubles	12
Figure 8. Les colorants directs	13
Figure 9. Les colorants à mordants	13
Figure 10. Représentation schématique d'une liaison $\beta(1 \rightarrow 4)$ de glucose (cellulose).	29
Figure 11. Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu	31
Figure 12. Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes	32
Figure 13. Représentation du pH du Point de Charge Zéro (pH _{pzc})	34
Figure 14. Représentation linéaire de l'isotherme de BET	37
Figure 15. Classification de Boehm	40
Figure 16. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage	41
Figure 17. Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon en MEB	42
Figure 18. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	47
Figure 19. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre	52
Figure 20. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre	53
Figure 21. Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule	53
Figure 22. Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif (d'après KNAPPE et SNOEYINK, 1995).	54
Figure 23. Classification des isothermes selon Brunauer <i>et al</i>	55
Figure 24. Modèle d'adsorption en monocouche	57
Figure 25. Représentation graphique de l'équation de Langmuir	57
Figure 26. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich	58
Figure 27. Méthode de préparation imposée aux biosorbants	60
Figure 28. <i>Cynara cardunculus</i> « Cardon»	61

Liste des figures

Figure 29. <i>Prunus cerasifera</i> « prunier»	62
Figure 30. Eucalyptus Globulus « Eucalyptus»	63
Figure 31. Spectrophotomètre simplifié	79
Figure 32. Spectres IRTF des 3 biosorbants: Eucalyptus globulus (a), Cynara cardunculus (b), Prunus cerasefera (c)	86
Figure 33. Microscope électronique à balayage des biosorbants: Eucalyptus globulus (a), Cynara cardunculus (b), Prunus cerasefera (c)	87
Figure 34. Analyse Thermogravimétrique de trois biosorbants	88
Figure 35. Isothermes d'adsorption de BET pour les trois biosorbant <i>prunus ceresefera</i> , <i>cynara cardinculus</i> et <i>eucalyptus globulus</i>	89
Figure 36. Isothermes BET pour les trois biosorbant <i>prunus ceresefera</i> , <i>cynara cardinculus</i> et <i>eucalyptus globulus</i>	90
Figure 37. Indice d'iode et l'indice de Bleu de Méthylène des trois biosorbants	92
Figure 38. Détermination des points de charge nulle pour les trois biosorbants.	94
Figure 39. Pourcentage d'élimination de BM en fonction du temps (C0=100 mg/L)	96
Figure 40. Pourcentage d'élimination de la fuchsine en fonction du temps (C0=200 mg/L)	96
Figure 41. Pourcentage d'élimination de Zinc en fonction du temps (C0=100 mg/L)	96
Figure 42. Pourcentage d'élimination de Nickel en fonction du temps(C0=20 mg/L)	97
Figure 43. Effet de la dose de biosorbant sur l'élimination de BM(t=120min)	98
Figure 44. Effet de la dose de biosorbant sur l'élimination de la fuchsine (EUCA (120min), PRUN (60min) et CARD (90min)).	98
Figure 45. Effet de la dose de biosorbant sur l'élimination de Ni ⁺² (t=60min)	98
Figure 46. Effet de la dose de biosorbant sur l'élimination de Zn ⁺² (t=120min)	99
Figure 47. Effet de pH sur la biosorption de BM avec C ₀ = 100mg L ⁻¹	99
Figure 48. Effet de pH sur la biosorption de de la fuchsine avec C ₀ = 200mg L ⁻¹	101
Figure 49. Effet de pH sur la biosorption de Zn(II) avec C ₀ = 100mg L ⁻¹	103
Figure 50. Effet de pH sur la biosorption de Ni(II) avec C ₀ = 30mg L ⁻¹	104
Figure 51: pourcentage d'élimination de BM par les trois biosorbants en fonction de la force ionique avec C ₀ =100mg/L.	105
Figure 52. Effet de la force ionique ([NaCl]: 0 mol L ⁻¹ (×), 0.001 mol L ⁻¹ (Δ), 0.01 mol L ⁻¹ (□), 0.1 mol L ⁻¹ (◇)) sur l'Isotherme d'élimination de BM par les biosorbants EUCA (a), CARD (b), PRUN (c).	106
Figure 53: pourcentage d'élimination de la fuchsine par les trois biosorbants en fonction de la force ionique avec C ₀ =100mg/L.	107
Figure 54. Effet de la force ionique ([NaCl]: 0 mol L ⁻¹ (×), 0.001 mol L ⁻¹ (Δ), 0.01 mol L ⁻¹ (□), 0.1 mol L ⁻¹ (◇)) sur l'Isotherme d'élimination de Ni(II) par les biosorbants EUCA (a), CARD (b), PRUN (c).	108

Liste des figures

(□), 0.1 mol L ⁻¹ (◇)) sur l'Isotherme d'élimination de la fuchsine par les biosorbants EUCA (a), CARD (b), PRUN (c).	
Figure 55. Effet de l'agitation sur d'élimination de BM par les trois biosorbants (100 mg/L(a) et 200 mg/L(b)).	110
Figure 56. Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les trois biosorbants	113
Figure 57. Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois Biosorbants.	113
Figure 58. Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois Biosorbants.	114
Figure 59. Isotherme de Temkin linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois Biosorbants.	115
Figure 60. Isotherme d'adsorption de la fuchsine sur les trois biosorbants	116
Figure 61. Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption de la fuchsine sur les trois Biosorbants.	117
Figure 62. Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption de la fuchsine sur les trois Biosorbants.	118
Figure 63. Isotherme de Temkin linéarisée pour l'adsorption de la fuchsine sur les trois Biosorbants	118
Figure 64. Isotherme d'adsorption du Nickel par les trois Biosorbants	120
Figure 65. Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du Nickel par les trois Biosorbants	121
Figure 66. Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du Nickel par les trois Biosorbants	122
Figure 67. Isotherme de Temkin linéarisée pour l'adsorption du Nickel par les trois Biosorbants	123
Figure 68. Isotherme d'adsorption du zinc par les trois biosorbants	125
Figure 69. Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du zinc par les trois biosorbants	125
Figure 70 Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du zinc par les trois biosorbants	126
Figure 71. Isotherme de Temkin linéarisée pour l'adsorption du zinc par les trois Biosorbants	127
Figure 72. Performance des trois biosorbants 'Eucalyptus globulus (a), Cynara cardunculus (b), Prunus cerasifera (c)' préparés vis-à-vis au polluants organiques	129
Figure 73. Performance des trois biosorbants 'Eucalyptus globulus (a), Cynara cardunculus (b), Prunus cerasifera (c)' préparés vis-à-vis au polluants inorganiques	130
Figure 74. Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption de BM par les trois	134

Liste des figures

- biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 100 and 200 mg L⁻¹.
- Figure 75. Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption de BM par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 100 and 200 mg L⁻¹. 136
- Figure 76. Etape de la diffusion Intra-particulaire de BM par les trois biosorbents EUCA (◆), CARD (■), PRUN (▲). 137
- Figure 77. Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption de RN par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 100 and 200 mg L⁻¹. 140
- Figure 78. Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption de RN par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 100 and 200 mg L⁻¹. 141
- Figure 79. La diffusion Intra-particulaire de RN par les trois biosorbants, *Eucalyptus globulus* (x), *Cynara cardunculus* (■), *Prunus cerasifera* (●)-concentrations initiales 100 mg L⁻¹. 143
- Figure 80. Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption de Zn(II) par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 100 et 20 mg L⁻¹. 146
- Figure 81. Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption de Zn(II) par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 100 and 200 mg L⁻¹. 148
- Figure 82. La diffusion Intra-particulaire de Zn(II) par les trois biosorbants, concentrations initiales 20-100 mg L⁻¹. 149
- Figure 83. Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption de Ni(II) par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 20 et 50 mg L⁻¹. 151
- Figure 84. Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption de Ni(II) par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 20 et 50 mg L⁻¹. 153

Liste des figures

biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 20 and 50 mg L⁻¹.

Figure 85. La diffusion Intra-particulaire de Ni(II) par les trois biosorbants, concentrations initiales 20-100 mg L⁻¹. 154

Figure 86. Effet de la température sur l'adsorption du Bleu de Methylene par les trois biosorbants. 156

Figure 87. Effet de la température sur l'adsorption de la fuchsine par les trois biosorbants. 158

Figure 88. Effet de la température sur l'adsorption du Zinc par les trois biosorbants. 160

Figure 89. Effet de la température sur l'adsorption du Nickel par les trois biosorbants. 160

Introduction Générale

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société et a motivé des études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution et encouragé le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution.

Le monde consomme des quantités d'eau très importantes, pour un usage domestique ou industriel et l'utilisation de cette eau entraîne sa contamination par divers éléments (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales...). Une fois utilisée, l'eau est encore souvent rejetée dans le milieu naturel, malgré le développement de la pratique de la réutilisation. Cependant, le rejet direct dans l'environnement doit être exclu du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et la santé humaine. Avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel [1].

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.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [1]. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé [2].

Beaucoup d'industries, tels que le textile, le papier, les plastiques et les industries de colorants consomment de grands volumes d'eau, et emploient également des produits chimiques et des colorants durant les processus de fabrication. En conséquence, ils produisent une quantité considérable d'eau usée polluée. Leurs effluents toxiques sont une source importante de pollution aquatique et endommageront considérablement les eaux de réception s'ils ne sont pas traités [3].

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. En général, ces colorants de synthèse présentent un aspect pratique et économique plus attractif mais également une source de pollution plus importante. Le textile est le secteur industriel le plus polluant et le plus consommateur d'eau. Les colorants de synthèse, toxiques pour la plupart, sont largement utilisés dans l'industrie du textile. Ces substances sont classées en deux familles, les colorants solubles et insolubles dans l'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.

Pendant les trois dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement, biologiques, physiques et chimiques ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels textiles dont la biodégradation microbienne [4], la filtration sur membranes [5], l'oxydation [6], le procédé de décharge électrique "Glidarc" [7], la complexation, la précipitation, l'extraction avec des solvants [8-9]. 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 l'industrie textile [10], grâce à son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques et également pour des considérations économiques [11, 12].

La croissance de l'activité industrielle au vingtième et vingt et unième siècles est la cause de la contamination de l'environnement par les métaux lourds. Ces métaux représentent les principales émissions dans l'environnement ayant un impact toxicologique très important. 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 par les métaux. Une fois dans l'environnement, les métaux sont difficiles à éliminer et peuvent affecter la santé de l'homme. Même à faibles doses, les métaux constituent une menace majeure. Les technologies courantes pour nettoyer les sols contaminés par les métaux lourds utilisent l'excavation et l'enfouissement dans des terrains appropriés.

Le nickel est un métal couramment utilisé dans toute une série de procédés industriels tels que le revêtement électrolytique, les plastiques, les pigments, les piles nickel-cadmium, etc. Lorsqu'il est associé à d'autres éléments, il peut causer le cancer des voies respiratoires supérieures et la concentration limite autorisée est de $0,1 \times 10^{-3}$ mg/L.

Le zinc est un métal que l'on trouve normalement en petites quantités dans la nature. Les principales sources de ce métal dans l'eau potable sont artificielles. Les revêtements intérieurs, les raccords ou les tuyaux en métal galvanisés qui sont enduits de zinc, lesquels sont présents dans les vieux puits et les anciennes tuyauteries, peuvent relâcher du zinc dans l'eau potable

Compte tenu de la qualité variable de ces eaux et de la prise en compte d'autres paramètres, comme la concentration en matière organique d'origine naturelle (MON) ou celle issue de la pollution (pesticides, phénols, colorants, etc.), la réduction de cette micropollution organique par adsorption sur charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour une méthode très utilisée et très efficace.

Le phénomène d'adsorption trouve de nos jours des applications dans divers domaines de l'activité humaine. Des matériaux adsorbants sont utilisés pour blanchir le sucre de betterave, purifier l'eau de distribution, supprimer les mauvaises odeurs dans les systèmes de conditionnement d'air, capter les molécules toxiques dans les cartouches de masques à gaz, assécher l'air dans les emballages de matériels électroniques, ou dépolluer les fumées des incinérateurs industriels [13].

Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. En mécanique industrielle, il joue un rôle fondamental dans les processus de lubrification et les procédés de brasage. Par conséquent tous ces facteurs ont stimulé un grand nombre de travaux de recherche où l'objectif est le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides. Ceci passe inévitablement par la compréhension du mécanisme de rétention du polluant par le support solide.

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, concrètement à partir des déchets végétaux.

Ainsi, la recherche de sorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux, constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Parmi les matériaux étudiés figurent pour la plupart, des déchets d'origine aquatique et agroindustrielle tels que: les algues marines [14], les feuilles d'artichaut [15], le coton [16,17], la pulpe de betterave [18], la bagasse de canne à sucre [19], les cosses de riz [20].

Les résultats de ces études et bien d'autres encore ont montré que les biosorbants pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des

eaux à l'échelle industrielle. Ces matériaux sont utilisés comme biosorbants pour ce traitement des eaux parce qu'ils ont les avantages suivants [21-22]:

- ✓ Ils sont des matériaux écologiques, qui existent en grande quantité dans la nature ou ils représentent des produits secondaires de quelques industries.
- ✓ Ils sont économiques parce qu'ils ont un prix réduit.
- ✓ Ils présentent un caractère intense hydrophile, qui détermine une rapide cinétique de sorption.
- ✓ Ils ont une grande surface spécifique par rapport à d'autres matériaux synthétiques granulaires.
- ✓ Ils peuvent être utilisés en pratique sous diverses formes (particules avec différentes dimensions, filtres, tissus, etc).

Ces biosorbants ont dans leur composition une quantité variable de cellulose à côté d'autres substances comme : l'hémicelluloses, les lignines, les pectines, les protéines, les minéraux, les résines, les tanins et les matériels colorés [21]. La présence de groupes de types hydroxyle et carboxyle détermine une rétention des ions métalliques à base d'un mécanisme de complexation.

L'objectif principal de la présente étude est de contribuer au développement d'une technologie techniquement fiable et économiquement viable pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles et les métaux lourds. De ce fait, nous avons étudié les capacités des déchets des plantes, les feuilles du prunier, les feuilles d'eucalyptus et les feuilles de cardon, pour la biosorption de substances colorées basiques qui sont le bleu de méthylène, la fuchsine et aussi des métaux lourds, en l'occurrence le zinc et le nickel.

Une modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption a été réalisée afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des colorants et les métaux lourds sur les feuilles du prunier, d'eucalyptus et cardon.

Ce manuscrit se compose de deux parties

Partie I : étude bibliographique : elle comporte quatre principaux chapitres.

Dans le premier chapitre, nous citons des généralités sur les différents types de colorants et les métaux lourds et leurs utilisations dans l'industrie.

Dans le second chapitre, nous présentons, Les différents adsorbants naturels et synthétiques et leurs principales caractéristiques.

Le troisième chapitre présente une étude bibliographique sur les différentes techniques de caractérisation, en particulier la détermination de la surface spécifique par la méthode dite BET, la distribution de taille de pores, la microporosité par l'indice d'iode, la mésoporosité par l'indice du bleu de méthylène, et analyse morphologique par MEB. La caractérisation chimique permettant d'évaluer les groupements fonctionnels existant à la surface du biosorbants est étudiée par la méthode de Boehm, analyse par IRTF, et le pH_{PCZ} .

Le quatrième chapitre concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide sans réaction chimique. Nous expliquons les différents modèles d'adsorption que nous avons utilisés dans l'interprétation de nos résultats.

Partie II: procédure expérimentale ; elle comporte deux chapitres.

Le premier chapitre, est consacré à la description des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés y sont présentés.

Le deuxième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et à leurs interprétations. Cette partie est divisée en trois sections : la première section examine la préparation des biosorbants à partir des feuilles du prunier, les feuilles d'eucalyptus et les feuilles du cardon, et la caractérisation du matériau obtenu par les paramètres physico-chimiques cités plus haut.

La deuxième section est consacrée à l'application des matériaux préparés à l'adsorption de substances colorées (bleu de méthylène, la fuchsine), et métalliques à savoir, le nickel(II), et le zinc(II). La performance de nos biosorbants est illustrée graphiquement et sous forme tabulaire.

La troisième section est destinée à l'étude thermodynamique et de la cinétique d'adsorption des polluants étudiés. Les résultats obtenus en faisant varier la concentration initiale de polluant seront présentés et discutés. Le modèle de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre), la diffusion intraparticulaire ont été appliqués aux résultats expérimentaux, ainsi que l'étude thermodynamique de certains paramètres est prise en compte pour évaluer le type des réactions ainsi que la nature des liaisons adsorbant-adsorbat.

Le phénomène d'adsorption est décrit par plusieurs modèles « Langmuir, Freundlich et Temkin » pour établir les isothermes d'adsorption. Ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale qui récapitule les résultats de notre travail et les perspectives.

Partie I
Etude Bibliographique

Chapitre I
Les polluants

I.1. Les colorants

I.1.1. Généralités

Depuis la découverte de la "mauveine" par Perkin en 1856 [23] et la fuchsine par Verguin en 1858 [24], l'industrie des colorants synthétiques était née, et de très nombreux colorants ont été élaborés; on en dénombre aujourd'hui plus de 10.000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais *colour index* noté C.I.). Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom de l'index de couleur (C.I.). Ses caractéristiques essentielles telles que la formule chimique, la couleur et nuance, la résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques y sont décrites ainsi que ses principaux domaines d'utilisation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le tableau 1).

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons et des doublets libres d'électrons dits non liants (électrons n) situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome qui, en participant au système conjugué, entraînent un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaisons multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers le visible.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. 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. La

molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [25].

I.1.2. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.1.2.1- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité décroissante dans le tableau:

Tableau 1. Principaux groupes chromophores et autochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

a) Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore N=N qui a été découvert par Griess en 1858[26]. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. Les colorants azoïques sont synthétisés par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec des phénols. Ces réactions offrent un grand nombre de possibilités de liaison entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus de 1000 produits et représente 50% de la production mondiale de colorants [27].

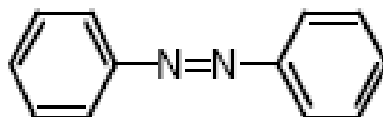


Figure 1. Colorant azoïque.

b) Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce type de colorant est l'antraquinone qui présente le chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène.

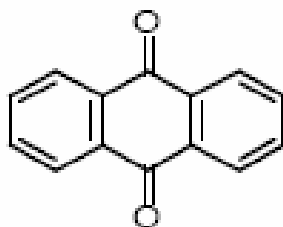


Figure 2. Structure d'un colorant anthraquinonique.

d) Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

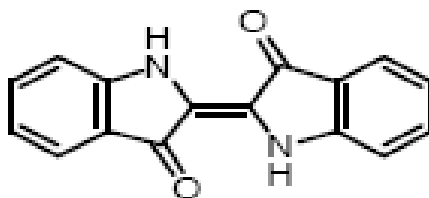


Figure 3. Structure chimique de Colorant indigoïde.

e) Colorants phtalocyanines

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.

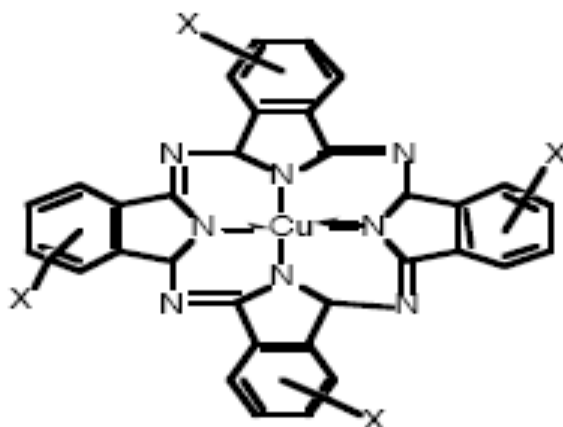


Figure 4. Structure chimique de la phtalocyanine de cuivre.

f) Colorants au soufre

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires de structure incertaine. Le plus important est le noir 1 qui est obtenu par chauffage du 2,4-dinitrophénol avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. Une forme réduite soluble du sulfure de sodium peut alors imprégner la fibre. La forme insoluble est ensuite régénérée in situ par un courant d'air

g) 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 électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

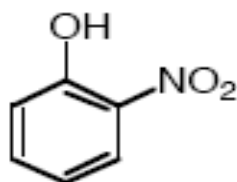


Figure 5. Structure chimique nitrosés.

I.1.2.2 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome (Tableau 1), qui détermine le type de la liaison colorant- substrat.

a) Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants: azoïques et anthraquinoniques.

b) Colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Ils appartiennent à des classes différentes telles que les azoïques.

c) Colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous 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.

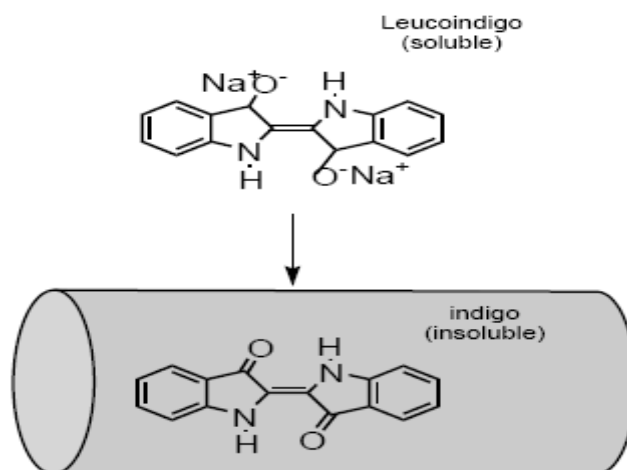


Figure 6. Colorants de cuve

d) Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des colorants azoïques et anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de

calcium, d'étain, d'aluminium ou de fer. Ces sels sont appelés mordant. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide avec lequel est traitée, avant la teinture, la fibre à teindre. Durant le processus de teinture, il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre.

e) Colorants réactifs

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

f) Colorants développés ou azoïques insolubles

Ils sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

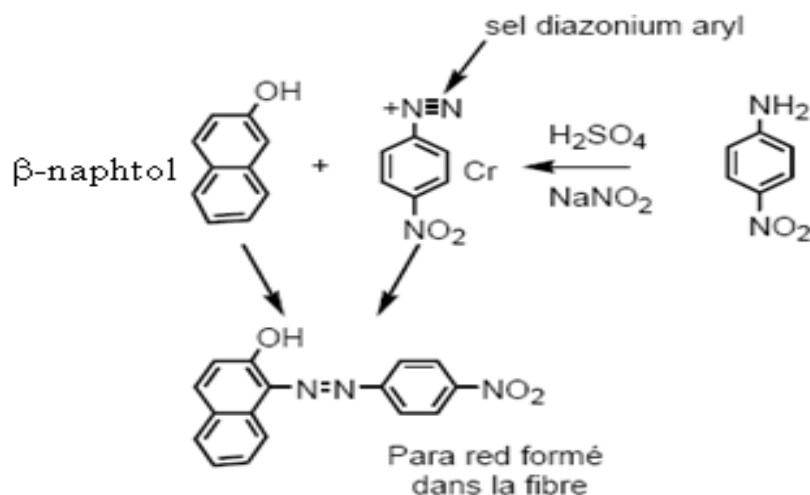


Figure 7. Colorants développés ou azoïques insolubles.

g).Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur

affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordants, liée à la structure plane de leur molécule.

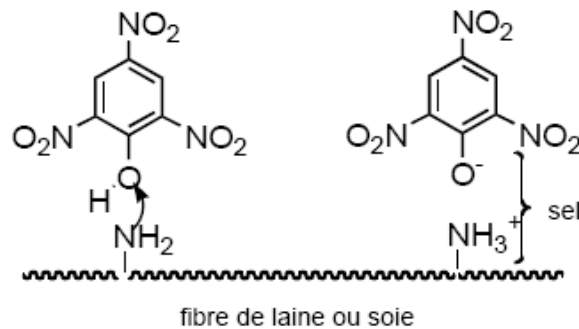


Figure 8. Les colorants directs

h). Les colorants 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.

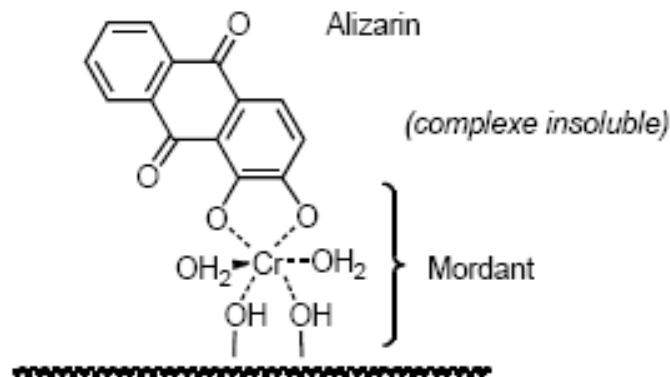


Figure 9. Les colorants à mordants

I.2. Toxicité et impact sur l'environnement

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. 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 [28]. Ces rejets, 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.

I.2.1. Nécessité de traiter les effluents textiles

I.2.1.1 Les dangers évidents

a. *Eutrophisation*

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.

b. *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 [29] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c. *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. 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 [30].

I.2. 1.2. Les dangers à long terme

a. **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [31]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

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

b. *Bio-accumulation*

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance

s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

c. Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [32]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [33], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [34].

d. Sous produits de chloration (SPC)

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [42] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [35, 36].

I.2.2. Actions curatives: Traitements 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 (Tableau 2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau 2. Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [37]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
Soufré	60 – 70	Cellulose
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose

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 [38-39], se divisent en trois types :

a. Méthodes Biologique:

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

b. Méthodes Physique:

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

c. Méthodes chimiques

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

I.3. Les métaux lourds

I.3.1. Généralités

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 [40]. 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.

Plusieurs méthodes sont appliquées pour l'extraction des métaux toxiques, telles que la précipitation chimique, l'évaporation, l'échange d'ions, la complexation, l'adsorption, l'électrolyse ou l'osmose inverse. Par rapport à la nature spécifique des effluents industriels

(pH bas, grande variété de cations et d'anions, présence d'émulsions d'huile, des particules), l'extraction des ions métalliques est difficile et très coûteuse [41]. La biosorption représente une alternative pour enlever les métaux lourds des effluents, des sites contaminés ou des lacs. La biosorption 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, des plantes [42, 43, 44].

Il est cependant difficile de maintenir une biomasse viable durant l'adsorption métallique car il y a un besoin continu de nutriments et la toxicité des métaux peut avoir un effet sur la biomasse vivante [45]. Ces problèmes ne sont pas applicables pour les biomasses mortes. De plus, ces dernières peuvent être régénérées et utilisées pour plusieurs cycles d'adsorption/désorption.

Les biomasses mortes telles que les algues et les déchets des 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 biosorbant car leurs structures macroscopiques sont adaptées pour les procédés de traitement des eaux usées contenant des métaux lourds.

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [46].

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 densité supérieure à 5.
- 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.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité 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), le zinc (Zn). Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme. [47].

I.3.2. Les principaux polluants métalliques

Dans les pays industrialisés, les cours d'eau, les lacs et autres plans d'eau, sont de plus en plus contaminés par des produits toxiques tels que des herbicides, des pesticides, des résidus de médicaments et des métaux lourds. Il existe plus de 100000 produits chimiques différents enregistrés dans l'Union Européenne dont 30000 commercialisés dans une quantité excédant 1 tonne/an. Les métaux lourds sont nocifs pour l'environnement et l'homme. En considérant ceci, les industries utilisant des métaux lourds doivent diminuer la concentration de ces derniers lors de leur rejet. Le tableau 3 permet d'apprécier la teneur en métaux lourds typiquement dans les effluents industriels sans traitement.

Cependant, des valeurs limites ne doivent pas être dépassées. Le tableau 4 permet d'apprécier les concentrations maximales après traitement des eaux résiduelles industrielles aux États-Unis selon l'agence de protection de l'environnement (Cercla). Il est clair que ces valeurs limites varient d'un pays à l'autre.

Tableau 3. Composition typique d'un effluent industriel non traité [48] (Wild, 1987).

Métaux lourds	concentration maximale (mg L ⁻¹)
Chrome	3-5
Zinc	5-10
Cuivre	5-10
Nickel	3-5
Cyanure	1-5

Un grand effort doit être fait pour le traitement des métaux lourds dans les eaux résiduelles industrielles. Une diminution drastique de la quantité de polluants engendre des

coûts énormes. Les **biosorbants** bon marché tels que les biomasses mortes comme les algues et les déchets des plantes pourraient être une solution intéressante, car leurs structures macroscopiques sont adaptées pour les procédés de traitement des eaux usées contenant des métaux lourds.

Tableau 4. Concentration maximale en métaux lourds dans les eaux résiduelles après traitement [49] (CERCLA 2008).

Métaux lourds	concentration maximal (mg L ⁻¹)
Chrome	0.01
Zinc	5
Cuivre	1.3
Cadmium	0.005
Plomb	0.015
Mercure	0.002
Fer	0.3

I.3.3. Les sources d'émission

Les métaux lourds sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau et les sols.

I.3.3.1. Les sources naturelles

a) Les gisements de métaux lourds

Si on s'intéresse aux effets sur la santé de quelques microgrammes de métal (0,000001 gramme), les gisements des métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Selon les métaux, les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. On estime le gisement de mercure à 300 milliards de tonnes dont 99 % se trouvent dans les sédiments océaniques.

Dans les climats tempérés, le passage des métaux lourds de la roche vers le sol s'accompagne d'une diminution des concentrations du métal dans son environnement par un mécanisme de dilution. Le taux de dilution, qui dépend de la solubilité du métal et des caractéristiques de la roche, est souvent supérieur à 80 %.

Ces métaux lourds sont répartis sur l'ensemble de la surface du globe, y compris en France. Une concentration anormale d'un métal peut signifier la présence d'un gisement exploitable. Mais il existe un grand nombre d'anomalies naturelles en métaux qui n'ont pas fait l'objet d'une exploitation et qui constituent pourtant des réservoirs en métaux importants.

b) Le passage du minerai au contaminant

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions :

- l'exploitation (les mines) et l'utilisation,
- l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,
 - les prélèvements d'eau. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds. Cette source de mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais aujourd'hui l'une des plus fréquentes, Il y a donc des sources de contamination naturelles. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan.

Les échanges sont permanents et se chiffrent par milliers ou centaines de milliers de tonnes. Les flux naturels sont complétés par les flux d'origine anthropique.

I.3.3.2. Les sources anthropiques

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. 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...). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres éléments [46].

I.3.4. 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 tableau5. [50].

Tableau5. Les valeurs limites des paramètres de rejet d'effluents dans un milieu récepteur

Paramètres	Valeurs limites	Unités	Paramètres	Valeurs limites	Unités
Température	30	°C	Cuivre total	0.5	mg L ⁻¹
pH	6,5 à 8,5	-	Zinc total	03	mg L ⁻¹
MES	35	mg L ⁻¹	Huiles et Graisses	20	mg L ⁻¹
DBO5	35	mg L ⁻¹	Hydrocarbures totaux	10	mg L ⁻¹
DCO	120	mg L ⁻¹	Indice Phénols	0.3	mg L ⁻¹
Azote Kjeldahl	30	mg L ⁻¹	Fluor et composés	15	mg L ⁻¹
Phosphates	02	mg L ⁻¹	Étain total	02	mg L ⁻¹
Phosphore total	10	mg L ⁻¹	Composés organiques chlorés	05	mg L ⁻¹
Cyanures	0.1	mg L ⁻¹	Chrome total	0.5	mg L ⁻¹
Aluminium	03	mg L ⁻¹	(*) Chrome III +	03	mg L ⁻¹
Cadmium	0.2	mg L ⁻¹	(*) Chrome VI +	0.1	mg L ⁻¹
Fer	03	mg L ⁻¹	(*) Solvants organiques	20	mg L ⁻¹
Manganèse	01	mg L ⁻¹	(*) Chlore actif	1.0	mg L ⁻¹
Mercuré total	0.01	mg L ⁻¹	(*) PCB	0.001	mg L ⁻¹
Nickel total	0.5	mg L ⁻¹	(*) Détergents	2	mg L ⁻¹
Plomb total	0.5	mg L ⁻¹	(*)Tensioactifs anioniques	10	mg L ⁻¹

I.3.5.Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatiques. 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 comme toxiques 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 ressentiment de cette pollution sur la biosphère. [51].

Chapitre II
Les différents adsorbants
naturels et synthétiques

II.1. Introduction

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées.

En 1945, sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles ; en 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. Actuellement l'adsorbant le plus couramment utilisé et le plus connu est le charbon actif.

II.2. Charbon actif

Le charbon actif est historiquement parlant le premier matériau adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé dans l'Égypte antique. C'est un composé obtenu par calcination de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe, et en général tout composé organique. Il est souvent caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération.

II.3. Autres adsorbants

Des milieux adsorbants, autres que les matériaux carbonés, sont en service de nos jours, pour la récupération de constituants organiques, des flux de vapeur ou de liquides. Les argiles organiquement modifiées, les adsorbants polymériques et les tamis moléculaires sont des adsorbants primaires hors charbons actifs présentement utilisés dans le traitement des rejets toxiques. D'autres matériaux adsorbants sont l'alumine activée produite à partir de l'alumine hydratée, la silice, et les zéolithes. L'alumine activée est utilisée pour extraire les matières oxygénées et les mercaptans des hydrocarbures et les fluorures de l'eau. Elle est utilisée comme support de catalyseurs ou comme dessiccateur. Les surfaces sont de 200 à 400 m²/g. La silice est utilisée pour séparer les hydrocarbures (surface de 300 à 900 m²/g). Les

zéolithes sont des aluminosilicates. Ils sont cristallins et contiennent des micropores de dimensions uniformes. Ce sont de tamis moléculaires en raison de leur capacité à discriminer entre les molécules dont la taille est très légèrement différente. Ils sont utilisés dans les différents domaines tels la pétrochimie, la purification du gaz naturel, les industries de fabrication des détergents et des peintures et autres ; ainsi le domaine d'application des zéolithes est très vaste [52], et sa surface spécifique (de 500 à 600 m²/g).

Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant comprennent la surface spécifique, la taille des pores, et la polarité. Quelques données concernant la surface spécifique et la porosité d'adsorbants usuels sont présentées dans le tableau 6 :

Tableau 6. Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants [53].

Adsorbant	Porosité (%)	Surface spécifique (m ² /g)
Alumine activée	25-30	235
Gel de silice	Variable	300-800
Montmorillonites (argile)	30-50	50-300
Zéolithes	20-60	300-600
Charbon de coque	50-80	800-1500
Charbon de tourbe	55	500-1600
Charbon de houille	55-80	500-1500
Charbon de bois	30-75	600-1500

II.3.1. Les argiles

Ce sont des roches composées principalement de silicates en feuillets (Phyllosilicates) d'Al, plus ou moins hydratés. Les plus abondants sont des roches sédimentaires: 50% des sédiments (69 % des sédiments continentaux). Ce sont des Constituants principaux des sols. Les argiles formées de particules fines, de l'ordre du µm; techniques d'étude et de caractérisation délicates (RXD, MEB, ATD).

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit rester sur place (argiles résiduelles, ex: argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportées sur de

longues distances (ex: argiles des fonds océaniques). En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid : l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et chlorites dégradées, de la vermiculite. [54].

II.3.2. Les zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux d'origine naturelle ou synthétique. Elles appartiennent à la famille des aluminosilicates, car leur structure résulte de l'assemblage d'éléments chimiques répétitifs (aluminium ou silicium, et oxygène). Cet assemblage génère des cavités formant une structure microporeuse cristallisée, assimilable à une sorte de tamis à l'échelle moléculaire. Cette propriété structurale confère au produit un rôle de filtre. En effet, seules les molécules de certaines tailles et formes peuvent passer à travers la structure zéolithique. Par ailleurs, la porosité du matériau favorise la fixation et le piégeage de certaines molécules, conférant aux zéolithes un fort pouvoir adsorbant. A l'état naturel, les zéolithes présentent des propriétés hydrophiles. [55].

II.3.3. Le gel de silice

Le gel de silice est un polymère d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ préparé à partir de silicate de sodium.

L'intérieur de chaque grain de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène (un silicate). En surface, des groupes silanol (Si-OH) subsistent et sont responsables de la très forte polarité du gel de silice. En présence d'eau, cette surface s'hydrate, ce qui provoque une diminution de la polarité.

Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des grains et des pores dépend très fortement de la méthode de préparation utilisée. Cette structure est responsable de la grande surface spécifique, typiquement 500-600 m^2/g .

Le gel de silice est couramment utilisé dans l'industrie manufacturière afin de contrôler l'humidité lors de l'entreposage. Ce produit est aussi utilisé dans les assécheurs d'air ainsi que dans les systèmes de ventilation pour les archives.

Idéal pour toute forme de transport, d'entreposage, d'archivage, de conservation et d'assèchement, le gel de silice est efficace pour la déshydratation. Produit grandement utilisé par les manufacturiers de composantes électroniques et électriques qui doivent être protégées de l'humidité. [56].

II.4. Les biosorbants

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, la coque de *Lathyrus sativus* ; ou des déchets d'animaux, comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses.

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché ou *low cost sorbents*. En effet, Bailey *et al.*, [57] notent qu'un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant dans la nature ou s'il est un sous-produit agricole ou un déchet industriel et si les coûts nécessaires à l'amélioration de ses capacités d'adsorption sont faibles [57].

Tableau 7. Quelques déchets agricoles étudiés pour l'élimination des colorants

Déchets agricole	Colorants
Épi de maïs	Bleu d'astraon, Rouge d'Erionyl [58]
Seve de banane	Acide bleu Brillant [59]
Coquille de noix de coco, enveloppe de riz	Bleu de Méthylène [60]
Soie, gousse de coton, Sciure d'arbre de noix de coco, épis de maïs	Rhodamine Bleu, rouge congo, Vert de malachite [61]
Enveloppe de riz	Vert de malachite [62]
Ecorce d'orange	Violet Acide17 [63]
Ecorce d'orange et de Banane	Orange de méthylène, bleue de méthylène, Rhodamine B, rouge congo, Acide noir violet de méthyle 10B [64]
Algues verte et brune	Colorant basique [65]
Matériaux à faible coût	Colorant directe et dispersante [66]
Algue verte (chlorella)	Vert de malachite [67]
Déchets cellulosique d'écorce d'orange	Rouge congo, Rhodamine B [68]
Poudre de la coque	Basique, colorant directe et disperse [69]
Paille de blé, épi de blé	Jaune de Cibacron C-R, Rouge Cibacron C-2G, Bleu Cibacron, Noir Remazol, Rouge remazol RB [70]
Enveloppe de riz	Jaune Acide 36 [71]

Plusieurs recherches ont révélé que la biosorption est un phénomène complexe où les espèces métalliques se déposent sur le biosorbant au moyen de différents mécanismes de sorption. En effet, les ions métalliques et les colorants peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions environnementales. Ces mécanismes par lesquels les ions métalliques et les colorants se fixent à la biomasse font intervenir le plus souvent des interactions électrostatiques, les forces de van der Waals, des liaisons covalentes, des réactions d'oxydoréduction, de la précipitation ou une combinaison de ces différents procédés. Les

groupements de la biomasse chargés négativement tels que les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour adsorber les cations métalliques [72]. Pour une application industrielle de la biosorption, un biosorbant immobilisé est nécessaire pour une séparation solide/liquide. L'immobilisation de la biomasse dans une structure doit être de taille correcte, avoir une certaine porosité et une certaine rigidité nécessaire afin d'être utilisée dans un lit fixe. Il existe différentes matrices pouvant être utilisées pour l'immobilisation de biomasses telles que l'alginate, le chitosan ou le K-carrageenan.

II.4.1. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

II.4.1.1. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [73]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [74].

II.4.1.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [57]. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. Du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [75].

II.4.2. Propriétés chimiques

II.4.2.1. Le Tanin

Le tanin est une substance organique dérivant de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Soluble dans l'eau, il donne après hydrolyse soit de l'acide gallique ou de l'acide ellagique. Le tanin se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante [57]. Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il provoque la coloration de l'effluent à traiter.

II.4.2.2. La Cellulose

La cellulose est un glucide. Il est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Ce polysaccharide est constitué par un enchaînement de cycles glucopyranoses, avec une liaison glycosidique du type C1 (â)-C4. La cellulose est insoluble dans l'eau mais son hydrolyse complète (par ébullition avec un acide dilué ou par voie enzymatique) donne du cellobiose, puis du glucose [76]. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (plus 50 % de la biomasse). La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50-100 milliards de tonnes par an [77].

La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$ glucosidiques.

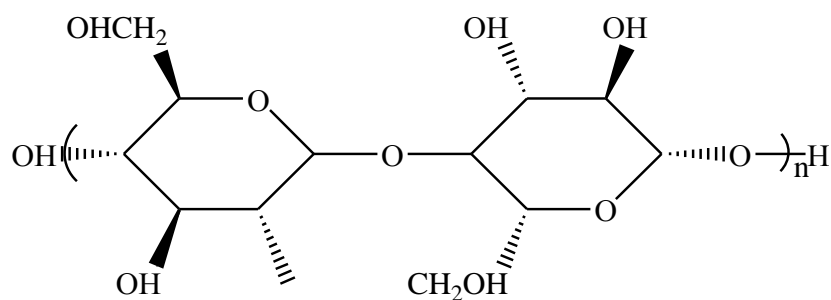


Figure 10. Représentation schématique d'une liaison $\beta(1 \rightarrow 4)$ de glucose (cellulose).

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxydes (OH). Ce sont ces groupements qui sont l'origine de la cohésion avec d'autres chaînes de cellulose par des liaisons appelées ponts hydrogène. Ces liaisons hydrogène sont à la base des groupements de chaînes parallèlement. Donc plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées « micelles ». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre. A l'inverse, il existe également des zones dites amorphes plus ouvertes, qui seront plus facilement attaquées par les agents dégradants [78].

II .4.2.3. L'hémicellulose et les pectines

L'hémicellulose, polysaccharide plus complexe que la cellulose, peut aussi se retrouver dans le tissu de certains végétaux. L'hémicellulose est un polyholoside ramifié dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose [76, 78]. La nature et la proportion de l'hémicellulose varient sensiblement en fonction de l'espèce.

L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibrilles et se disposent en formant un réseau.

L'hémicellulose est un polymère hétérogène ramifié composé de chaînes de plusieurs sucres, il est constitué d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylène, liés par des liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$ glucosidiques. Les molécules de l'hémicellulose sont très hydrophiles et adhésives. Ces molécules sont facilement dissoutes dans substances alcalines et basiques.

L'épine dorsale de l'hémicellulose est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses, (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acide aromatique [78].

Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales. La décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260 C°.

Liaison β (1 \rightarrow 4) des unités glucose.

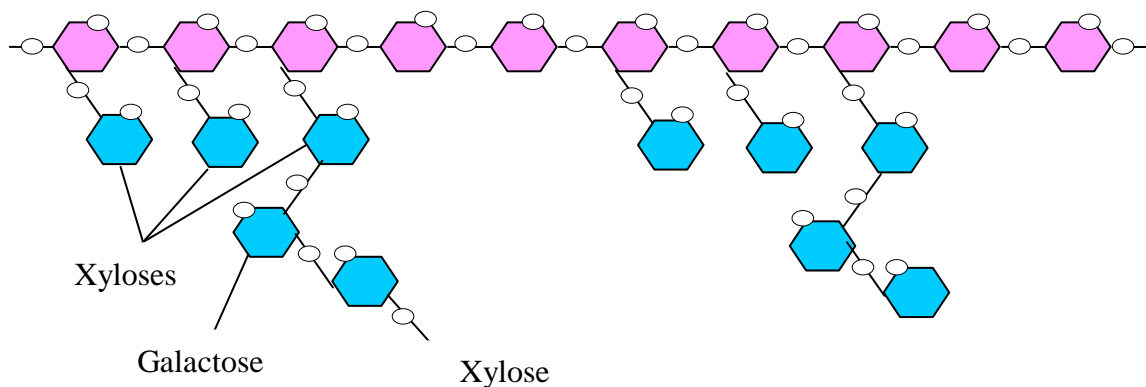


Figure 11. Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu [78].

II.4.2.4. La lignine

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. La lignine est un polymère constitué par trois types de monomères : le coniféryle, le p-coumaryle, les alcools sinapiques. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention de polluants. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse, étudiée par Peternel [79]. dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb (0,388 mmol/g) est plus de trois fois supérieure à celle obtenue avec le Charbon actif en poudre (0,13 mmol/g) dans des conditions opératoires identiques (pH= 5, T= 30 °C) [80-81].

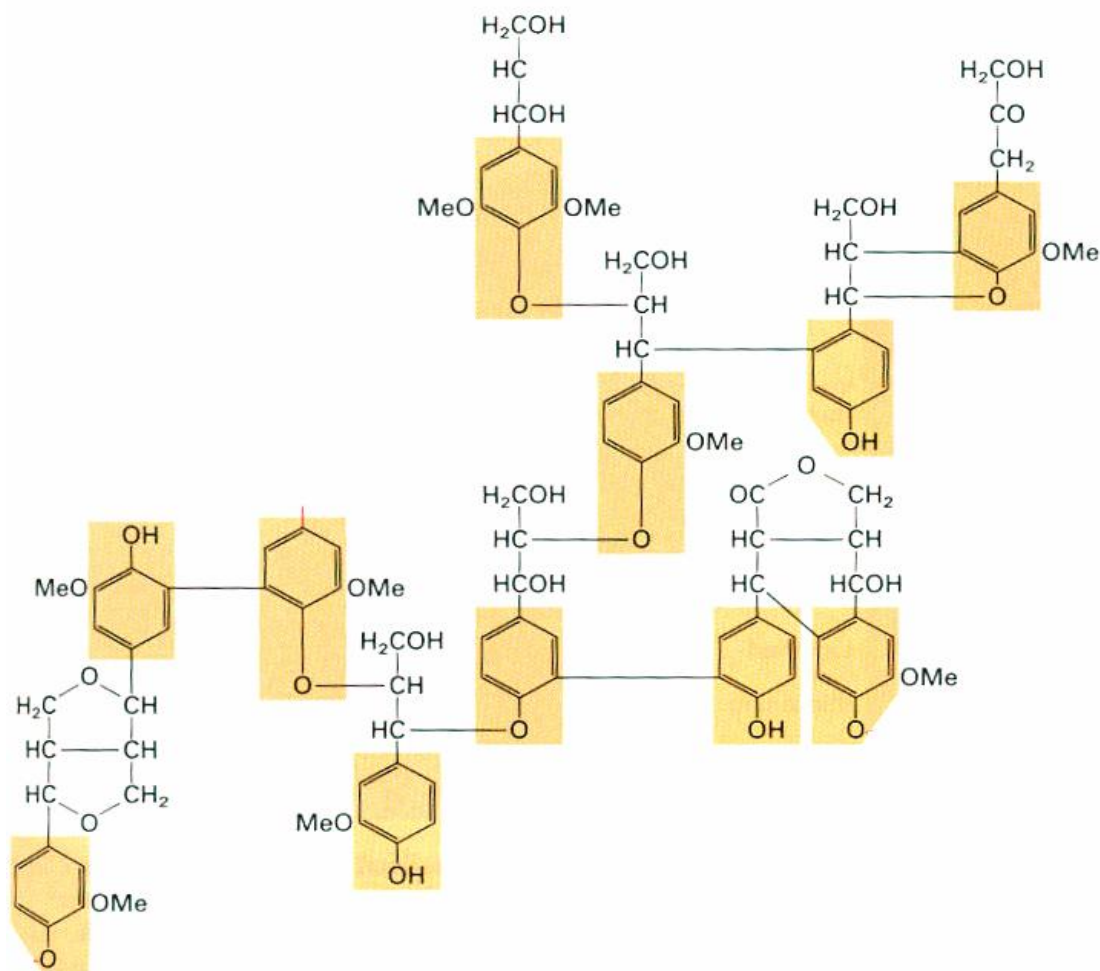


Figure 12. Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes [82].

II.4.2.5. La chitine

La chitine possède une bonne capacité d'adsorption. Cependant son dérivé deacétylé, le chitosane, est plus utilisé dans les processus d'adsorption, en raison de l'existence de ses groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. Le chitosane est obtenue soit chimiquement, par une N-dé-acétylation partielle de la chitine, ou naturellement dans les parois cellulaires de certains champignons. Sa capacité d'adsorption varie avec le degré de cristallisation, d'affinité pour l'eau, du pourcentage de de-acétylation et du nombre de ses groupements aminés [83], montre une excellente capacité du chitosane pour la rétention des colorants. Cependant le processus de préparation et de transformation chitine-chitosane crée un autre problème environnemental par la production d'une grande quantité de déchets à partir de l'extraction de la chitine et, implique aussi la mise au point d'un procédé

chimique pour l'extraction du chitosane. Toutefois, le coût engendré par ces préparations est moindre que celui généré par l'utilisation des Charbon actif [73].

II.4.2.6. Les fonctions de surface des biosorbants

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption [81]. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un sorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique [84]. Les fonctions carboxyliques de la pulpe de betterave, lui ont permis de fixer efficacement des ions métalliques tels, le plomb le cuivre, le cadmium et le zinc [81]. En fait, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites, elle a tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée, après contact du matériau avec le milieu fluide. En somme la connaissance des fonctions de surface permet d'établir des hypothèses quant aux types de liaisons susceptibles de se former lors des phénomènes d'adsorption.

II.4.2.7. Le point de charge nulle (pH_{pzc})

La charge de surface d'un sorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle pH_{pzc} (point of zero net proton charge). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le pH_{pzc} caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au pH_{pzc} , la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au pH_{pzc} , elle est négative (alcalinité) et, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente. Selon H. Pignon-Metivier, l'alcalinité favoriserait l'adsorption de substances électropositives [84].

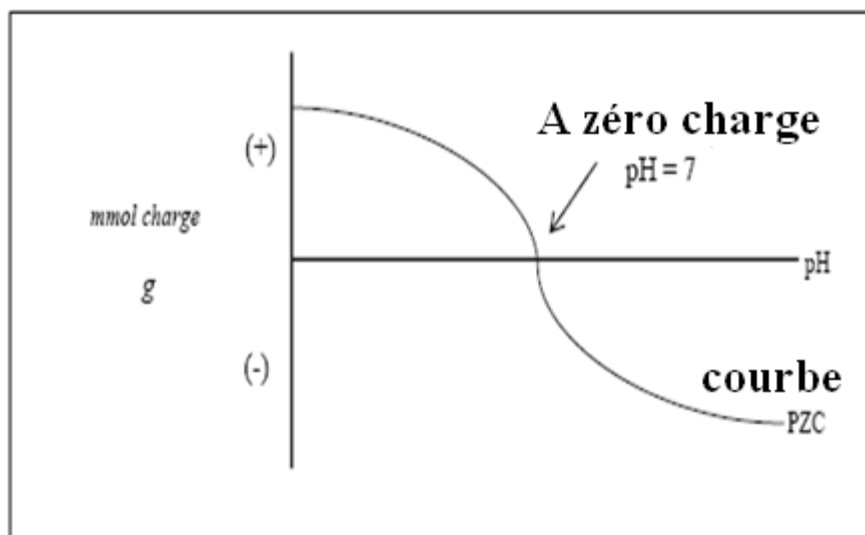


Figure 13. Représentation du pH du Point de Charge Zéro (pH_{pzc})

II.4.3. Propriétés des biosorbants en solution aqueuse

II.4.3.1. Fraction soluble

La fraction soluble d'un sorbant détermine la quantité de substances relarguée en solution. Elle peut être évaluée par la mesure de la concentration en carbone organique total (COT), au terme du contact entre le biosorbant et une quantité déterminée d'eau déminéralisée avec un ratio liquide/solide donné. La fraction soluble permet l'estimation de la charge polluante du biosorbant en l'absence de prétraitement. Cette charge polluante peut être également évaluée en termes de DCO.

II.4.3.2. Gonflement

Le gonflement définit le taux d'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau à l'équilibre, dans un excès de milieu dispersant. La composition chimique du matériau, le constant diélectrique, le pH et la force ionique du milieu influencent grandement ce paramètre [85]. Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement est pris en compte lors du dimensionnement des colonnes d'adsorption.

II.4.3.3. Capacité de rétention d'eau (CRE)

La capacité de rétention d'eau (CRE) correspond à la quantité d'eau présente dans le matériau, après l'application d'une force physique de type centrifugation [84]. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en gramme d'eau retenu par gramme de biosorbant.

Les propriétés d'hydratation d'un biosorbant influencent son potentiel d'adsorption. Plus ses propriétés d'hydratation sont élevées, moins le matériau pourra retenir les polluants. En effet, une forte affinité du sorbant vis-à-vis du solvant constitue un facteur limitant de son application en traitement d'eau.

II.4.4. Les principaux biosorbants

Il existe un grand nombre de biosorbants différents afin d'extraire les métaux lourds présents dans les eaux résiduelles. Cependant, seuls les biosorbants avec une grande capacité et sélectivité d'adsorption peuvent être considérés et utilisés dans un grand processus industriel. Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché : tourbe, sciure de bois, noix de coco, charbon, bois, épis de palmier, noyaux d'olives, etc.

L'extraction des ions métalliques par des cellules vivantes et mortes consiste en deux différents modes. Le premier mode est indépendant de l'activité métabolique de la cellule. Il implique une liaison des ions métalliques au niveau de la surface de la membrane cellulaire et du matériel extracellulaire. Ceci fait référence à une extraction passive, une biosorption. Le second mode est l'extraction du métal dans la cellule à travers la membrane cellulaire et est dépendant du métabolisme cellulaire. Ceci fait référence à une extraction active, à une bioaccumulation [86, 87]. Une biomasse morte suivra le premier mode alors qu'une biomasse vivante suivra le second.

Chapitre III
Caractérisation des
biosorbants

III.1. Introduction

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du charbon actif peut être mesurée par plusieurs méthodes. La taille des différentes substances standards telles que l'azote, iode, la mélasse, le phénol, ou le bleu de méthylène peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [88]. L'adsorption de l'azote par le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mesure la surface spécifique du charbon actif, elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité ; elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbé dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique microporeuse, par contre le phénol et le bleu de méthylène sont adsorbés dans les macropores et les mésopores.

III.2. Description des différentes techniques de caractérisation

III.2.1. 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 m^2/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 [89].

III.2.2. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller

L'hypothèse de BET repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbat se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction (chaleur latente).

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Ou

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (2)$$

où V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P₀ la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V_m le volume nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

C est la constante donnée par l'expression :

$$C = \exp\left(\frac{H_J - H_L}{RT}\right) \quad (3)$$

où H_J : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, on doit obtenir une droite de pente $\frac{C-1}{V_m C}$ et

d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$ (figure 14). Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P₀ est compris entre 0.05 et 0.35.

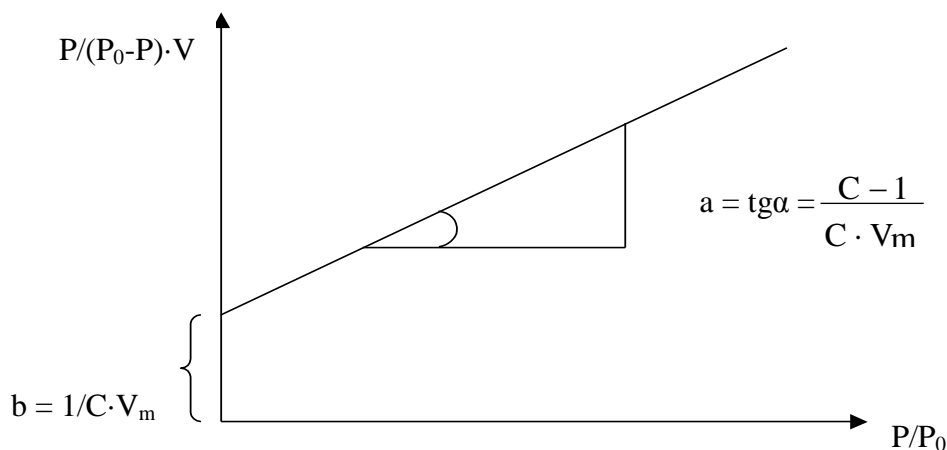


Figure 14. Représentation linéaire de l'isotherme de BET

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V_m , par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (4)$$

où a et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

La surface spécifique A_{sp} peut être directement calculée de V_m en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6,023 \times 10^{23} \times \sigma_0 \quad (5)$$

où P_m et T_m sont la pression et la température du gaz adsorbé, et σ_0 la surface occupée par une molécule. σ_0 peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1,09 \times \left[\frac{M}{6,023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (6)$$

où M est la masse moléculaire du gaz adsorbé, ρ la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote à $-195,8$ °C, $\rho = 0,808$ g/cm³.

III.2.2.1. Distribution de la taille de particules

Une procédure normalisée pour la détermination de la distribution de la taille de particule est décrite par la norme D2862. Deux critères de taille de particules sont la taille effective, qui correspond à la taille du tamis traversé par 10 % du matériau, et le coefficient d'uniformité, qui est le rapport entre la taille du tamis qui laissera passer 60 % du matériau et la taille effective. En général, le taux d'adsorption augmentera lorsque la taille de la particule diminue, car la diffusion vers la surface du charbon devrait être favorisée pour les particules plus petites. Cependant, ceci n'est pas vérifié dans tous les cas, car la nature poreuse des particules de charbon engendre des surfaces importantes pour toutes les tailles de particules de charbon. La perte de charge à travers un lit de charbon augmente lorsque la taille des particules diminue et le coefficient d'uniformité augmente.

III.2.3. Indice d'iode

L'indice d'iode est la masse de l'iode (mg de I_2) adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est 0,02 normale (ASTM D4607, IAS 2752) [90]. Il est aussi est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Angstrom. Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface $4,4 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 \AA . Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores).

III.2.4. 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 lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg L^{-1} [91]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 119 \AA^2 [92].

L'accessibilité du bleu de méthylène qui indique la mésoporosité de charbon actif, généralement pour les substances de taille $\leq 119 \text{ \AA}^2$. La valeur minimum de l'indice du bleu de méthylène exprimée en (mg/g) est : 190, 200, 220, 250, ou 260 [93].

III.2.5. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par l'utilisation de la méthode de Boehm [94].

Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralisée seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [61]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (pKa = 6,37) ; carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25) ; hydroxyde de sodium, NaOH (pKa = 15,74) ; et éthyloxyde de sodium, NaOC_2H_5 (pKa = 20,58). Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium ; les groupes carboxyliques et les lactones, la soude ; les groupes

phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de $pK_a < 20,58$ acide extrêmement faible) (figure 15).

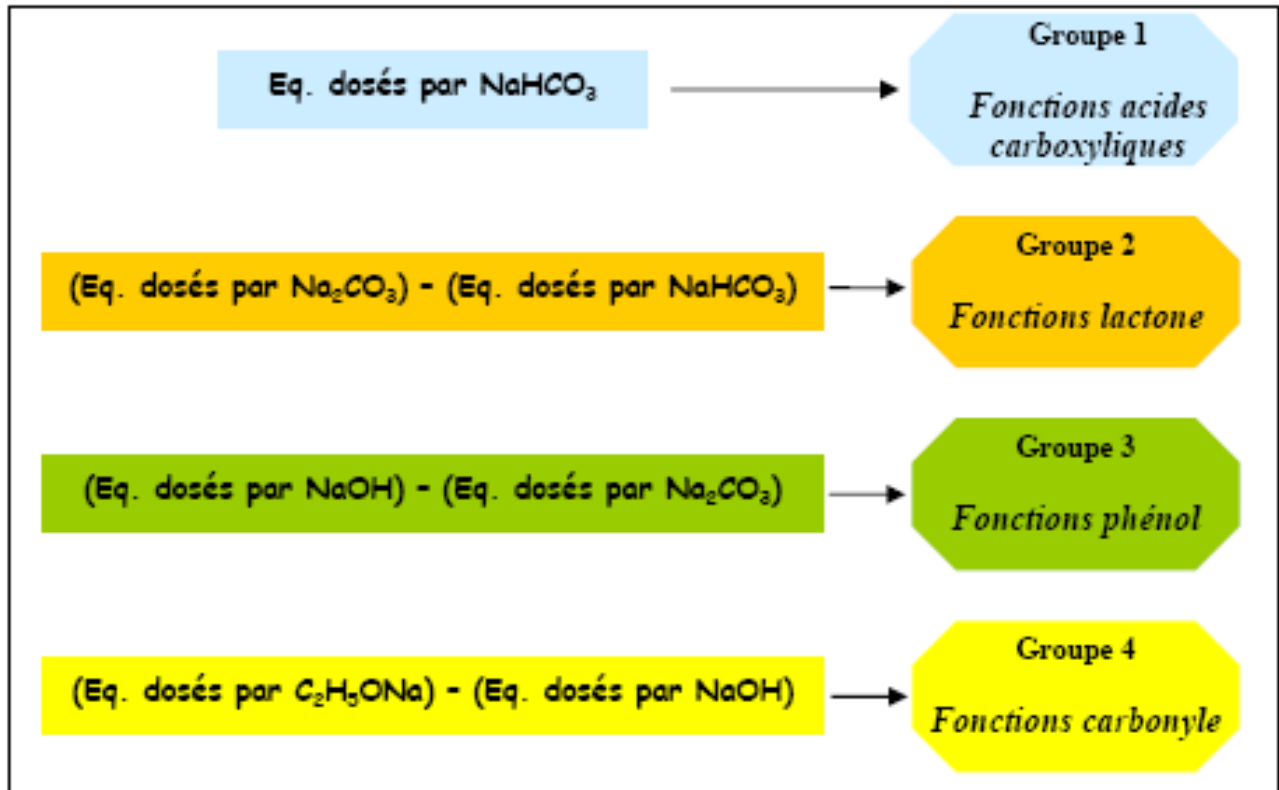


Figure 15. Classification de Boehm [94].

III.2.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...etc. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier (figure 16). 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.

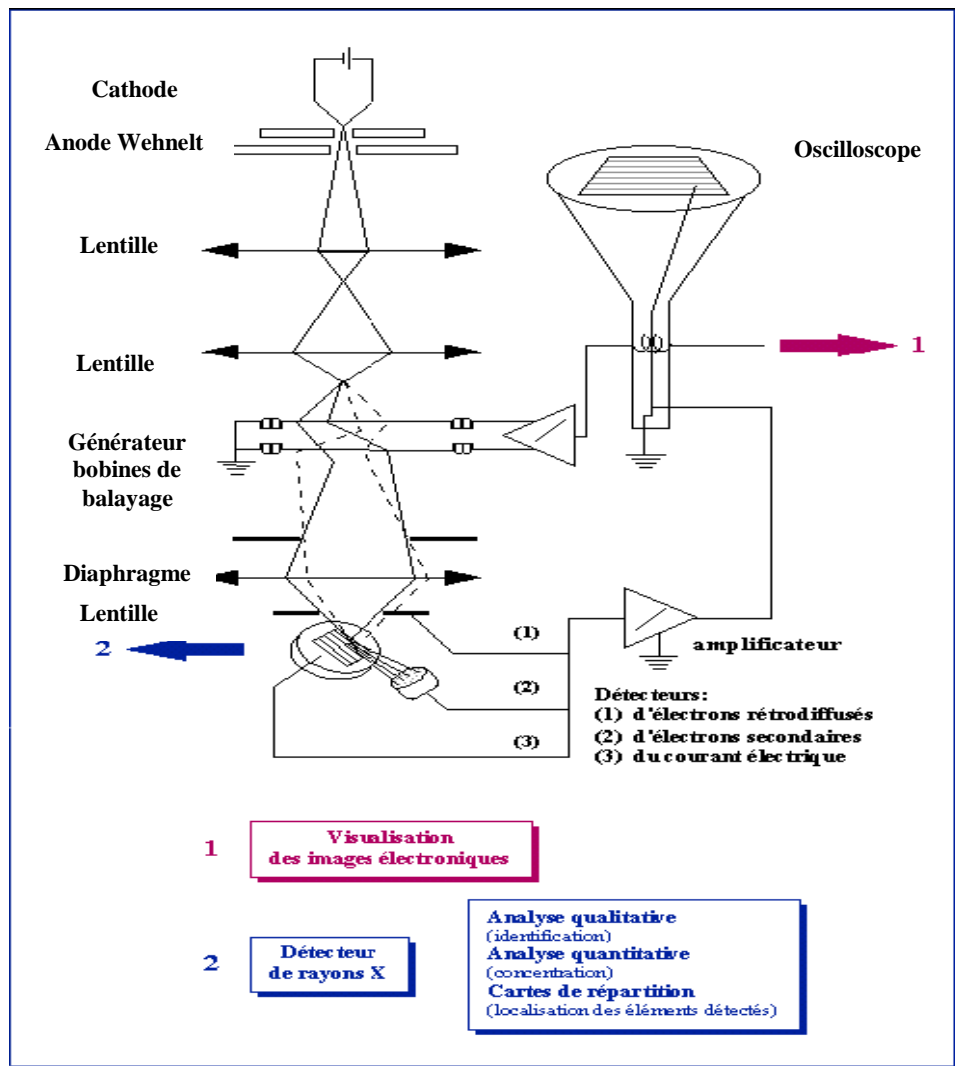


Figure 16. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [95].

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 17.

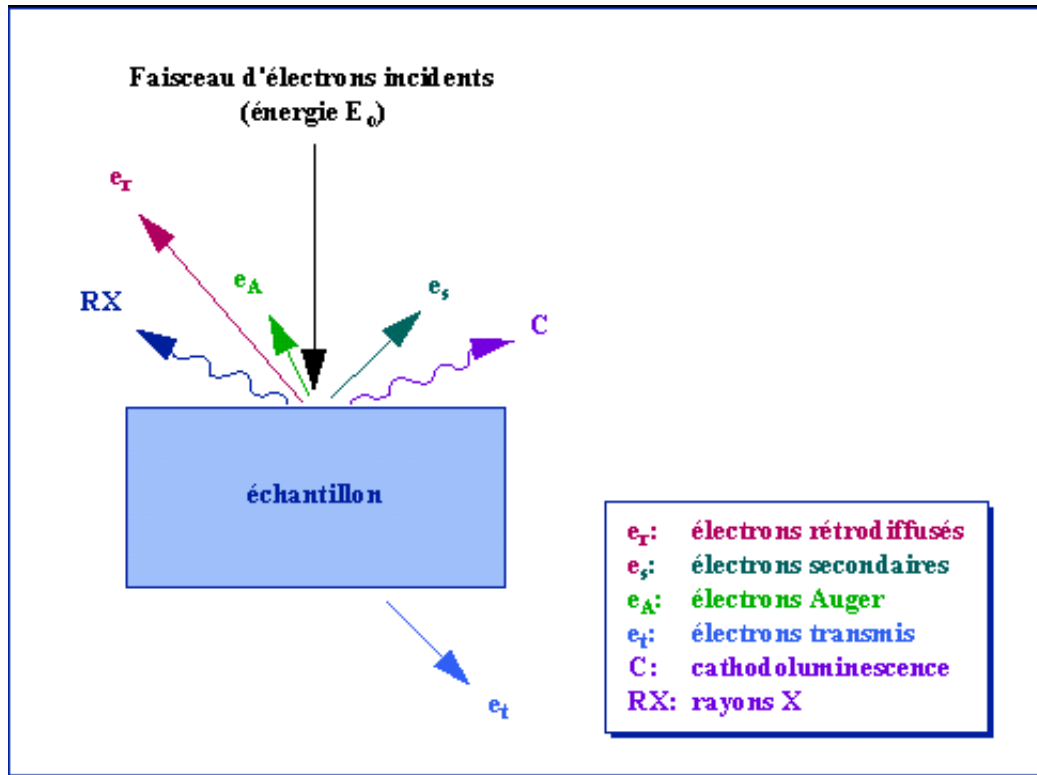


Figure 17. Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon en MEB.

III.2.7. Analyse IRTF

II. 2.7.1. La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » [95-96]. En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible, il observa une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

II. 2.7.2. Principe de l'analyse infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^{-3}m^{-1} .

La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

II. 2.7.3. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. 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 [97].

III.2.8. Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais *thermogravimetric analysis* (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

Un appareil ATG se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un

module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données.

La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple Azote ou Argon) ; ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.

Selon les modèles, l'appareil peut être plus ou moins automatisé (commandes de la pompe à vide et ouverture et fermeture des gaz manuelles, ou bien commandes automatisées avec électrovannes).

III.2.8.1. Principe de l'analyse Thermogravimétrique

Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température.

L'échantillon ; à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de température (montées, descentes, isothermes). La variation de la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction de la température [98].

Chapitre IV
Modèles décrivant le
Phénomène d'Adsorption

IV.1. Définition

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules sous forme gazeuse ou liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

Certains minéraux, comme les argiles, les zéolites, et les charbons actifs sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, s'appelle la désorption [99].

IV.2. Principe

L'adsorption repose sur la propriété lorsque les surfaces solides sont capables de fixer certaines molécules, par des liaisons faibles de type van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

Il existe cinq types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/liquide, liquide/solide et solide/solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [100]. L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme «Surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

Le phénomène d'adsorption, qui est en général exothermique, dépend de la température et du couple adsorbant / polluant à traiter. En effet l'adsorbant doit fixer préférentiellement le ou les polluants par rapport à d'autres espèces adsorbables comme la vapeur d'eau et être insensible aux gaz permanents constituant l'effluent (N_2 , O_2 , $CO...$).

IV.3. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une insaturation. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- Adsorption chimique (ou chimisorption).
- Adsorption physique (ou physisorption).

IV.3.1. Adsorption chimique

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple, le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane, la couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent, très sensible à la température: elle nécessite pour la désorption des gaz, une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. On a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée. On parle aussi de complexation de surface (figure 18), lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}); ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

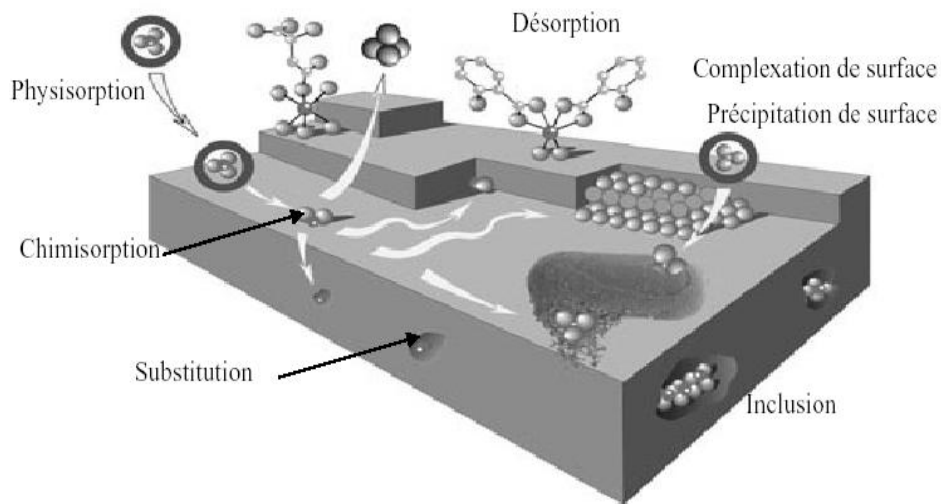


Figure 18. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [101].

IV.3.2. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals.

Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est facilement réversible [102], elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent.

L'adsorption physique se caractérise par une réversibilité rapide : non seulement le gaz est adsorbé vivement par le solide, mais il est désorbé aisément si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption.

L'intérêt de l'adsorption chimique réside surtout dans ses relations avec la catalyse. En effet, l'une au moins des substances entrant dans une réaction catalytique, se fixe ordinairement sur le catalyseur par adsorption chimique.

L'adsorption physique nette ne met en jeu aucune activation et est donc rapide par contre la chimisorption est en général lente et présente une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées.

IV.4. Facteurs influençant l'adsorption

IV.4.1. Concentration

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

IV.4.2. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

IV.4.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [102, 103].

IV.4.4. La nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.

La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

IV.5. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

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.

a) Coefficient de distribution : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. 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. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [95,96]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad (7)$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg L^{-1})

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg L^{-1})

V : volume de l'adsorbat (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (8)$$

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

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

Avec :

ΔH : Enthalpie (kJ/mol)

ΔS : Entropie (KJ/mol)

ΔG : Energie libre (KJ/mol)

R : constante des gaz parfaits (J/mol. 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 ($\Delta H > 50$ kJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

IV.6. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [104,105].

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse ou liquide qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.

• L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

IV.6.1. Modèles cinétiques

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [106,107]. Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

IV.6.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [108] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (10)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2,303} t \quad (11)$$

Avec

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre ($heure^{-1}$).

t : Temps de contact ($heure$).

q_e : Capacité d'adsorption $mg L^{-1}$ du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

q_t : Quantité adsorbée $mg L^{-1}$ par unité de masse du sorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $k_1 / 2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$.

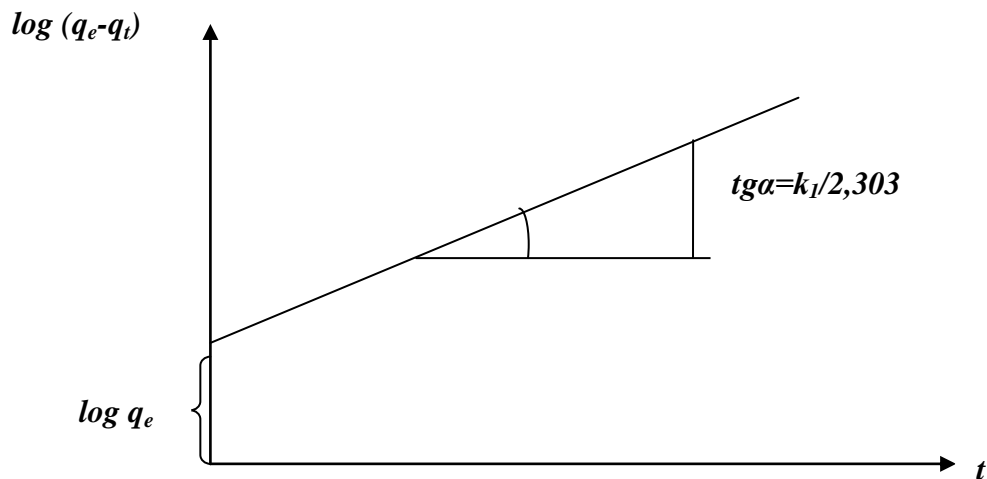


Figure 19. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.

V.6.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [109, 110] est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (12)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (13)$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation mg L^{-1}

q_t : Quantité de colorant adsorbée mg L^{-1} par le matériau à l'instant t .

h : qui correspond à $k_2 q_e^2$, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}).

k_2 et q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$

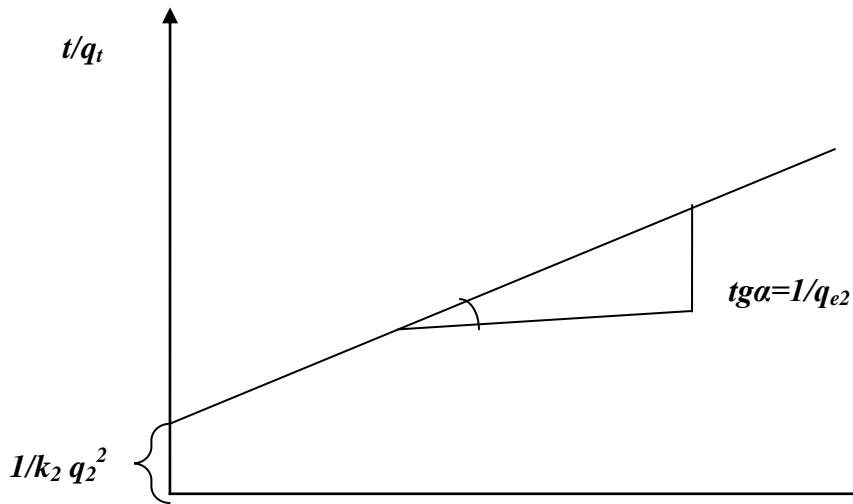


Figure 20. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

V.6.1.3. Diffusion intraparticulaire

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [111] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (14)$$

Avec

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion ($\text{mg/g. min}^{-1/2}$)

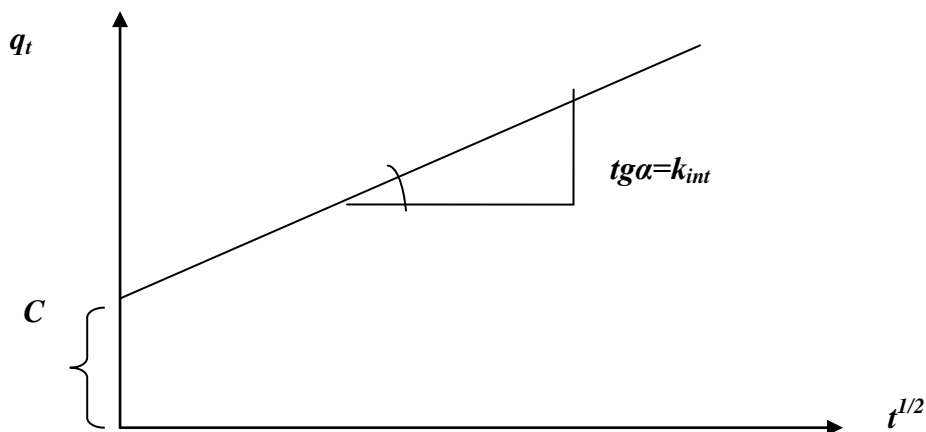


Figure 21. Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire

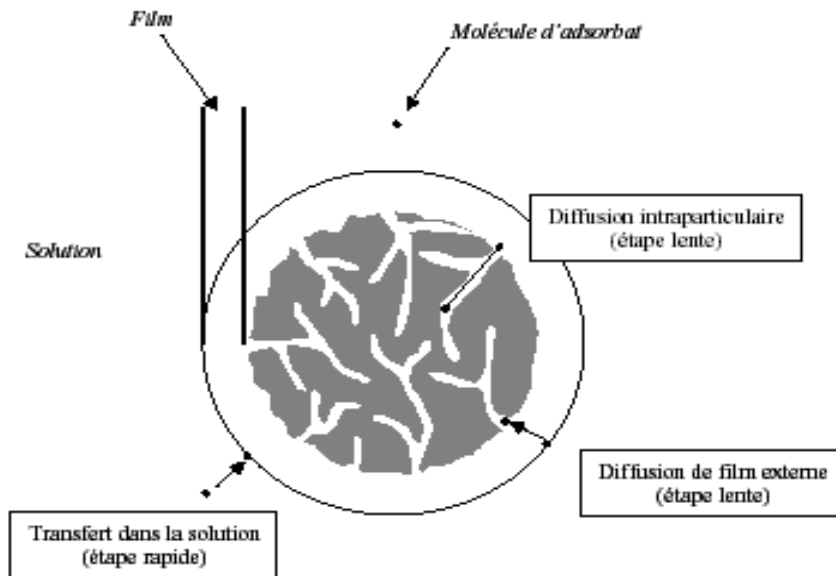


Figure 22. Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif (d'après KNAPPE et SNOEYINK, 1995) [112].

IV.7. Isotherme d'adsorption

La quantité d'adsorption fixée à une température donnée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ». La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

$$Na = f(p, T, \text{gaz et solide}) \quad (16)$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$Na = f(p)_{T, \text{gaz, solide}} \quad (17)$$

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

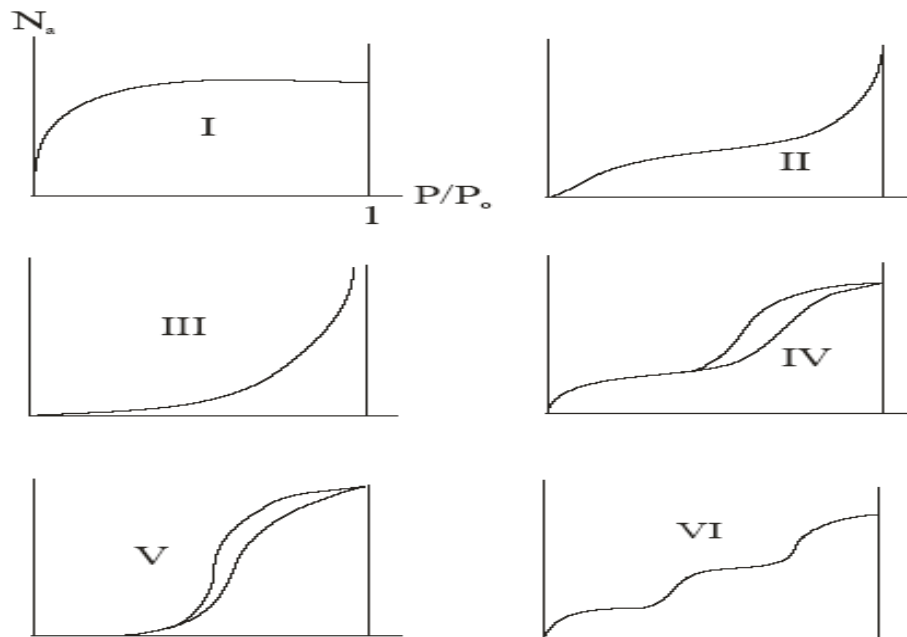


Figure 23. Classification des isothermes selon Brunauer *et al* [113,114].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [115,116].

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type

I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [117,118].

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

IV.7.1. Modèles d'isothermes d'adsorption

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 et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles plus complexes ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

V.7.1.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (18)$$

Où

C_{eq} : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg L^{-1}).

q_e : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg g^{-1}).

KL : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

b : la capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1}).



Figure 24. Modèle d'adsorption en monocouche [119].

La représentation graphique de $C_{\text{éq}}/q_e$ en fonction de $C_{\text{éq}}$ est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/k_L b$, et de coefficient angulaire $1/b$. b est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

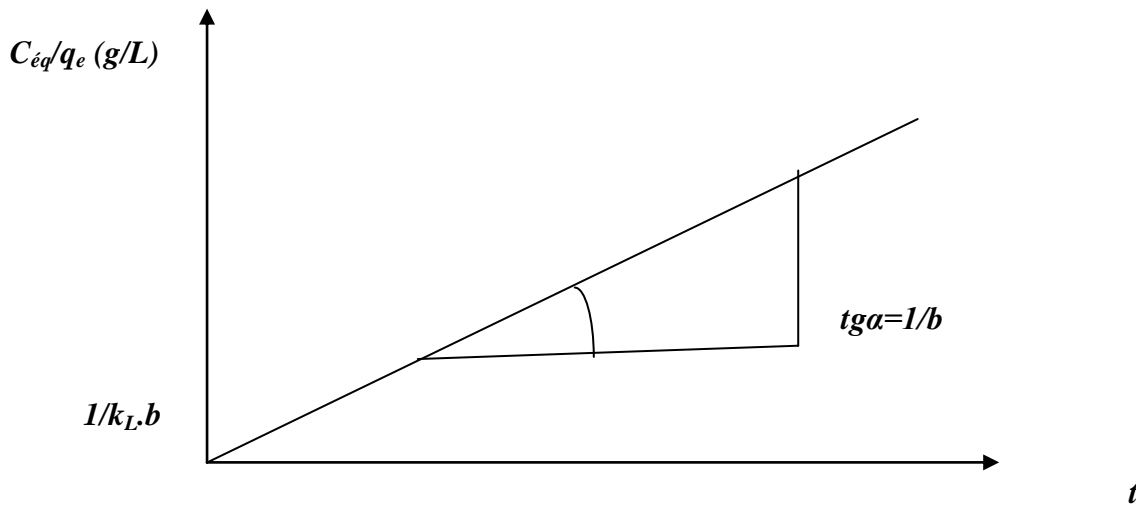


Figure 25. Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

V.7.1.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (19).

La constante K_F est égale à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [120]. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration

augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\log q_e$ en fonction de $\log C_{eq}$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbé à chaque température.

$$q_e = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (19)$$

Où

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.

K_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

n : constante. n , a une valeur supérieure à 1, en général compris entre 2 et 10.

La représentation de $\log (q_e)$ en fonction de $\log (C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log (k_F)$.

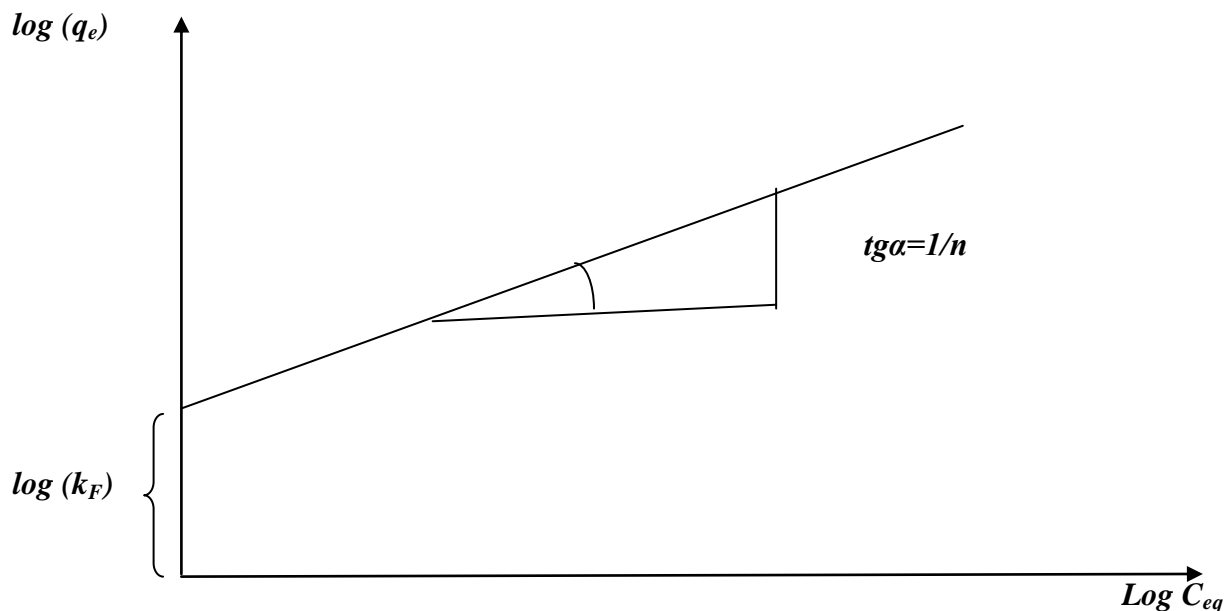


Figure 26. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.

V.7.1.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich).

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(AC_e) \quad (20)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (21)$$

où $B = (RT/b)$, q_e (mg g^{-1}) et C_e (mg L^{-1}) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre, T est la température absolue en K et R la constante des gaz parfaits : $8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La constante B est liée à la chaleur d'adsorption [121, 122].

Parie II
Procédure expérimentale

Chapitre V
Matériels et méthodes

V.1. Préparation des biosorbants

La valorisation des déchets végétaux provenant de trois types de plantes est choisie dans ce travail. Ils peuvent représenter un bon précurseur pour la préparation des biosorbants qui ont une capacité d'adsorption élevée, vis à vis des polluants organiques (colorants) [123].

Les biosorbants utilisés dans cette étude ont été préparés selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire [124]. Les feuilles des trois plantes ont été lavées une dizaine de fois avec l'eau distillée. Puis ont été séchés au soleil pendant deux ou trois jours, puis à l'étuve pendant 24 heures à 60 °C. Après séchage à l'étuve, les matériaux ont été tamisés sur appareil *Retsch 5657 HAAN 1, type Vibro* à un diamètre <0,071 mm du fait qu'il présente une granulométrie la plus fine disponible au laboratoire. Finalement, les trois biosorbants ont été gardés dans des récipients hermétiques placés dans un dessiccateur (Figure 27).

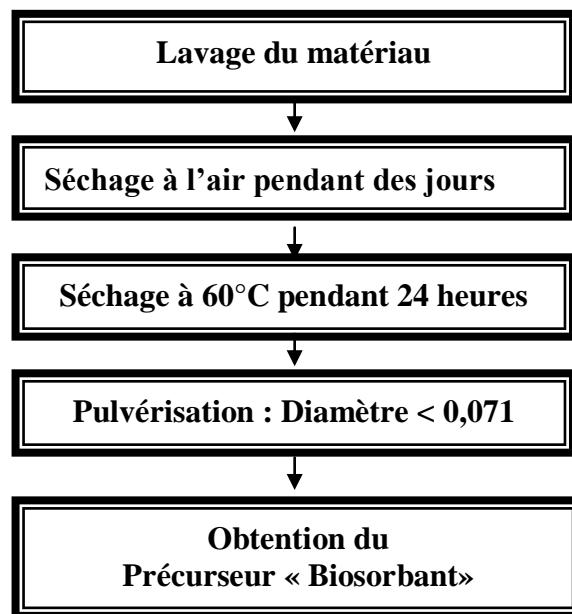


Figure 27. Méthode de préparation imposée aux biosorbants.

V. 2. Les biosorbants étudiés [125]

Dans la présente étude nous avons choisi d'utiliser trois biosorbants, les feuilles de Cardon; d'eucalyptus et de prunier.

V. 2.1. Cardon

C'est une plante herbacée bisannuelle de la famille des Astéracées, cultivée comme plante potagère pour ses « côtes » charnues (pétiole et nervure principale développée des feuilles) consommées comme légume.

- Nom scientifique : *Cynara cardunculus* L. subsp. *cardunculus*, famille des Astéracées, tribu des *Cynareae*.
- Nom commun : cardon, cardon d'Espagne, artichaut sauvage, chardonette.

Le terme « cardon » a été emprunté au provençal, du latin *cardo -onis*, chardon.

C'est une forme très voisine de l'artichaut, qui fut parfois classé dans une espèce différente (*Cynara scolymus*), mais qui est désormais considéré comme une forme de *Cynara cardunculus* L. subsp. *cardunculus*.

Origine et distribution

Cette espèce est originaire des régions méditerranéennes :

- Afrique du Nord (des îles Canaries et du Maroc à la Libye);
- Europe méridionale et atlantique ; Grèce, Italie, ex-Yougoslavie, France, Portugal, Espagne, Suisse;
- Asie mineure : Turquie, Chypre.

Elle s'est naturalisée par la culture un peu partout. Elle est considérée comme plante envahissante aux États-Unis. C'est une plante, comme l'artichaut, sensible au gel ; elle ne résiste pas à des températures inférieures à -4°C.

Les cardons sont communément appelés "**rholtchéf**" en arabe du fait de leur popularité dans les pays du Maghreb tels que l'Algérie (Figure 28).



Figure 28. *Cynara cardunculus* « Cardon».

V. 2.2. Prunier

Le prunier est un arbre fruitier à feuillage caduque, appartenant au genre *Prunus* de la famille des rosacées, cultivé pour ces fruits, depuis la plus haute antiquité en Asie et au

moyen orient et la période des croisades en Europe, le genre prunus regroupe plus de 200 espèces d'arbre d'arbuste.

Originare d'Asie mineure, ce petit arbre à croissance lente dépasse rarement les 6/7m. Le port est fléchi dans ses jeunes années pour ensuite devenir buissonnant. Il craint ni le calcaire ni les sols secs, supporte la sécheresse. L'enracinement est puissant et étalé. Il s'acclimata dans toutes les situations. Floraison simple rose début avril avant les feuilles, bien adapté aux conditions urbaines. Feuillage pourpre toute l'année (Figure 29).



Figure 29. *Prunus cerasifera* « prunier ».

V. 2.3. Eucalyptus

C'est une plante Médicinale qui est utilisée pour soigner la toux (avec action expectorante) et le rhume (en *inhalation*), se présente sous forme de tisane (infusion), bonbons, inhalations ou en gélule.

Nom latin: Eucalyptus globulus de famille Myrtaceae (Myrtacées). Les constituants de cette plante sont des huiles essentielles d'eucalyptus (cinéol, eucalyptol). Les parties utilisées dans ce travail sont les feuilles. Les effets de l'eucalyptus sont multiples : Expectorant, antibactérien, antiseptique.

L'eucalyptus pousse dans les pays tropicaux et en Australie. Cette plante d'origine australienne (utilisée par les Aborigènes) se retrouve dans de nombreuses préparations en vente en pharmacie. Cette plante s'avère un bon complément naturel pour soigner la toux et

d'autres maladies infectieuses comme le rhume ou les refroidissements grâce aux *huiles essentielles* contenues dans la feuille d'eucalyptus (figure 30).



Figure 30. *Eucalyptus Globulus* « Eucalyptus ».

V. 3. Description des différentes techniques de caractérisation

Les méthodes de caractérisation adaptées sont : la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour la détermination de la surface spécifique, la microscopie électronique à balayage pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique des matériaux, la détermination de l'indice d'iode pour la microporosité, la détermination de la surface accessible au bleu de méthylène, enfin la détermination des groupements fonctionnels se surface par la méthode de Boehm et spectroscopie infra rouge.

V.3.1. Caractérisation structurale

V.3.1.1. Méthode BET

La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons (dégazage et déshydratation jusqu'à 300 °C afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. L'appareil utilisé est de type *micromeritics ASAP 2000* (France). Il est utile d'indiquer que par cette méthode, seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbat est prise en compte. L'isotherme d'adsorption de l'azote (à -195 °C) permet d'accéder à la surface spécifique S_{BET} (m²/g) des matériaux étudiés. La surface spécifique peut être directement

calculée à partir de l'isotherme de BET linéarisée dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0,055 et 0,279.

V.3.1.2. Détermination de la 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 matériau étudié est agité avec 25 mL de solution de bleu de méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. L'isotherme de Langmuir, peut être utilisée pour calculer la surface disponible au bleu de méthylène par l'équation suivante :

$$S_{\text{BM}} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (22)$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g).

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) (obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir).

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

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

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

V.3.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse morphologique de la surface de biosorbants a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope LEO Stereoscan 440 dans le mode d'électrons secondaires, couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, Kevex Sigma) au laboratoire EGISEC, université de Savoie, Chambéry (France).

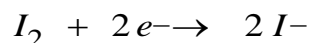
V.3.1.3.1. Mode opératoire

La préparation des échantillons a été réalisée par séchage (chauffage à $80 \text{ }^\circ\text{C}$) des matériaux suivi d'une métallisation (dépôt de couches métalliques « un film en carbone ») dans un pulvérisateur.

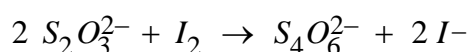
V.3.1.4. Indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02 N [90] a été déterminé par iodométrie.

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie 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.



Une solution d'iode dans une solution d'iodure aqueuse de potassium a une couleur intense jaune à marron. Une goutte d'une solution 0,1 N d'iode confère une couleur pâle jaune à 100 mL d'eau de telle sorte que l'iode peut lui même servir d'indicateur dans une solution incolore.

Le test peut être rendu plus sensible en utilisant une solution d'empois d'amidon (ou de thiodène). L'amidon réagit avec l'iode en présence d'iodure pour former un complexe bleu intensément coloré, qui est visible à des concentrations d'iode faibles. Ainsi 100 mL d'eau contenant 0,05 – 0,1 g d'iodure de potassium et quelques mL de solution d'amidon à 1 % prennent une coloration bleue distincte par l'addition d'une goutte de solution d'iode 0,1 normale. Le grand mérite de cette méthode est qu'elle est peu chère. Cependant, lors du titrage de l'iode, il faut ajouter la solution d'amidon juste avant le point d'équivalence car la formation d'un complexe insoluble avec l'iode empêche l'addition de l'indicateur plus tôt dans la réaction.

IV.3.1.4.1. 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)

V.3.1.4.2. 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 et 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 ou le sulfate cérique 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 peut suivre la procédure suivante : Pipeter 25 mL de bichromate de potassium et transmettre dans un flacon conique, ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique concentré, puis ajouter 15 mL d'iodure de potassium et titrer le thiosulfate en le laissant couler de la burette. Lorsque la plupart de l'iode a réagi au vu de la pâleur de la solution, ajouter 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.

V.3.1.4.3. 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.

V.3.1.4.4. Mode opératoire

Pour déterminer l'indice d'iode de nos biosorbants nous avons suivi le protocole ci-dessous:

Peser avec précision 0,2 gramme du matériau en poudre 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'Erlen 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 Whatman N° 2. Mélanger le filtrat et en prendre 50 mL pour transférer dans un autre Erlen de 250 mL puis titrer avec la solution titrée de thiosulfate. Ajouter à la fin du titrage 2 mL d'empois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajouté et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$\text{Indice d'iode} = ((V_2 - V_1) \times N \times 126,93) / m \quad (23)$$

Où m : La masse de charbon actif (g).

V_2 : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V_1 : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

Calcul de l'indice d'iode dans le cas où la concentration de l'iode résiduaire du filtrat diffère de 0,02 N :

- Calculer la molarité résiduaire du filtrat R :
- $R = V_2 \times 0,001 / 2$ où V_2 est le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage de l'iode après adsorption. Si R n'est pas compris entre 0,004 et 0,017 M, la procédure doit être répétée en utilisant une masse d'échantillon différente. Si R est compris entre 0,004 et 0,017 M, calculer le facteur de correction D.

$$D = \left[\frac{0,01}{R/2} \right] 0,165 \quad (24)$$

Calculer l'indice d'iode en mg d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{[1269,3 - (V \times 27,92)] \times D}{m} \quad (25)$$

où m est la masse de l'échantillon.

V.3.1.5. Indice de Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact avec le charbon actif de 30

minutes. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg g^{-1} adsorbée par le charbon actif testé [126].

V.3.1.5. 1. Procédure

1. Le charbon actif granulé doit être broyé jusqu'à ce qu'au moins 95% passent à travers un tamis 325 ($50\mu\text{m}$) d'écran. Les charbons en poudre peuvent également subir un broyage pour répondre à cette exigence de taille.

2. Régler la longueur d'onde du spectrophotomètre à 620 nm, et en utilisant une cellule de 10 mm pour lire des mesures et enregistrer les absorbances.

3. tracer la courbe d'étalonnage de la concentration du bleu de méthylène par rapport à l'absorbance et calculer la pente de la droite de régression.

4. Peser un poids de 0,100 g de l'échantillon séché et l'introduit dans un bécher de 100 ml.

5. Ajouter 25 mL de solution de bleu méthylène de concentration 1200 mg / L et mélanger avec un agitateur mécanique pendant 30 minutes.

6. Filtrer le mélange à travers le filtre Wattman 44 ou du papier filtre No 3 et jeter d'abord les premières 5 ml du filtrat.

7. Mesurer l'absorbance du filtrat à 620 nm (ce qui donne R, la concentration résiduelle de bleu de méthylène à partir de la courbe d'étalonnage).

V.3.1.5. 2. Calcul

$$\text{L'adsorption au bleu de méthylène mg/g de charbon} = \left[300 - \frac{R}{4} \right] \quad (26)$$

Avec :

R= concentration résiduelle de Bleu de Methylene (mg L^{-1}).

V.4. Mise en évidence des propriétés acides

V.4.1. Méthode de Boehm

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs, nous avons choisi celle de Boehm, car elle est facile à mettre en œuvre tout en nécessitant peu de produits. Elle permet de doser pratiquement tous les

groupements acides oxygénés. Boehm a mis en évidence quatre groupes de fonction acides sur les charbons actifs. La distinction entre les acides de force différente se fait au moyen de bases de basicité croissante ; les bases sont NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , et NaOC_2H_5 [94].

Les biosorbants ont été réduits sous forme de poudre, puis mis en contact avec l'une des quatre bases suivantes : NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , NaOC_2H_5 . Après filtration de la suspension, on dose l'excès de base en retour par une solution d' HCl (0,1N). A partir des courbes de titrages, on déduit par la classification de Boehm, le type de site contenu dans le charbon actif. Des masses de 0,3 g de biosorbant testé ont été mises successivement dans des fioles jaugées de 50 mL. Dans chaque fiole, 30 mL de chaque base de concentration 0,1 N sont ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 48 heures à la température de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. Après filtration, la quantité de base consommée par le charbon actif est déterminée par titrage d'un volume connu de filtrat (10 mL) par l'acide chlorhydrique (0,1 N).

V.4.2. Analyse par IRTF

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre à transformée de Fourier de type (*Nicolet 380 FT-IR Thermoelectroncorporation*). Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de nombre d'onde $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, avec une accumulation de η passages du faisceau infrarouge sur l'échantillon à analyser. La valeur de η est changée de telle manière que le spectre n'évolue plus. La valeur choisie de η est de 100 dans le spectromètre *Nicolet 380 FT-IR*. La résolution des spectromètres est de 2 cm^{-1} .

V.4.2.1. Protocole expérimental

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 5 mg d'échantillon sont mélangés à 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 8 tonnes pendant 15 min. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions *ex situ* uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur.

V.4.3. 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 solide.

V.4.3.1. Protocole expérimental

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de 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 biosorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du pH_{initial} . Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH(\text{final})=pH(\text{initial})$ est le pH_{PCZ} du biosorbant.

V. 5. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie (TGA) est une technique permettant de mesurer le changement de masse d'un échantillon sous une variation de température (chauffé ou refroidissement), ou sur un palier de température. Cette mesure permet de caractériser la composition du matériau.

Les changements dans la masse de biosorbants lors de la décomposition et la perte de matières volatiles qui s'est produite lors du chauffage ont été suivis par thermogravimétrie.

V.5. 1. Protocole expérimental

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées dans un four couplé à une balance Mettler. Les analyses ont été effectuées sous air, la température ambiante à 1000 ° C avec une vitesse de chauffage de 4 ° C min⁻¹. Les données de température et de masse ont été collectées et traitées par un ordinateur dédié au système.

V.6. Application à l'adsorption

V.6.1. Colorants

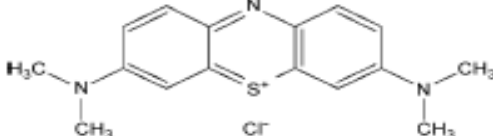
Nous avons examiné l'adsorption sur les trois biosorbants, de deux polluants organiques (deux colorants) qui sont le bleu de méthylène, la fuchsine. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par leur facilité de dosage dans l'eau. Le bleu de méthylène constitue en outre un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs et des précurseurs.

V.6.1.1. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique (colorant basique) réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'œsophage d'autre part de mieux dessiner la muqueuse

intestinale. On trouve le bleu de méthylène en pharmacie, on peut l'avoir en cristaux ou en solution [127]. La nomenclature chimique du bleu de méthylène est le chlorure de méthylthionium ou thiazine, le tableau 8 rassemble quelques propriétés physico-chimiques du Bleu de Méthylène.

Tableau 8. Quelques propriétés physico-chimiques de Bleu de Methylene

Propriétés	Bleu de Methylene(BM)
structure Chimique	
formule Chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Poids moléculaire	$319,86 \text{ g mol}^{-1}$
Type	Colorant Basique
Solubilité	Soluble dans l'eau ($35,5 \text{ g L}^{-1}$)
pH de la Solution	6,5
λ_{max}	665 nm

V.6.1.1.1. Utilisation

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant, et est utilisé spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons. La dose à utiliser est de 0,15 à 0,2 mg par litre [127].

V.6.1.1.2. Toxicité

La dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente, ce qui le rend le produit peu dangereux à manipuler [127].

V.6.1.2. La fuchsine

La fuchsine est un colorant rouge violacé. Ce produit intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens. Dans un tout autre domaine, la fuchsine est aussi utilisée pour faire des tracés à la peau (aussi appelés « tatouages ») persistants notamment en radiothérapie externe. Cette substance a été brevetée par la société Renard Frères au milieu du XIX^e siècle. Le nom de « fuchsine » est dérivé de *Fuchs* traduction de « renard » en allemand. Ce nom évoque aussi la couleur proche de celle des

fleurs de fuchsia. La nomenclature chimique de la fuchsine est le 4-[(4-Aminophenyl)-(4-imino-1-cyclohexa-2,5-dienylidène) méthyle] aniline hydrochloride, ou bien le hydrochloride rosaniline [128]. Le tableau 9 présente quelques propriétés physico-chimiques de la Fuchsine.

V.6.1.2.1. Utilisation

La fuchsine est utilisée pour colorer les bactéries et parfois comme un désinfectant.

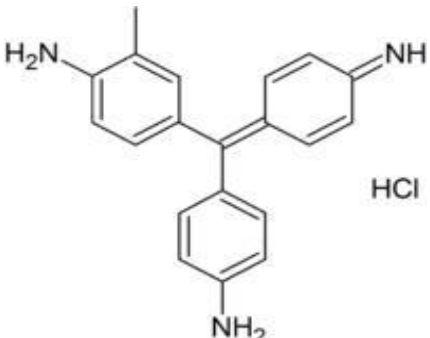
V.6.1.2.2. Toxicité

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissous 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.

La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1 mg L^{-1} et 20 mg L^{-1} respectivement [128,129].

Ce colorant cationique peut également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain, en provoquant l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées), des effets cancérogènes (cancer de la vessie) suite à leur ingestion répétée.

Tableau 9. Quelques propriétés physicochimiques de la Fuchsine [130]

Propriétés	Fuchsine
Numéro CAS	632-99-5
structure Chimique	
formule Chimique	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_3$
Poids moléculaire	$337,85 \text{ g mol}^{-1}$
Type	Colorant Basique
Solubilité	Soluble dans l'eau (4 g L^{-1}) (25°C)
pH de la Solution	6,8
λ_{max}	540 nm

V.6.2. Métaux lourds

V.6.2.1. Le nickel

Le nickel est un oligo-élément rencontré en quantités assez importantes dans la nature. Les minerais de nickel existant à l'état naturel ne présentent pas de dangers significatifs. En revanche, les produits de synthèse présentent un potentiel de risque considérable. Ainsi, une accumulation de nickel dans l'environnement se produit par suite d'épandage de boues d'épuration et de compost [131].

Les procédés utilisés pour l'extraction du nickel métallique, dont certains donnent naissance à des produits intermédiaires et résiduels de très forte toxicité représentent un potentiel de risques important. Les principaux composés du nickel sont les suivants :

- Le nickel tétracarbonyle ($\text{Ni}(\text{CO})_4$): liquide incolore hautement toxique dont les mélanges avec l'air sont explosifs et qui sert de matériau de base pour la fabrication de Nickel pur.
- Le monoxyde de nickel (NiO): poudre gris vert insoluble dans l'eau, utilisée pour la coloration des verres.
- Dichlorure de nickel (NiCl_2): utilisé pour la coloration des céramiques, pour la fabrication de catalyseurs au nickel et pour le nickelage galvanique. Les propriétés chimiques du Nickel sont données dans le tableau ci-dessous.

V.6.2.1.1. Origines

Le nickel figure en 28^{ème} position des éléments les plus répandus. La teneur de la croûte terrestre en nickel est d'environ 0,008 % en poids. Le noyau de la terre contient sans doute de grandes quantités de nickel. Le nickel n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorites [131].

Le nickel est un allergène alimentaire important puisqu'une alimentation normale en amène 0,3 à 0,6 μg par jour dont seulement 5 à 10 % seront résorbés. Les aliments riches en nickel sont les suivants: le cacao, les harengs, les huîtres, divers légumes (épinards, haricots verts, oignons, petits pois, tomates), les margarines, les mayonnaises industrielles, les poires, le thé, ainsi que certains aliments enrichis en nickel par la cuisson dans des casseroles dites en "acier inoxydable" (surtout le café, les légumes, le poivre, les pommes, la rhubarbe, le vinaigre). Le nickel est surtout utilisé pour la fabrication des alliages durs, malléables et résistants à la corrosion (81 %), d'enduits (11 %), de pièces de monnaie, de catalyseurs,

d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermophiles et de matériaux magnétiques.

V.6.2.1.2. Pathologie / Toxicologie

Le métal et ses composés inorganiques sont considérés comme étant assez peu toxiques. Ils peuvent cependant entraîner des troubles cutanés chez les personnes qui les manipulent régulièrement. En revanche, certains composés organiques sont extrêmement toxiques (p. ex. nickel tétracarbonyle) et possède un fort potentiel allergène. Les vapeurs et poussières de nickel sont sans doute cancérigènes au même titre que certains autres composés du nickel. L'absorption de quantités trop importantes de nickel peut avoir plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate, nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz. Il peu aussi avoir un échec respiratoire et un autre de naissance, asthme et bronchite chronique, et des problèmes cardiaques.

Tableau 10. Propriétés chimiques du nickel

Numéro atomique	28
Masse atomique l	58,71 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732 °C
Rayon atomique (van der Waals)	0,124nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Isotopes	5
Configuration électronique [Ar]	3d ⁸ 4s ²
Energie de première ionisation	735kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1753 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,25 V

V.6.2.1.3. Comportement dans l'environnement

Dans les systèmes aquatiques, le nickel existe généralement sous forme de Ni²⁺. La forme sous laquelle on le trouve dans l'eau dépend entre autres du pH. Les composés de nickel rencontrés dans le milieu aquatique sont généralement recensés et indiqués comme nickel global, ceci bien que la gamme des composés parvenant dans le milieu aquatique par suite de rejets anthropogènes englobe aussi bien des sels solubles que des oxydes insolubles ou encore des poussières de nickel métallique. En l'état des connaissances actuelles, il

n'existe pas de composés de nickel qui soient présents exclusivement dans le milieu aquatique.

Le nickel est surtout présent dans l'atmosphère sous forme d'aérosols. La forme métallique est stable. La détermination des composés de nickel spécifique au milieu atmosphère est extrêmement difficile, car leur concentration y est assez faible, et par ailleurs, les diverses méthodes d'analyses ont pour effet de modifier les substances. D'après les chiffres d'émission, les principaux composés de nickel rencontrés dans l'atmosphère sont les sulfates de nickel, les oxydes complexes de nickel, le monoxyde de nickel et, dans de moindres proportions, des poussières de nickel métallique.

Dans les sols, le nickel peut se présenter sous des formes diverses, par exemple sous la forme de minéral cristallin inorganique (ou précipité), de chélates complexes ou d'ion libre. Le comportement des composés de nickel dans les sols dépend des propriétés des différents composés, mais aussi du type de sol. C'est pourquoi, il n'est pas possible de généraliser. La désorption en nickel dans la solution du sol tend à croître à mesure que le pH diminue.

De nombreuses plantes accumulent le nickel contenu dans le sol, généralement par la voie de leur système racinaire (jusqu'à 700 fois pour les pins). Dans des conditions naturelles, les teneurs dans les plantes sont inférieures à 1 mg/kg mais dans des sols serpentinières, des concentrations de 100 mg/kg ont été décelées, voire même de 1150 mg/kg sur des végétaux cultivés sur sols traités par des boues d'épuration.

V.6.2.1.4. Normes admissibles

Il est indispensable de mettre en œuvre toutes les techniques, les doses limites admissibles, et surtout pour éviter l'exposition au nickel carbonylé [132].

Nickel métallique :	1 mg/m ³
Composés solubles en nickel :	0,1 mg/m ³
Sulfure de nickel grille, fumé et poussières en nickel :	1 mg/m ³
Nickel carbonylé :	0,35 à 0,05 mg/m ³

L'absorption quotidienne mesurée par l'excrétion fécale se situe aux environs de 258 à 289 µg/jour, suivant KENT et SCHRODER. L'alimentation apporte environ 0,3 à 0,5 µg de nickel /jour, surtout par l'intermédiaire des légumes verts.

Il est possible de détecter la présence de nickel dans un objet: une solution alcoolique de dimethylglyoxime et quelques gouttes d'une solution à 10 % d'hydroxyde d'ammonium qui provoque en cas de présence de celui-ci une coloration rouge.

V.6.2.2 Le Zinc

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2. Le nom dérive du mot Zinke en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable. La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels... etc. Le laiton, alliage de cuivre et de zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles,) représentent 14 % de la consommation de zinc, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11%. Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). C'est le sulfure le plus fréquent sur la surface de la terre. Il peut contenir des impuretés métalliques. Les propriétés chimiques du Zinc sont données dans le tableau ci-dessous.

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires [133]. Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-

nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait.

Tableau 11. Propriétés chimiques du zinc

Numéro atomique	30
Masse atomique 1	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	907°C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0,138nm
Rayon ionique	0,074 nm (+2)
Isotopes	5
Configuration électronique [Ar]	3d10 4s2
Energie de première ionisation	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,763 V

V.6.2.2. 1. Impact sur l'environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier. La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui basiquement signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement. L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau. Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc. D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines [133].

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a

des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré cela, les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés. Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait.

V.6.3. Préparation des solutions étudiées

Les solutions aqueuses des polluants étudiés (bleu de méthylène, fuchsine, nickel, zinc) de concentration connue ont été préparées par dissolution des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée. Le $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et $\text{Zn SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisés pour préparer les ions métalliques. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_3$ et $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ anhydres ont été utilisés pour préparer les ions organiques.

V.7. Dosage par spectrophotométrie

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 structurelles, 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'absorptionmétrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus importante. 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 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.

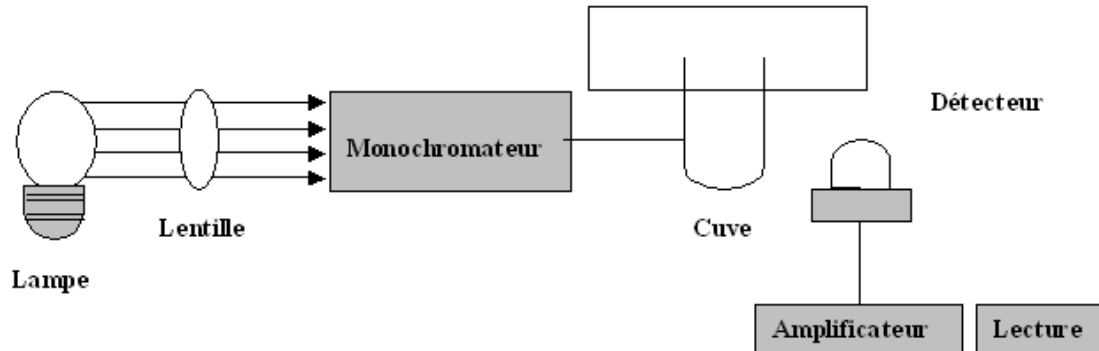


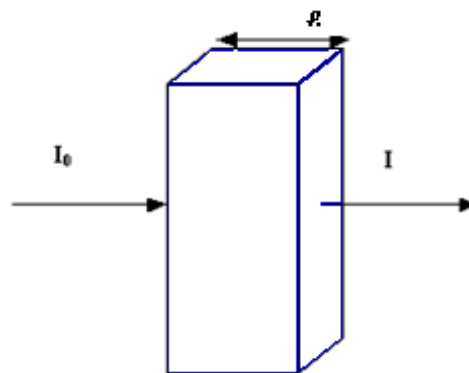
Figure 31. Schéma simplifié d'un spectrophotomètre.

V.7.1. Loi d'absorption

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

V.7.1.1. 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.



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

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = k C \ell \quad (27)$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé (mg L^{-1}).

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : épaisseur de la cuve.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient k est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,2$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3 %. Le choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini (0-1,2), les solutions seront diluées. La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant.

Nous avons utilisé dans notre étude deux spectrophotomètres, un colorimètre type spectrophotomètre JENWAY UV –Visible Model 6400 spectrophotometer et un spectrophotomètre type *Optizen 2120 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 est une cuve en quartz de 1 cm de longueur.

V.7.2. Etalonnage des solutions

Pour tous les produits étudiés (bleu de méthylène, fuchsine, nickel, et zinc), nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide d'un

spectrophotomètre. Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour chaque substance étudié en fonction de la concentration d'équilibre (C).

Les résultats de l'absorbance avec les représentations graphiques de toutes les substances étudiés sont mentionnés dans l'**Annexe A**.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du bleu de méthylène est : $A = 0,1761 \times C$ et $A = 0,1688 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,995$; $R^2 = 0,999$ successivement pour les deux spectrophotomètres utilisés ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

Concernant la fuchsine, nous avons déterminé préalablement sa longueur d'onde ($\lambda = 540$ nm) par balayage spectral, ensuite nous avons établi la courbe d'étalonnage de ce colorant, en analysant différents concentrations à cette longueur d'onde. Un bon ajustement linéaire de la droite de régression est enregistré : $A = 0,14891 \times C$ avec un coefficient de régression R^2 supérieur à **0,99**.

Pour établir la courbe d'étalonnage du nickel(II), nous avons tout d'abord préparé par dilutions successives une série de solutions étalons de concentration connue. Dans une série de fioles de 25 ml, nous avons introduit les réactifs suivants en agitant après chaque addition : 3 mL d'acide chlorhydrique (0,5 M) ; 2 mL de solution de diméthylglyoxime (2,5 %) ; 1 mL de solution de NaOH (10 M) ; 0,3 mL de solution de persulfate d'ammonium (10 %). Ces volumes connus de solution étalon de nickel(II), sont laissés au repos pendant dix minutes puis ajustés à 25 mL avec de l'eau distillée. Les mesures spectrophotométriques ont été faites à une longueur d'onde $\lambda = 465$ nm [134]. L'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du nickel est : $A = 0,0636 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,991$.

En ce qui concerne le Zinc (II), nous avons réalisé une courbe d'étalonnage nous avons tout d'abord préparé par dilutions successives une série de solutions étalons de concentration connue. Dans une série de fioles de 25 ml, nous avons introduit les réactifs suivants en agitant après chaque addition: 20 mL de chlorures d'ammonium;

1 mL d'acide chlorhydrique (37%) et 1mL de solution de sulfites de sodium (10%).

Laisser reposer 1 minute puis ajouter dans chaque fiole 1 mL de ferrocyanure de potassium (0,5%). Les mesures spectrophotométriques ont été faites à une longueur d'onde $\lambda =$

420 nm [134]. L'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du zinc est : $A = 0,0245 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,997$.

V.7.3. Protocole expérimental d'adsorption

Les paramètres d'adsorption des biosorbants étudiés ont été déterminés en étudiant l'adsorption sur ces supports naturels de bleu de méthylène, la fuchsine, de nickel(II), et de zinc(II) en fonction du temps, de la dose de l'adsorbant, et de pH. Le bleu de méthylène est aussi utilisé pour évaluer la capacité d'un charbon actif à traiter l'eau [135, 136].

V.7.3.1. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption de ces substances sur biosorbants en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption (pseudo-équilibre d'adsorption rapide). Les essais d'adsorption ont été réalisés en système batch. Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée de bleu de méthylène, la fuchsine, de nickel(II), et de zinc(II) depuis leur mise en contact jusqu'à 180 min d'agitation. Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL ont été prélevés des solutions concernées de concentrations de 1000 mg/L pour le bleu de méthylène et la fuchsine, 100 mg/L pour le nickel et le zinc. Ces concentrations ont été choisies arbitrairement pour les trois matériaux. Les solutions de ces composés ont été successivement mises en contact avec 0,1 g de chacun des biosorbants utilisés. Les solutions ont été analysées au bout de 5 min jusqu'à 180 min. La centrifugation en vue de la séparation du biosorbant et de l'adsorbat a été effectuée à 5000 rpm pendant 15 minutes dans une centrifugeuse (*Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000 U/min*). Les concentrations résiduelles des centrifugeats sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique. Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement sous la forme suivante :

$$(C_o - C_{eq})/C_o = f(t) \quad (28)$$

V.7.3.2. Etude de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose de l'adsorbant est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du matériau par unité de solution traitée. Un volume de 25 mL de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05-

0,1- 0,2- 0,4 et 0,6 g des biosorbants étudiés pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

V.7.3.3. Etude de l'effet du pH

Le pH de la solution et de l'adsorbant joue un grand rôle dans l'adsorption. Cette dernière peut être particulièrement défavorisée aux pH basiques. Beaucoup d'études [137, 138, 139] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

Dans notre travail, l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène, la fuchsine, du nickel(II), et du zinc(II) sur les déchets à base des feuilles du cardon, eucalyptus et prunier est effectuée, selon les cas pour les valeurs de pH acide entre 2 et 6,5 et pH alcalin entre 8 et 11 pour les substances organiques, et entre 2,5 et 6 pour les substances inorganiques étudiées. 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 de pH. Ce dernier est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés.

V.7.3.4. Effet de la vitesse d'agitation

Pour vérifier l'effet de la vitesse d'agitation sur le transfert de masse vers la surface de biosorbant, diverses vitesses d'agitation ($w = 500, 700, 900, 1100$ rpm) ont été étudiées.

V.7.3.5. Effet de la force ionique sur la cinétique d'adsorption par biosorbant

La présence d'ions peut affecter la performance du processus de biosorption [140, 141]. L'influence de la force ionique sur l'adsorption de bleu de méthylène et la fuchsine par les trois biosorbants a été étudiée en utilisant des solutions de NaCl variant de 0 jusqu'à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

V.7.3.6. Etude de l'influence de la température

La dépendance de la température du processus d'adsorption est un phénomène complexe. Les paramètres thermodynamiques, comme la chaleur de l'adsorption et l'énergie d'activation jouent un rôle important en prévoyant le comportement d'adsorption et tous les deux dépendent fortement de la température [139,142].

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 [143, 144, 145, 146]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

V.7.3.6.1. Protocole expérimental

Nous avons étudié l'influence des différentes températures sur l'adsorption du polluant. ainsi, une masse déterminée de chaque biosorbant est mise en suspension dans une solution de 25 mL de solution étudiée. Le bécher contenant le mélange est placé 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 contacte (biosorbant-polluant) dure pour un temps déterminé pour chaque système sous des températures de 25, 30, et 40 °C. La solution est centrifugée et analysée.

V.8. Isotherme d'adsorption des substances étudiées

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

V.8.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en 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 (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg L⁻¹) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \quad (29)$$

où C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg L^{-1}).

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

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 les trois biosorbants. Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale (g) de matériau 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 filtrat est analysé et la quantité q_e calculée selon l'équation (29).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir de Freundlich et Temkin avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptables étant en général supérieur à 0,90.

V.9. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des substances organiques et inorganiques étudiées sur les trois biosorbants ont été déterminées.

IV.9.1. Protocole expérimental

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 (5, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180 min) 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.

Chapitre VI
Résultats et discussion

VI.1. Caractérisation des biosorbants utilisés

Cette partie décrit les principaux résultats obtenus ainsi que leur discussion.

VI.1.1. Analyse IRTF

Pour déterminer les groupements fonctionnels à la surface du biosorbant nous avons choisi l'analyse par infrarouge.

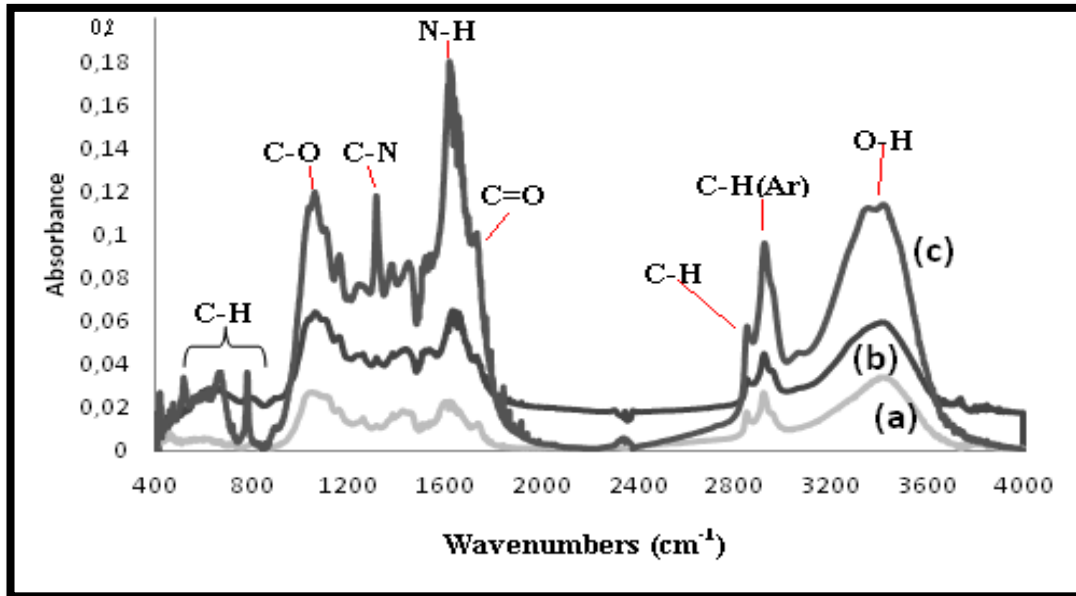


Figure 32. Spectres IRTF des 3 biosorbants: *Eucalyptus globulus* (a), *Cynara cardunculus* (b), *Prunus cerasifera* (c)

La figure 32 montre les spectres infrarouge à transformée de Fourier des trois biosorbants. Une large bande d'absorption à 3300-3600 cm^{-1} avec un maximum à environ 3400 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation des groupes hydroxyle liés (à partir de l'eau). Le spectre IRTF des bandes spectrales des biosorbants a 2935 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} résultant la bande aliphatique moyenne C-H d'élongation (dans un groupe aromatique méthoxyle, dans les groupes méthyle et méthylène de chaînes latérales) de CH aromatique, respectivement. Une large bande observée dans tous les spectres à $\sim 1044,2 \text{ cm}^{-1}$ (figure 32) peut être attribué à une bande d'élongation dans le groupement C-O des acides, les alcools, les phénols, les éthers ou des groupes esters [147]. Les pics dominants observés à 512 et 659 cm^{-1} suggèrent la présence des vibrations de CH attribué à la cellulose. Dans la région de 1300-1400 cm^{-1} plusieurs bandes d'absorption sont observées correspondant à une bande d'élongation des liaisons de vibrations CN. Un pic observé à 1626 cm^{-1} correspond à une déformation dans le plan de groupement N-H des amides. La bande située à 1830 cm^{-1} indique la présence d'une bande d'élongation C = O des aldéhydes.

VI.1.2. Analyse morphologique par MEB

La méthode MEB pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique des matériaux. Les figures 33 (a, b, c) donnent un aperçu sur la surface des trois biosorbants étudiés.

Les images MEB d'électrons secondaires des trois biosorbants préparés montrent des surfaces relativement hétérogènes non poreuses pour les trois échantillons. Les images de la surface MEB indiquent que les particules sont principalement disposées en couches, ils possèdent un aspect coton.

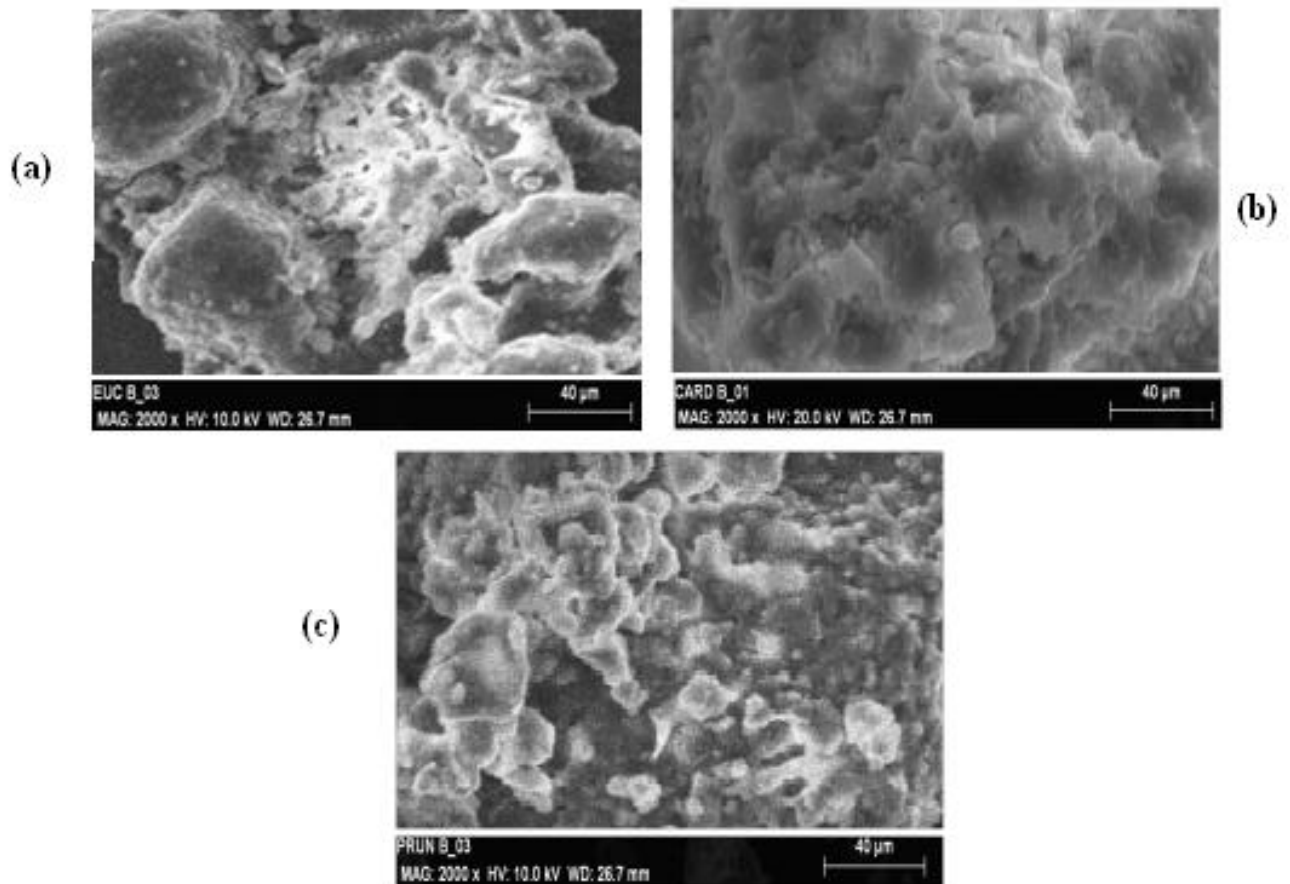


Figure 33. Microscope électronique à balayage des biosorbants: *Eucalyptus globulus* (a), *Cynara cardunculus* (b), *Prunus cerasifera* (c).

VI.1.3. Analyse thermogravimétrique

Le thermogramme des trois matériaux est présenté sur la figure 34. Le principal phénomène thermique observable est associé à la déshydratation de la structure selon l'allure de la courbe, la déshydratation s'effectue en deux étapes distinctes. Ainsi la première perte de masse d'environ 10% est envisagée pour le *cynara cardunculus* autour de 80°C jusqu'à 100°C

et pour les deux autres biosorbants une perte de masse de 5% est attribuée à une perte de masse d'eau physisorbée dans les micropores et les mésopores à 100°C, une seconde perte (100<T>150°C), elle est liée peut-être à une première étape de carbonisation et elle est intéressante pour l'intervalle de température de 200°C au 500°C par une perte de 70% due à la destruction de la matière volatile qui est riche en groupements fonctionnels, elle varie légèrement d'un matériau à un autre ce qui est indiqué par la méthode IRTF. Cette caractérisation a permis de choisir leur température de dégazage (80°C), pour les trois matériaux à leurs états bruts ; afin de déterminer leur surface spécifique propre.

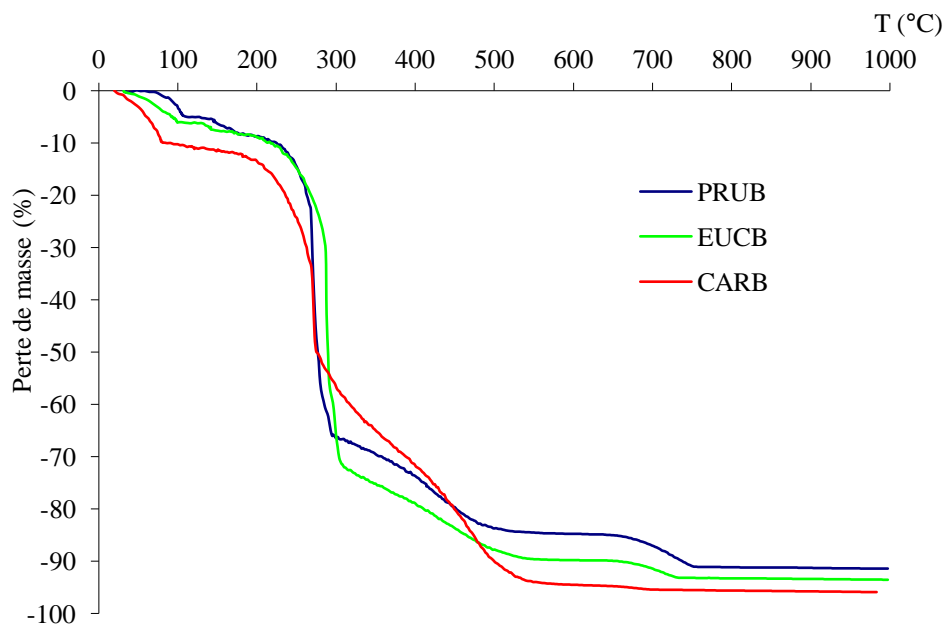


Figure 34. Analyse Thermogravimétrique de trois biosorbants.

VI.1. 4. Analyse de l'adsorption de l'azote à 77 K « BET »

La mesure de la surface spécifique, de même que la dimension des pores, le volume et le diamètre, généralement basée sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (typiquement azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température.

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique.

La figure 35 montre les isothermes d'adsorption de N₂ sur les différents supports étudiés, en traçant le volume adsorbé V en fonction de la pression relative P/P₀.

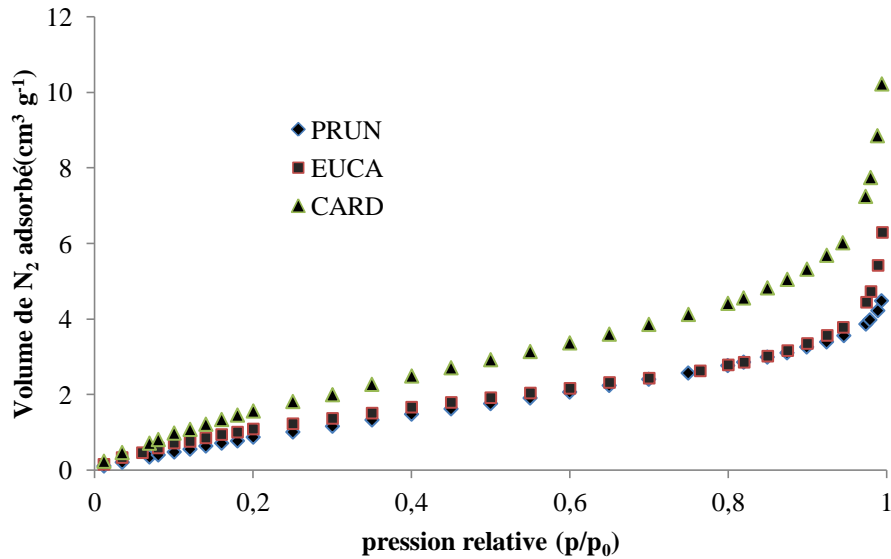


Figure 35. Isothermes d'adsorption de BET pour les trois biosorbants *prunus ceresefera*, *cynara cardunculus* et *eucalyptus globulus*

D'après les résultats trouvés (tableau 12), l'isotherme est de type II (figure 35) propre à l'isotherme de BET dans lequel on trouve au début une variation de type I, traduisant le phénomène de saturation de la surface pour de faibles valeurs de p/p_0 (jusqu'à 0,2), le volume adsorbé est maximum pour le *Cynara cardunculus*, suivi par *Eucalyptus globules* et *Prunus cerasifera*, le volume des micropores est très petit et proche entre les trois biosorbants, il est à peu près de l'ordre de 0,02 à 0,03 cm³/g. Les surfaces obtenues sont relativement faibles, la plus grande surface spécifique est celle du *Cynara Cardunculus*, elle vaut 22 m²/g suivie par celle d'*Eucalyptus globulus* avec 14 m²/g et enfin le *Prunus cerasifera* avec une surface de 13,8 m²/g, à partir des résultats il semblerait donc que les biosorbants ont une structure hétérogène.

Signalons que la température de dégazage est de 80° C.

La figure 36 présente le domaine de validité de l'équation de BET qui est la partie linéaire de la courbe (figure 35), c'est-à-dire les valeurs du volume adsorbé correspondant aux pressions relatives allant de 0,05 et 0,2. La présentation de $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 en utilisant l'équation (1).

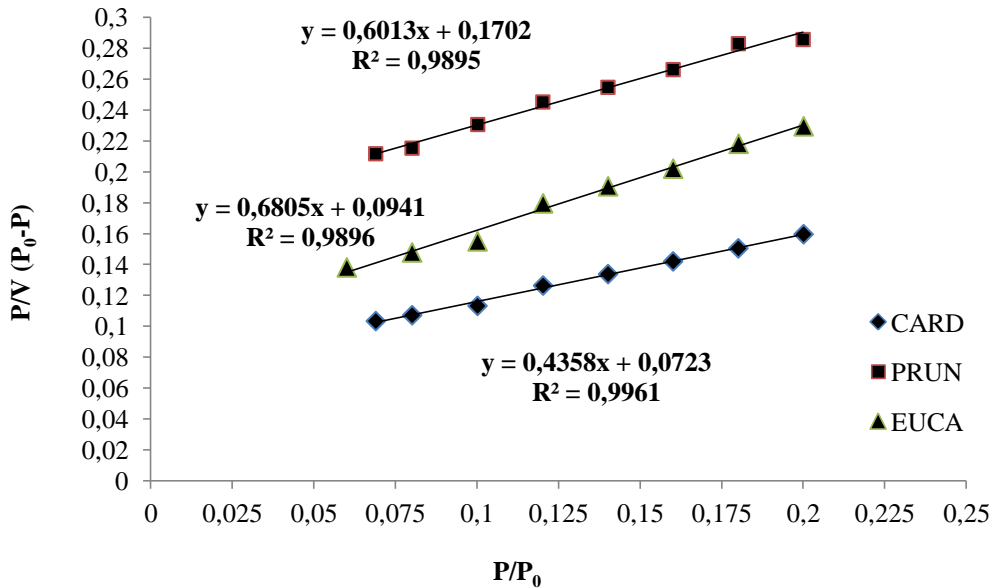


Figure 36. Isothermes BET pour les trois biosorbants *prunus cerasifera*, *cynara cardunculus* et *eucalyptus globulus*.

Tableau 12. Comparaison entre la surface BET et de la surface accessible aux bleu de méthylène

	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Prunus cerasifera</i>	<i>Cynara cardunculus</i>
Volume de BM adsorbé (cm ³ g ⁻¹)	0,16	0,94	0,21
volumes poreux Total (cm ³ g ⁻¹) à pression relative 0,99	6,29	4,48	10,22

Le tableau 12 donne le volume poreux et le volume de BM adsorbé. Sachant que les volumes de bleu de méthylène adsorbé ($1,43 \times 0,61 \times 0,40 \text{ nm}^3$) et que le volume occupé par une molécule par *Cynara cardunculus*, *Eucalyptus globulus*, et *Prunus cerasifera*: 0,21, 0,16 et 0,94 cm³ g⁻¹, respectivement, sont beaucoup plus faibles que les volumes correspondants de pores totaux estimés à partir des volumes de l'azote liquide adsorbé à une pression relative de 0,99: 10,22, 6,29 et 4,48 cm³ g⁻¹, respectivement. Ceci suggère que l'adsorption de BM pourrait s'effectuer en plusieurs couches.

VI.1.5. Indice d'iode et Indice de Bleu de Méthylène

Comme il a été déjà mentionné préalablement, l'indice d'iode et l'indice de Bleu de Méthylène sont deux paramètres très importants dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de comparer les trois biosorbants, nous avons mesuré ces deux indices pour les trois matériaux et nous avons regroupé les résultats dans le tableau 13 (Figure 37).

Tableau 13. Détermination de l'indice d'iode et l'indice de Bleu de Méthylène des trois biosorbants

Adsorbant	EUCA	PRUN	CARD
Indice d'iode (mg/g)	446	370	535
Indice de Bleu de Méthylène (mg/g)	288	251	293
Surface accessible au BM ($m^2 g^{-1}$)	560	320	746
S_{BET}/S_{MB}	0,025	0,043	0,029

Ces résultats montrent clairement que l'indice d'iode et l'indice de Bleu de Méthylène les plus élevés ont été obtenus pour le *Cynara-cardunculus* avec **535** $mg g^{-1}$ et **293** $mg g^{-1}$ successivement suivie par *Eucalyptus globulus* avec **446** $mg g^{-1}$, **288** $mg g^{-1}$ et *Prunus cerasifera* avec **370** $mg g^{-1}$, **251** $mg g^{-1}$. Donc à partir des valeurs de l'indice d'iode et l'indice de Bleu de Méthylène, on peut dire que les feuilles de *Cynara-cardunculus* ont une microporosité et mésoporosité légèrement plus importante que les deux autres biosorbants. Le calcul de la surface accessible au BM ($m^2 g^{-1}$) montre une augmentation dans l'ordre CARD > EUCA > PRUN (746, 560, 320 $m^2 g^{-1}$), elle est importante par rapport à la surface BET (14 ; 13,8 ; 22 $m^2 g^{-1}$, respectivement).

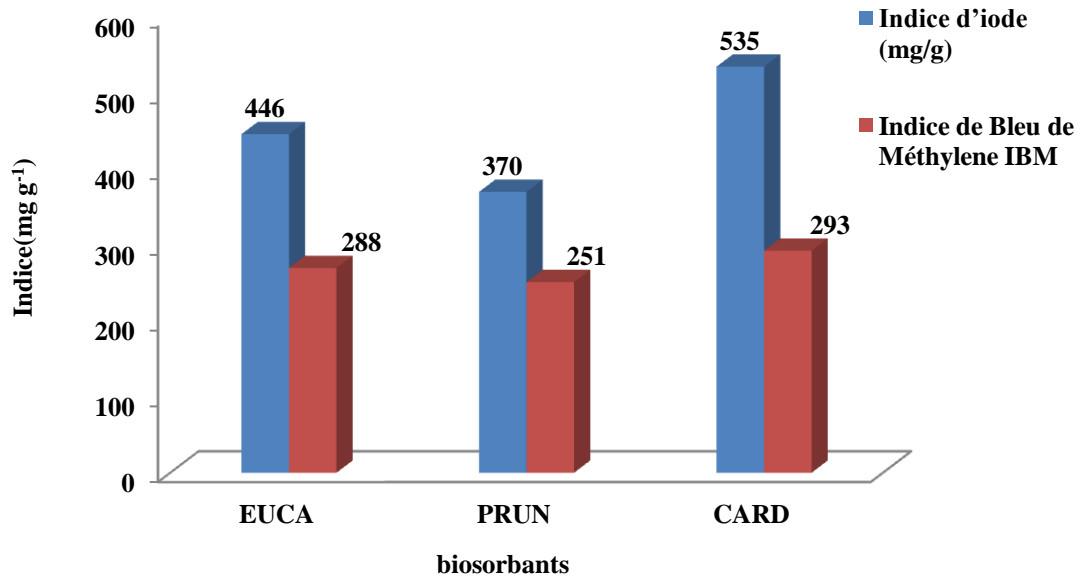


Figure 37. Indice d'iode et l'indice de Bleu de Méthylène des trois biosorbants.

VI.1.6. 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 charbon actif ou dans des biosorbants. Les deux tableaux ci-dessous résument les résultats obtenus en consommation de base en milliéquivalents grammes par gramme de biosorbants étudiés.

Comme l'hydrogencarbonate de sodium est supposé détecter seulement les groupements acides carboxyliques [148, 149, 150], nous avons fait correspondre la masse équivalente consommée à la masse équivalente de groupements carboxyliques. De même, les masses équivalentes des lactones, phénols ont été déduites des masses de base consommée.

Le tableau 14 montre que la consommation de NaHCO_3 est supérieure pour le biosorbant PRUN par rapport aux deux autres supports. Elle s'explique par l'augmentation de la concentration des groupements acides carboxyliques à la surface du biosorbant PRUN. Le tableau 15 regroupe la concentration des groupements fonctionnels exprimée en (meq/g), correspondant aux trois biosorbants.

Tableau 14. Résultats du dosage selon la méthode de Boehm des fonctions des bases pour la détection des acides présentes sur les trois supports utilisés.

		Résultats du dosage (meq/g de biosorbants)			
Adsorbant	Bases	CARD	EUCA	PRUN	H ₂ O
	NaHCO ₃	0,00025	0,00025	0,0005	00
	Na ₂ CO ₃	0,0005	0,0005	0,0008	00
	NaOH	0,0006	0,00065	0,001	00
	NaOC ₂ H ₅	//	//	//	//

Tableau 15. Identification des groupements fonctionnels des trois biosorbants

Groupement Adsorbant	Acides carboxyliques	Lactones	Phénols	Total méq/g Acides carboxyliques + lactoniques +phénoliques
CARD	0,83	0,83	0,33	2
EUCA	0,83	0,83	0,5	2,16
PRUN	1,66	1	0,66	3,33
H ₂ O	00	00	00	00

A partir du tableau 15, on peut dire que la surface des PRUN contient relativement plus de groupements acides carboxyliques avec une concentration maximale de 1,66 meq/g, en comparaison avec le CARD et EUCA qui contiennent 0,83 meq/g respectivement, suivi des lactones avec une concentration maximale de 1 meq/g. Dans cet ensemble de résultats, on peut constater que nos échantillons présentent des similarités en concentration des groupements fonctionnels. Les groupements phénol identifiés sont présents entre 0,33 et 0,66 meq/g pour les trois biosorbants; les résultats qui ont été trouvés sont confirmés par la caractérisation IRTF (Figure 32).

IV.1.7. pH de Point de Zero Charge (pH_{pzc})

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement de pH de la solution ainsi que le pH_{PZC} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PZC}. Les

résultats obtenus se trouvent dans le tableau 16 et leur représentation graphique est sur la figure 38.

Tableau 16. Point de charge zéro des trois Biosorbants.

Biosorbants	pH _{pzc}
<i>Eucalyptus globulus</i>	6,37
<i>Prunus cerasifera</i>	6,8
<i>Cynara-cardunculus</i>	6,25

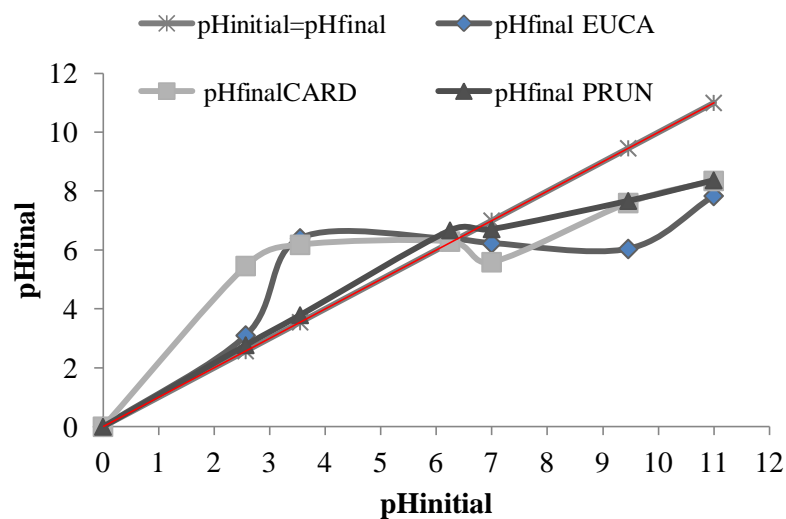


Figure 38. Détermination des points de charge nulle pour les trois biosorbants.

Sur la figure 38, nous avons tracé l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout d'adsorbant correspond au pH_{PZC} de notre matériau.

Le pH_{PZC} est de 6,25, au-delà de cette valeur de pH ($pH > pH_{PZC}$) pour le biosorbant *Cynara-cardunculus*, l'adsorption est favorisée beaucoup plus pour les substances organiques chargées positivement (bleu de méthylène), parce que la surface du matériau est chargée négativement. A valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{PZC} ($pH < pH_{PZC}$), la surface du biosorbant étant chargée positivement et la substance à éliminée chargée positivement, il y a une répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption. Le pH_{PZC} obtenu pour les deux autres biosorbants : *Eucalyptus globulus*, *Prunus cerasifera* est respectivement 6,37 et 6,8.

IV.2. Détermination des paramètres influençant l'adsorption des substances étudiées

IV.2.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Dans un premier temps il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide–solide étudié. Le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané, mais en réalité dans un adsorbant poreux c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption, en fait due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface).

Les figures de 39 jusqu'à 42 montrent les résultats obtenus pour le bleu de méthylène, la fuchsine, le nickel, et le zinc, avec une concentration initiale pour les deux colorants (BM, F) de 100, 200 mg L⁻¹ respectivement, concernant les deux métaux lourds : nickel C₀= 20 mg L⁻¹ et pour le zinc C₀=100 mg L⁻¹. Le pourcentage d'élimination de ces substances augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le matériau et la substance présente dans la solution aqueuse. Ces figures montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement pour toutes les substances organiques par rapport au nickel et au zinc. Les résultats complets sont tabulés dans l'Annexe B. La comparaison de ces deux types de substances montre que la vitesse d'adsorption est nettement plus lente pour l'adsorption des substances inorganiques sur les trois systèmes étudiés. Cette différence s'explique peut être par les phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption.

Chaque substance a un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations (Tableau 17).

Tableau 17. Détermination des temps d'équilibre (min) pour l'adsorption des substances

	bleu de méthylène	Fuchsine	zinc	nickel
EUCA	120	120	120	60
PRUN	120	60	120	60
CARD	120	90	120	60

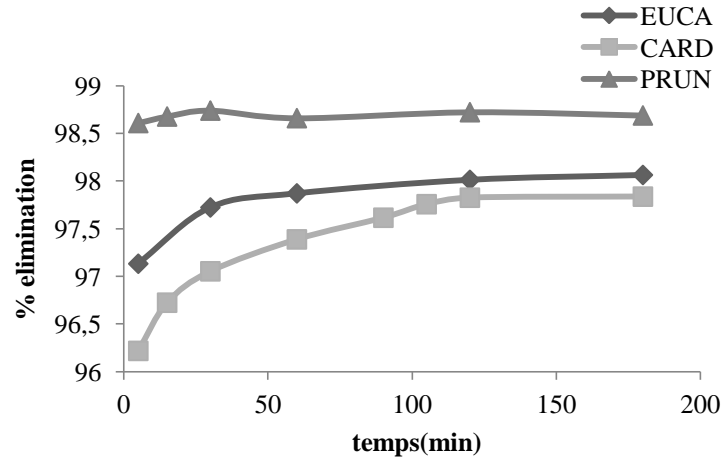


Figure 39. Pourcentage d'élimination de BM en fonction du temps ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$).

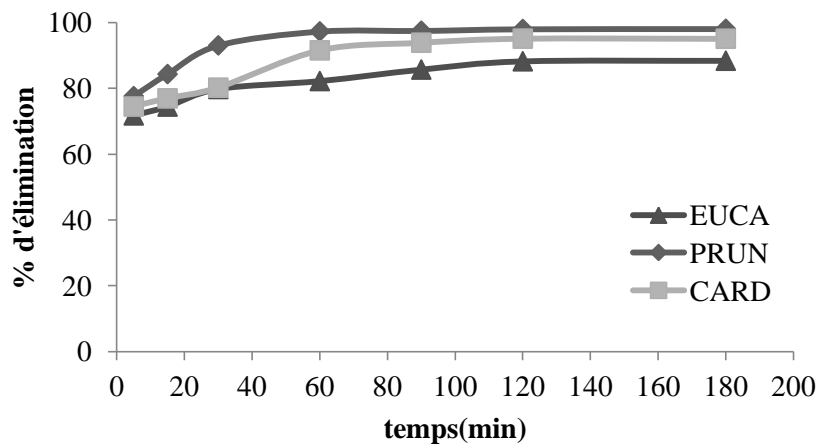


Figure 40. Pourcentage d'élimination de fuchsine en fonction du temps ($C_0=200 \text{ mg L}^{-1}$).

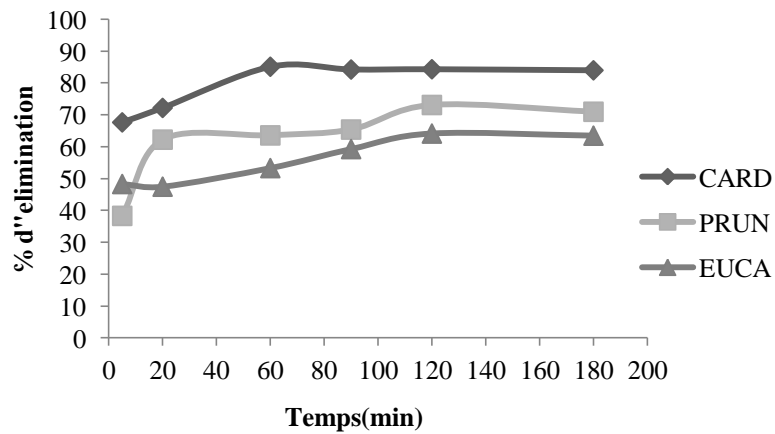


Figure 41. Pourcentage d'élimination de Zinc en fonction du temps ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$).

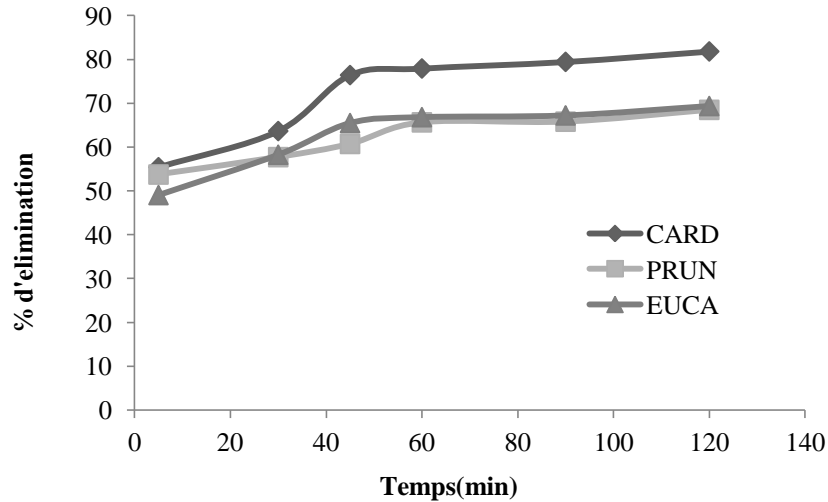


Figure 42. Pourcentage d'élimination de Nickel en fonction du temps ($C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$).

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

L'adsorption des deux types de substances sur les trois systèmes étudiés avec des doses compris entre 2 et 20 g L⁻¹ a été étudiée dans les mêmes conditions (température ambiante, et vitesse d'agitation). Les figures 43 jusqu'à 46 montrent que le pourcentage d'élimination est différent pour tous les biosorbants, il augmente avec l'augmentation de la dose de biosorbant employée. Les résultats détaillés sont regroupés dans les tableaux figurant sur l'Annexe B. Nous remarquons que pour toutes substances organiques étudiées une dose de biosorbants de 8 g L⁻¹ pour la biosorption de Bleu de méthylène et la fuchsine sur les trois supports est suffisante. Ces doses présentent le taux d'adsorption le plus élevé, par contre une dose entre 4 et 8 g L⁻¹ du support trouvée pour le nickel et le zinc (Tableau 18). Par conséquent, cette concentration de matériau a été utilisée pour toutes les manipulations.

Tableau 18. Détermination des doses (g L⁻¹) pour la biosorption des substances

	bleu de méthylène	fuchsine	nickel	zinc
EUCA	8	8	8	4
PRUN	8	8	4	8
CARD	4	8	4	4

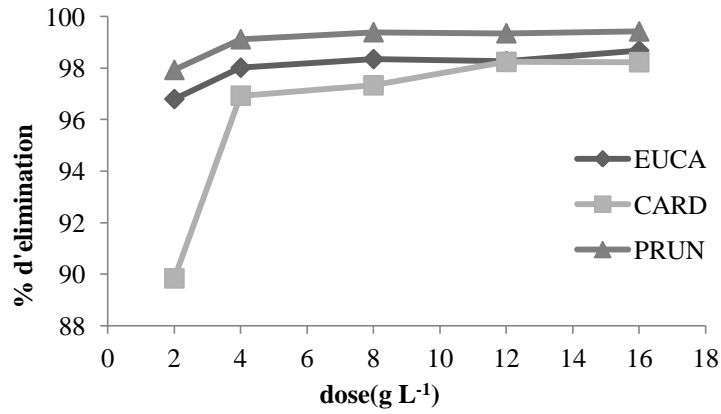


Figure 43. Effet de la dose de biosorbant sur l'élimination de BM (t=120min).

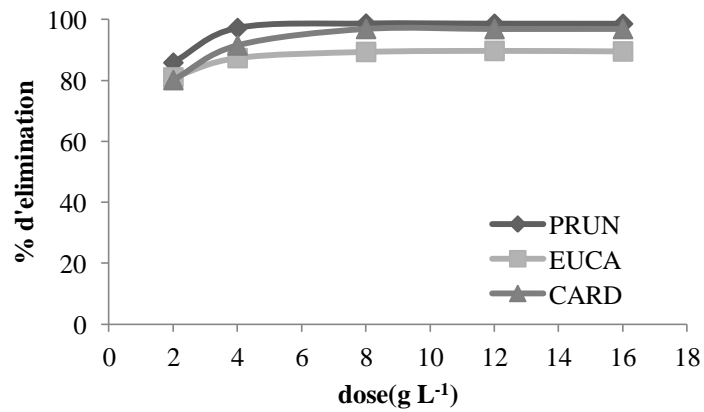


Figure 44. Effet de la dose de biosorbant sur l'élimination de la fuchsine (EUCA (t=120min), PRUN (60min) et CARD (90min)).

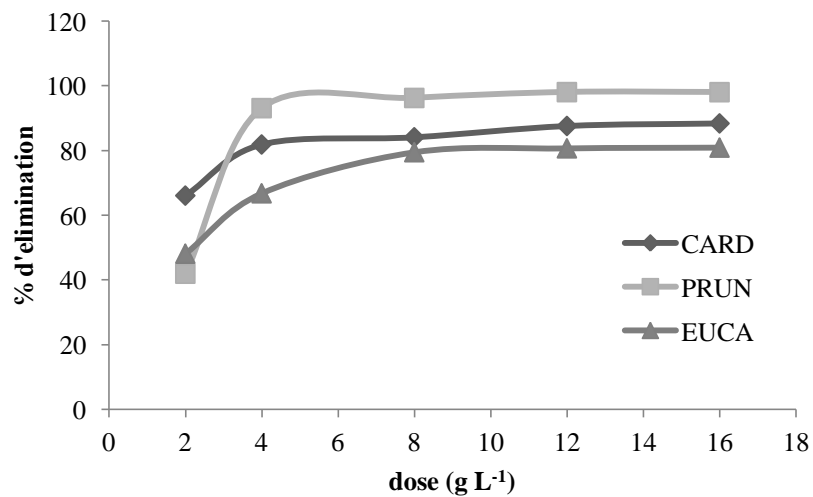


Figure 45. Effet de la dose de biosorbant sur l'élimination de Ni²⁺ (t=60min).

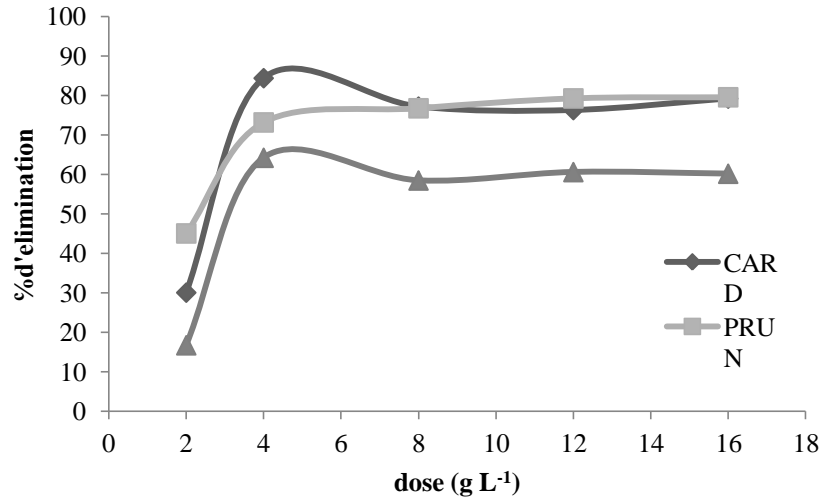


Figure 46. Effet de la dose de biosorbant sur l'élimination de Zn^{+2} (t=120min).

VI.2.3. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption

VI.2.3. 1. Les colorants « Bleu de Méthylène et Fuchsine »

De nombreuses études ont montré que le pH est un facteur important dans la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [151-154].

Les résultats de l'adsorption de BM en fonction du pH sont présentés sur la figure 47.

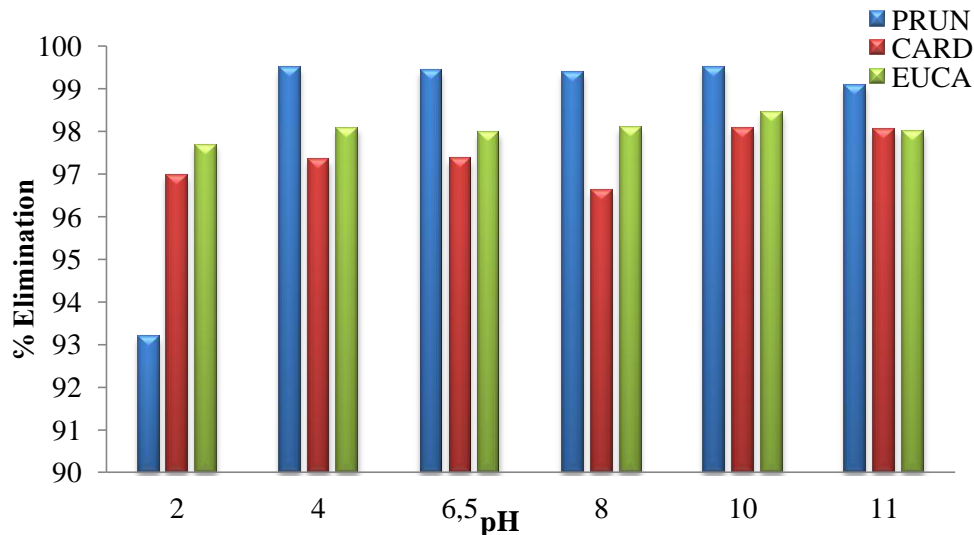


Figure 47. Effet de pH sur la biosorption de BM avec $C_0 = 100mg L^{-1}$.

Nous avons étudié 5 à 6 valeurs de pH pour l'adsorption du bleu de méthylène et la fuchsine, avec une concentration initiale de 100 pour le BM et 200 mg L⁻¹ pour la F. Les

résultats d'adsorption de ces composés en fonction du pH sont tabulés dans l'annexe B. On peut observer sur la figure 47 que le meilleur pourcentage d'élimination du bleu de méthylène est obtenu à la valeur du pH de 10 pour le matériau issu des deux biosorbants *Eucalyptus globulus* et *Cynara cardunculus* tandis que pour les feuilles de *Prunus cerasifera*, il est observé à la valeur de pH 6,5. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour les adsorbants utilisés.

Les résultats des analyses IRTF indiquent que les trois biosorbants sont composés de différents groupes fonctionnels tels que des groupements hydroxyles (OH⁻) et carbonyle (CO⁻) qui peuvent être influencés par le pH. Le pKa du bleu de méthylène est de 0,04 [151]; donc, le BM est totalement ionisé à un pH supérieur à 0,04 et existe sous une forme cationique [152]. À un pH supérieur à p_{HZPC}, la charge à la surface d'adsorbant est négative, ce qui provoque une plus forte attraction électrostatique de colorant cationique, conduisant à une augmentation de l'adsorption de bleu de méthylène [153].

Une baisse a été observée à pH = 4 et 2, qui peut être expliqué par le fait qu'à des valeurs de pH faibles, il y a une répulsion électrostatique entre les cations et la surface de biosorbant chargés positivement. Lorsque le pH augmente, le cation BM peut remplacer les ions à la surface de biosorbant, conduisant à une augmentation de l'adsorption par le mécanisme d'échange d'ions [153].

Une diminution de l'adsorption de BM à des conditions acides peut être attribuée d'un part à la présence d'un excès d'ions H⁺ qui déstabilisent la forme basique du colorant et d'un autre part une concurrence avec des ions cationiques de colorant pour les sites d'adsorption [149-141]. Les études menées par Ray-Castro et Lodeiro [154] ont montré que les algues à base de systèmes de charge négative possèdent une forte affinité pour les cations. L'adsorption peut être expliquée par de pures interactions électrostatiques entre le biosorbant chargé négativement et la charge positive de bleu de méthylène [154].

La capacité d'adsorption de colorant dépend à la fois les propriétés de la surface d'adsorbant et la structure du colorant [155-156].

Quelques chercheurs ont montré que d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif (Norit) a atteint la capacité maximale autour d'une valeur de pH 3 à 4 [157]. On peut aussi expliquer la variation de l'adsorption par la nature de la surface du charbon actif utilisé. Les caractéristiques de ces adsorbants utilisés en termes de la surface spécifique, la micro et la mésoporosité, et les groupements fonctionnels à la surface doivent être, elle aussi, prises en compte.

La Figure 48 montre la fixation de la fuchsine en fonction du pH. Nous avons remarqué que le maximum de fixation est noté entre 6,7 et 10. Ce qui cononcorde avec d'autre travaux [158].

Le colorant organique est fixé par une simple bio sorption qui est due à la structure même de matériaux. La fixation dépend de la structure générale du biosorbant qui révèle la présence de nombreuses charges négatives dues principalement aux groupements acides carboxyliques.

D'autres chercheurs comme Pelmont ont montré que la bactérie Gram⁻ possède une paroi riche en lipopolsaccharides, ces phosphates sont responsables de la fixation du colorant [159].

D'après Prescott et al [160], les colorants basiques ou cationiques comme le bleu de méthylène et la fuchsine basique se fixent aux molécules chargées négativement par différence de charge.

La fixation de la fuchsine à des taux différents par rapport au bleu de méthylène peut être expliquée par leur nature différente. Le maximum de fixation aux pH basiques est expliqué par l'augmentation des charges négatives de la surface de trois échantillons engendrent une forte attraction électrostatique, ce qui a pour effet d'augmenter la biosorption des colorants cationiques. De la même manière, l'acidité du milieu élimine les charges négatives des supports, ce qui se traduit par une diminution de la fixation de la fuchsine [161].

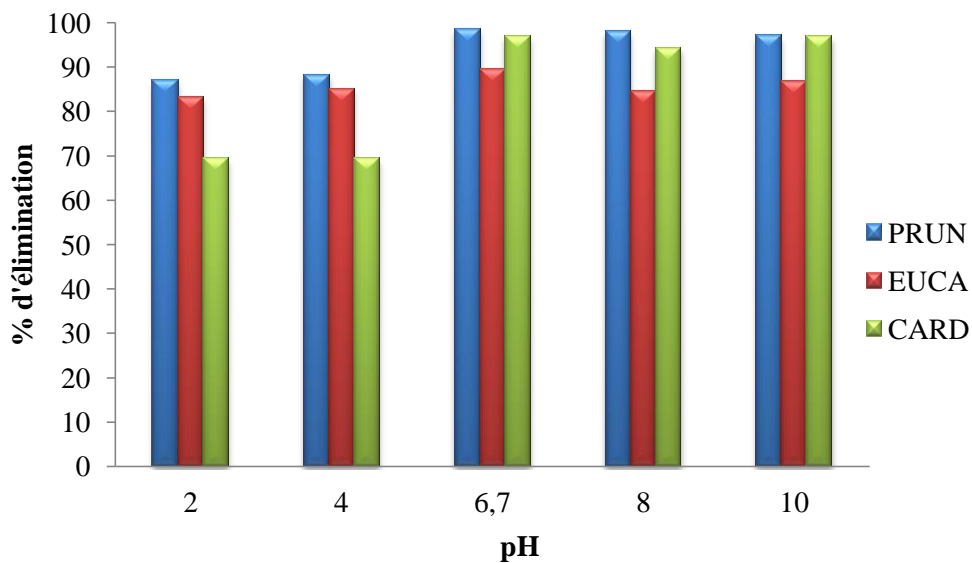


Figure 48. Effet de pH sur la biosorption de la fuchsine avec $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$.

VI.2.3. 2. Zinc et Nickel

Les figures 49 et 50 montrent l'influence du pH sur l'adsorption du zinc et du nickel. Les études électrocinétiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupements fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [162]. Cependant, dans notre cas étudié la charge de surface des trois types de biosorbants peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption, en particulier des ions métalliques [163]. L'étude de l'adsorption du nickel et du zinc sur les biosorbants préparés à base des feuilles des pruniers, carbon et eucalyptus est effectuée, selon les cas pour les valeurs de pH entre 2 et 8 (Pour éviter la précipitation du nickel et le zinc, les pH basiques n'ont pas été considérés. Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces polluants associées aux différentes formes chimiques présentes en fonction de pH. Ce dernier est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique. La figure 49 montre le pourcentage d'élimination des ions métalliques Zn^{2+} en fonction du pH de la solution pour les trois biosorbants. On peut observer que l'augmentation du pH de la solution entraîne une mauvaise extraction des ions métalliques. Le meilleur taux d'adsorption a lieu à un pH de 2 pour les trois biosorbants .

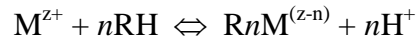
La diminution progressive de la fixation du zinc (II) à $2 < \text{pH} < 8$ est généralement due à la compétition pour les sites de liaisons des biosorbants entre $Zn(II)$ et les ions H_3O^+ , ce qui limite l'approche des ions zinc due à la répulsion, le même résultat a été démontré par d'autres chercheurs en étudiant la biosorption du nickel [164].

La diminution de l'adsorption au domaine de pH élevé est probablement due aussi à la précipitation du métal sous forme d'hydroxyde de nickel et de zinc.

Selon la théorie de la formation de complexe 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 et l'ion métallique pour les sites de surface, et par la diminution de la charge de surface positive [153].

Ce phénomène peut aussi être expliqué par le fait qu'à des valeurs de pH faibles, il y a une répulsion électrostatique entre les ions métalliques et la surface du matériau chargée positivement. Lorsque le pH augmente, l'ion métallique peut remplacer l'ion hydrogène sur la surface du support, menant à une amélioration de l'adsorption [165].

Un mécanisme possible pour la sorption métallique par les charbons actifs (Biosorbants) peut être décrit par le schéma réactionnel suivant:



Où M est un ion métallique, R-H est un groupe fonctionnel acide, n est le nombre de groupes fonctionnels (ligands) interagissant avec un ion métallique, et z est la charge de l'ion métallique [165].

Les groupes fonctionnels acides sur la surface des charbons et des Biosorbants agissent comme des sites d'échange d'ions pour les métaux. Pour permettre la sorption des cations, le pH de la solution doit s'approcher des valeurs de pKa des groupes fonctionnels. Le comportement au pH de l'adsorption du métal suggère qu'il existe des groupes faiblement acides dans les biosorbants qui sont responsables de la fixation d'ion. Le groupe carboxylique peut bien être cet agent car il commence à se dissocier à des valeurs de pH 4-6 dans l'échange ionique faiblement acide [165].

Ces résultats du pH confirment qualitativement ceux obtenus lors de la détermination des sites acides par la caractérisation IRTF, c'est-à-dire la présence notable de fonctions acides carboxyliques sur les systèmes étudiés, résultats concordés dans le cas du charbon actif de Plante saharienne Salsola [53].

Le tableau 19 regroupe les résultats trouvés pour les substances étudiées organiques et inorganiques par les trois biosorbants.

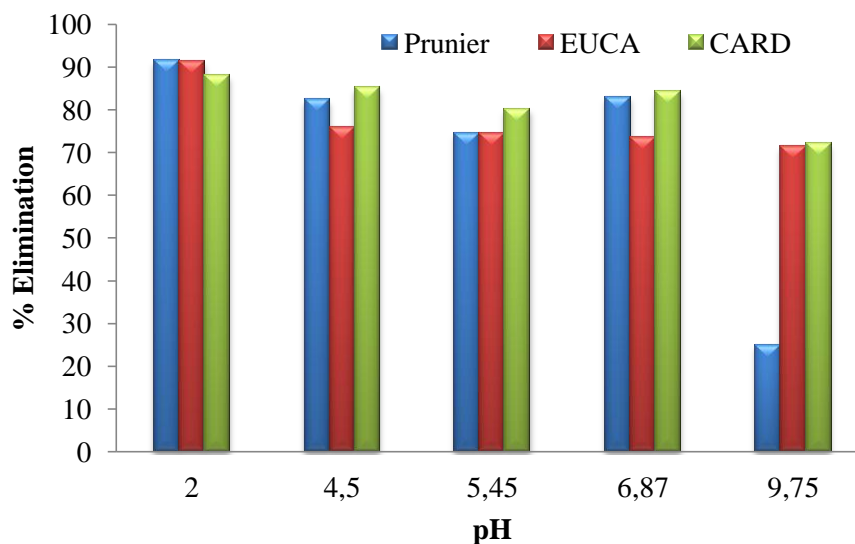


Figure 49. Effet de pH sur la biosorption de Zn(II) avec $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$.

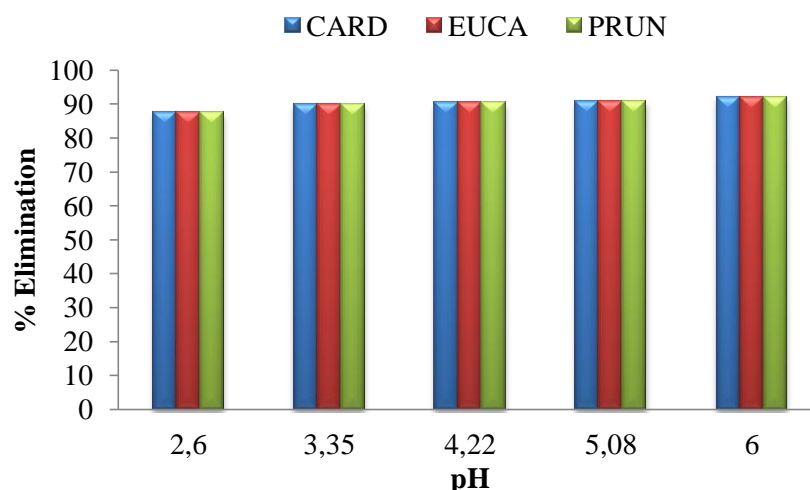


Figure 50. Effet de pH sur la biosorption de Ni(II) avec $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$.

Tableau 19. Valeurs du pH optimal pour l'adsorption des quatre substances par les trois supports étudiées

	Bleu de méthylène	Fuchsine	Nickel	Zinc
EUCA	10	6,7	6	2
PRUN	6,5	6,7	6	2
CARD	10	6,7	6	2

VI.2.4. Effet de la force ionique sur la cinétique d'adsorption de Bleu de Méthylène et la fuchsine par les trois biosorbants

La force ionique d'une solution et l'un des facteurs essentiels pour le contrôle de l'interaction électrostatique et non électrostatique entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbant [166].

L'enthalpie de la biosorption est affectée non seulement par le pH mais aussi par la concentration du sel et l'interaction hydrophobe et électrostatique entre le colorant et les sites actifs de la surface absorbante [139].

L'influence de force ionique sur l'adsorption de bleu de Méthylène et la fuchsine par les trois biosorbants est étudiée en utilisant des solutions de NaCl de 0 à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; d'après les figures 51 , 52 (a, b et c), on observe une diminution de l'adsorption en présence de NaCl

peut être due à une compétition entre le Bleu de Méthylène et l'ion Na^+ sur la surface du biosorbant ; ces résultats concordent avec les travaux effectués par Chih-Huang weng et al [167], qui ont trouvé que l'augmentation de la force ionique provoque une diminution de l'adsorption de Bleu de Méthylène. En revanche la présence du sel a amélioré l'adsorption de la fuchsine et d'après les graphique de la figure 53, 54 (a, b et c), on remarque une augmentation de l'adsorption en fonction la force ionique. Les trois systèmes étudiés (feuilles-colorant) ont enregistré une augmentation dans la quantité adsorbée.

L'augmentation de l'adsorption de molécule de colorant sur les biosorbants avec l'addition de NaCl peut être alors attribuée à un écrantage des forces répulsives par la force ionique. Ce résultat est conforme à la littérature qui reporte que lorsque les forces électrostatiques sont répulsives, une augmentation de la force ionique a pour effet d'augmenter l'adsorption [168].

Un certain nombre de forces intermoléculaires ont été suggérées pour expliquer l'agrégation de colorant, ces forces comprennent: les forces de van der Waals; les forces d'ion-dipôle ; et les forces dipôle-dipôle, qui se produisent entre les molécules de colorant en solution. Il a été rapporté que l'intensité de ces forces augmente par l'addition du sel à la solution de colorant [168]. En conséquence, la capacité plus élevée d'adsorption de colorant cationique dans ces conditions peut être aussi attribuée à l'agrégation des molécules de colorant produite par l'action des ions de NaCl. Cependant l'agrégation de la fuchsine ne peut être invoquée pour expliquer l'augmentation de la capacité d'adsorption observée car les caractéristiques d'absorption de ce colorant sont peu sensibles aux changements du pH et à la force ionique de la solution [168].

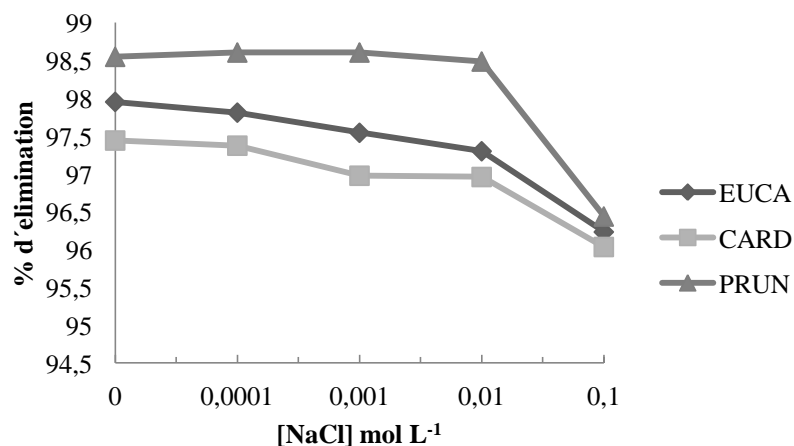


Figure 51: pourcentage d'élimination de BM par les trois biosorbants en fonction de la force ionique avec $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$.

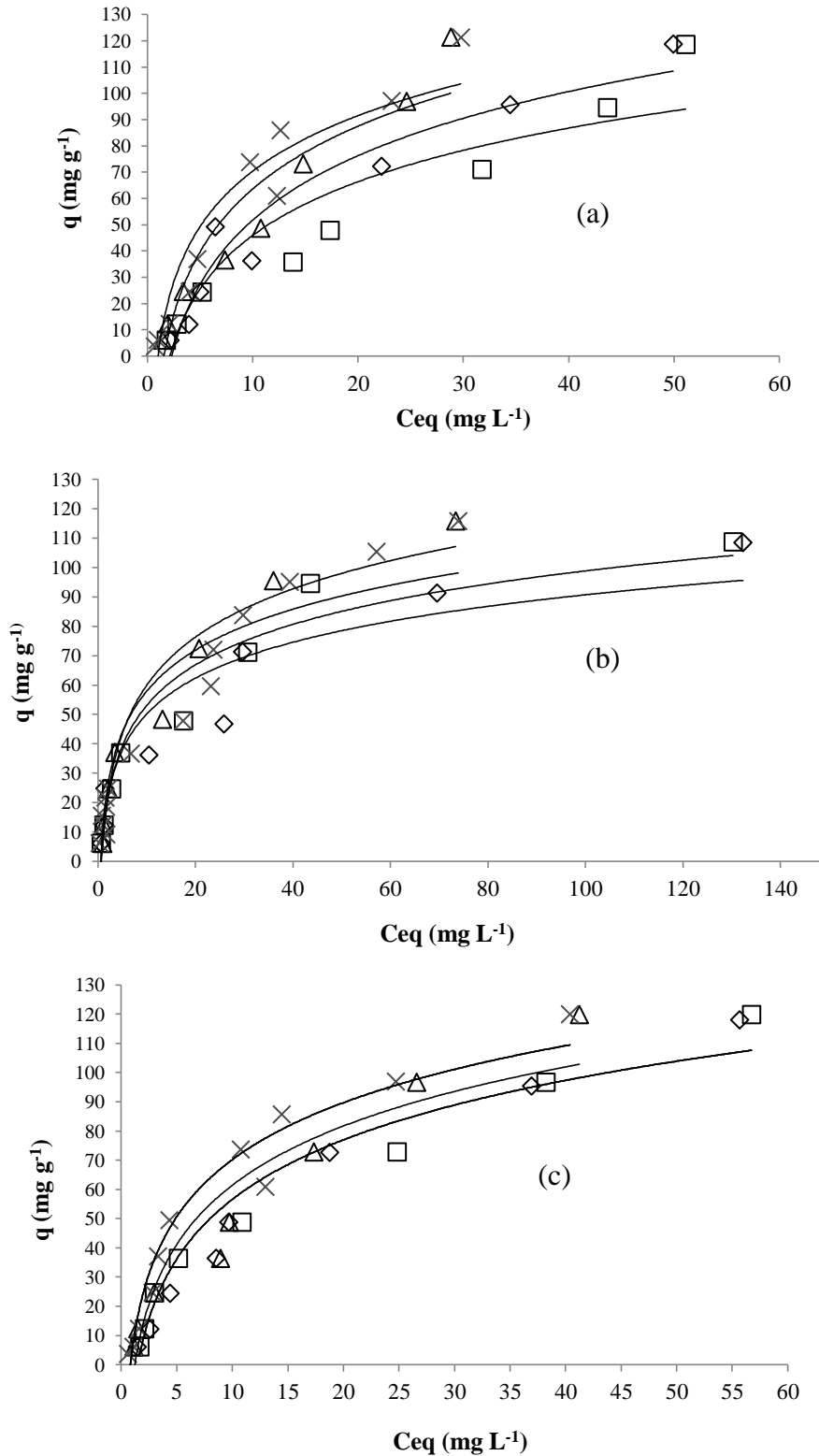


Figure 52. Effet de la force ionique ($[\text{NaCl}]$: 0 mol L^{-1} (\times), $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (Δ), $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (\square), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (\diamond)) sur l'isotherme d'élimination de BM par les biosorbants EUCA (a), CARD (b), PRUN (c).

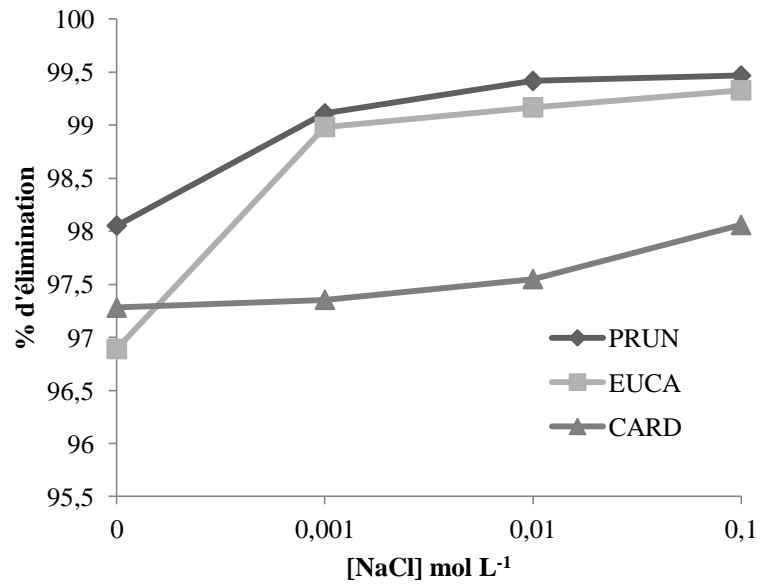
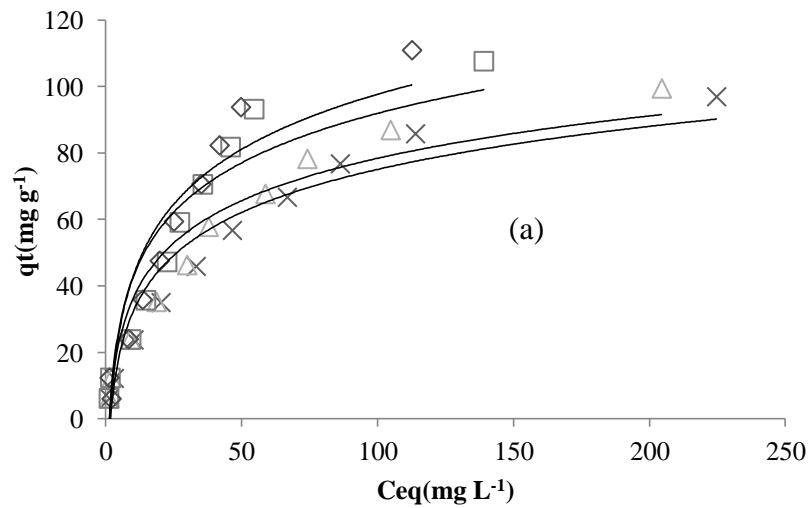


Figure 53: pourcentage d'élimination de la fuchsine par les trois biosorbants en fonction de la force ionique avec $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$.



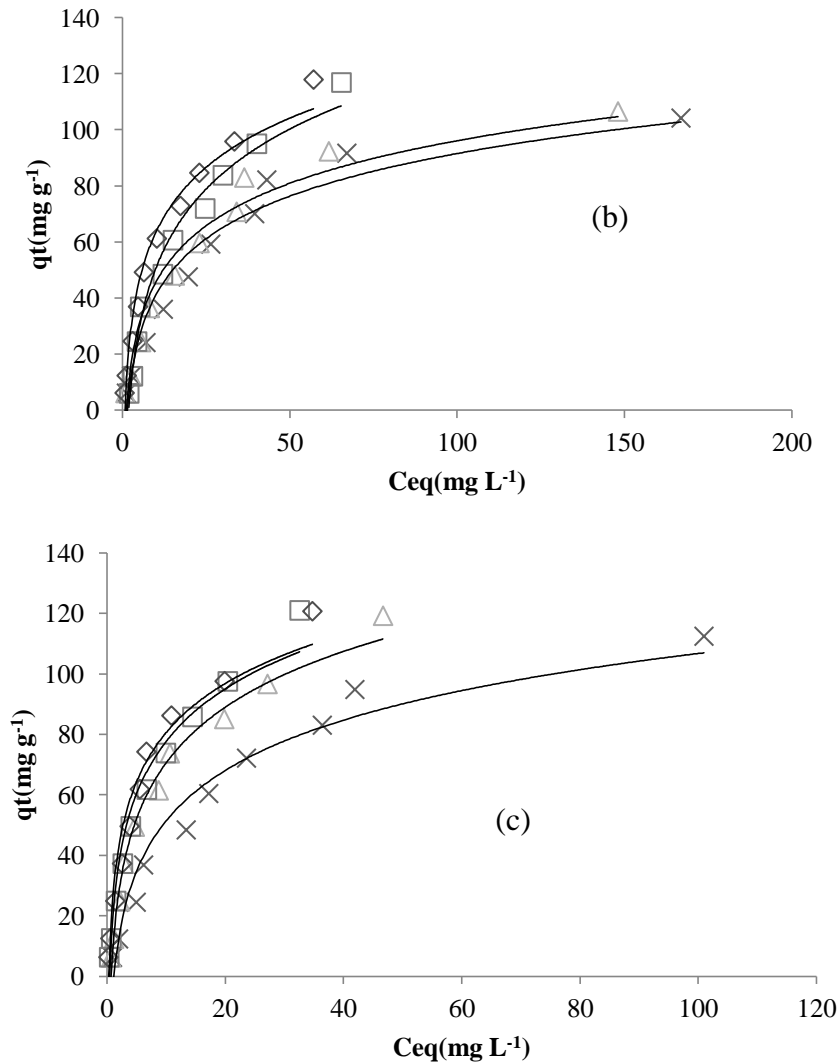


Figure 54. Effet de la force ionique ($[NaCl]$: 0 mol L⁻¹ (x), 0,001 mol L⁻¹ (Δ), 0,01 mol L⁻¹ (\square), 0,1 mol L⁻¹ (\diamond)) sur l'Isotherme d'élimination de la fuchsine par les biosorbants EUCA (a), CARD (b), PRUN (c).

VI.2.5. Effet de l'agitation sur la cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène par les biosorbants étudiés

Afin de vérifier la rapidité du transfert de la matière vers la surface du biosorbant, nous avons testé diverses vitesses d'agitation $w = 500, 700, 900, 1000$ tr/min. Le processus d'adsorption est étudié sous les conditions optimales fixées préalablement.

Dans un système d'adsorption en mode batch, la vitesse d'agitation joue un rôle très important pour assurer une bonne distribution de l'adsorbant dans le volume total de l'adsorbant [169].

D'après les résultats présentés dans les tableaux ci-dessous, on constate que la capacité maximale d'élimination de Bleu de Méthylène reste inchangée lors de l'augmentation de la vitesse d'agitation pour la concentration 200 mg L⁻¹ (Tableau 20), mais pour la concentration 100 mg/L (Tableau 21), on a enregistré une diminution à partir d'une vitesse de 900 tr/ min (Figure 55 a et b); Ces résultats peuvent être expliqués par une diffusion très rapide de la matière à travers le film de biosorbant étudié, ce qui concorde avec les travaux réalisés par Chih-Huang weng [167].

Tableau 20. Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de BM (C₀=200 mg L⁻¹).

Vitesse (tr/min)	500	700	900	1000
CARD				
qe(mg g ⁻¹)	24,55	24,55	24,55	24,55
taux d'élimination(%)	98,21	98,19	98,19	98,21
EUCA				
qe(mg g ⁻¹)	24,54	24,54	24,61	24,61
taux d'élimination(%)	98,15	98,15	98,44	98,45
PRUN				
qe(mg g ⁻¹)	24,75	24,75	24,79	24,79
taux d'élimination(%)	98,99	98,99	99,17	99,18

Tableau 21. Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de BM (C₀=100mg L⁻¹).

vitesse (tr/min)	500	700	900	1000
CARD				
qe(mg /g)	12,25	12,25	12,25	10,05
taux d'élimination(%)	97,99	97,99	97,98	80,41
EUCA				
qe(mg /g)	12,33	12,31	12,30	10,68
taux d'élimination(%)	98,64	98,50	98,46	85,41
PRUN				
qe(mg /g)	12,27	12,37	12,42	11,684
taux d'élimination(%)	98,13	98,99	99,32	93,47

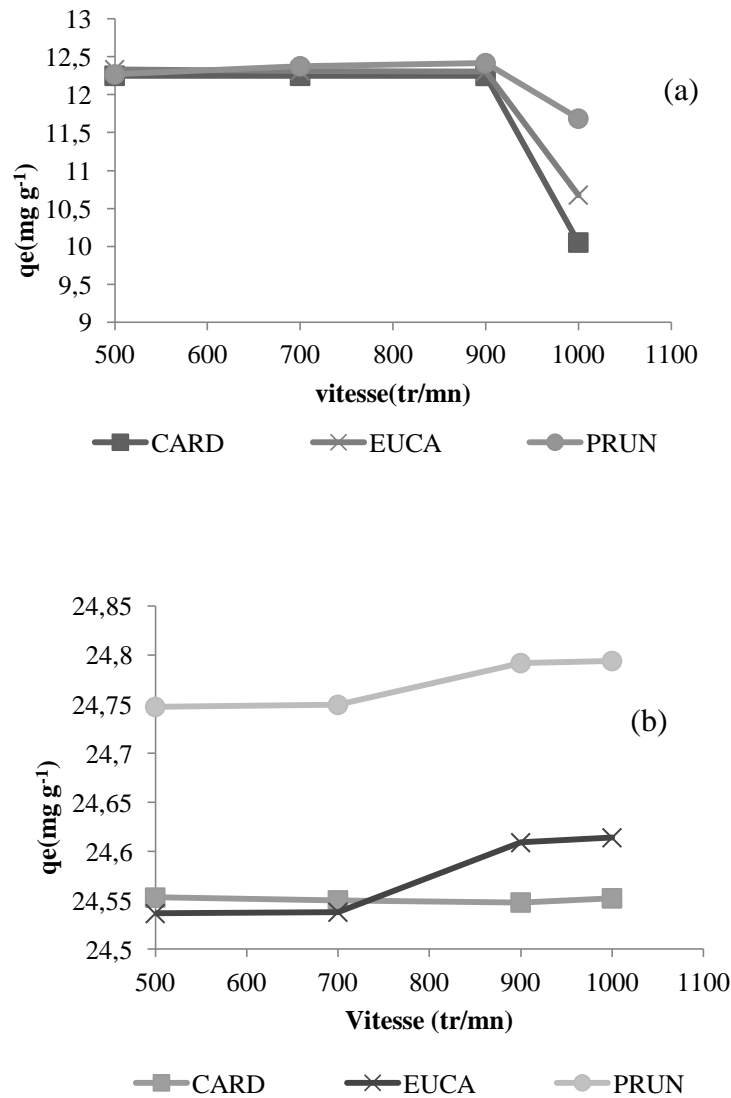


Figure 55. Effet de l'agitation sur d'élimination de BM par les trois biosorbants (100 mg L^{-1} (a) et 200 mg L^{-1} (b)).

VI.3. Isotherme d'adsorption des substances organiques et inorganiques

Avant d'entamer l'isotherme d'adsorption, il nous a paru utile de faire un aperçu sur les études récentes de l'adsorption des substances organiques et inorganiques étudiés (tableau 22).

Rappelons qu'à une température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg L^{-1}).

Tableau 22. Etudes préliminaires d'adsorption « Capacités Maximales d'adsorption des polluants étudiés par quelques adsorbants ».

Adsorbent	Capacité Maximale d'adsorption (mg g ⁻¹)	Référence
Bleu de Methylene		
Charbon actif préparé a partir de noyau d'olive	556,6	[124]
Charbon actif	373,9	[170]
Biosorbant <i>Cynara cardunculus</i>	333	Ce travail
Bio-adsorbant Poudre de feuilles d'ananas	296,83	[153]
algues <i>Sargassum mutucum</i>	279,2	[154]
Biosorbant <i>Eucalyptus globulus</i>	250	Ce travail
Déchets de coton	240	[171]
Biosorbent <i>Hydrilla verticillata</i>	198	[172]
Moss	185	[73]
Coque d'arachide	161,3	[173]
Charbon actif préparé par <i>Salsola</i>	153,84	[53]
Biosorbant <i>Prunus cerasifera</i>	143	Ce travail
Fuchsine		
déchets cendres matériaux-fond -Le soja déshuilé	71,55-134,66	[158]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> isolé a partir d'une boue de laiterie	/	[174]
Biosorbent <i>Cynara cardunculus</i>	121,95	Ce travail
Biosorbent <i>Prunus cerasifera</i>	135,14	Ce travail
Biosorbent <i>Eucalyptus globulus</i>	111	Ce travail
nickel(II)		
Plante saharienne <i>Salsola</i> activée par la vapeur d'eau	144	[175]
Ecorce de <i>Lathyrus sativus</i>	15,92	[176]
Algue Brune	45	[177]
Biomasse de macro algues marines	181 and 250	[178]
Biosorbant <i>Eucalyptus globulus</i>	5,53	Ce travail
Biosorbant <i>Cynara cardunculus</i>	15,95	Ce travail
Biosorbant <i>Prunus cerasifera</i>	10,977	Ce travail
Zinc (II)		
Coque de café	5,6	[179]
Biosorbant <i>Eucalyptus globulus</i>	20,04	Ce travail
Biosorbant <i>Cynara cardunculus</i>	21,978	Ce travail
Biosorbant <i>Prunus cerasifera</i>	23,981	Ce travail
Coir (fibre naturelle)	8,6	[180]
Bois de papaya	14	[181]
Coquilles d'arachide	9,6	[182]
Enveloppe du riz alcali traité et stérilisé à l'autoclave	8,1	[183]
Biosorbants à partir de déchets (Grignons) d'olive	27, 22 et 15	[184]

VI.3.1. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène peut servir à caractériser la mésoporosité des charbons actifs. Ainsi que d'autres sorbants, dans une série de béchers, on introduit successivement 0,1 g de biosorbant qui est mis en contact avec 25 mL de la solution du bleu de méthylène de concentration initiale C_0 variant de 50 mg L^{-1} à 10^3 mg L^{-1} , l'ensemble est agité pendant un temps de contact de 2 heures. Puis le filtrat est analysé, la quantité q_e (mg g^{-1}) calculée.

Les résultats d'adsorption du bleu de méthylène par les trois supports sont représentés graphiquement sur la figure 56.

La figure 56 montre les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les trois Biosorbants. La figure montre clairement la plus grande capacité d'adsorption par le biosorbant issu du Cardon. L'accroissement de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est du 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 aussi Martin et al [185], et Kifuani et al [135]. 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 charbon actif.

L'adaptation du modèle de Langmuir pour les trois systèmes est représentée sur la figure 57 avec des coefficients de corrélation satisfaisants $> 0,97$. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéarisée avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg g^{-1}) telles qu'obtenues des pentes et ordonnées à l'origine sur le tableau 23. K_L prend une valeur de 0,021 pour le Cardon et 0,032 pour le biosorbant d'Eucalyptus et finalement 0,058 pour le biosorbant de Prunier. Ces valeurs de K_L indiquent que les trois matériaux présentent une similarité des facteurs d'énergie pour l'adsorption du bleu de méthylène. La capacité d'adsorption pour les deux biosorbants d'Eucalyptus et Cardon sont respectivement de 250, et 333 mg g^{-1} . Une valeur de 143 mg g^{-1} obtenue pour les feuilles du prunier.

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 (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

L'adaptation du modèle de Temkin et de Freundlich pour tous les systèmes est représentée sur les figures 58 à 59 avec des coefficients de corrélation satisfaisants (tableaux 24 et 25). Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Temkin avec ces constantes A β ($L g^{-1}$) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich linéaire avec ces constantes K_F et n .

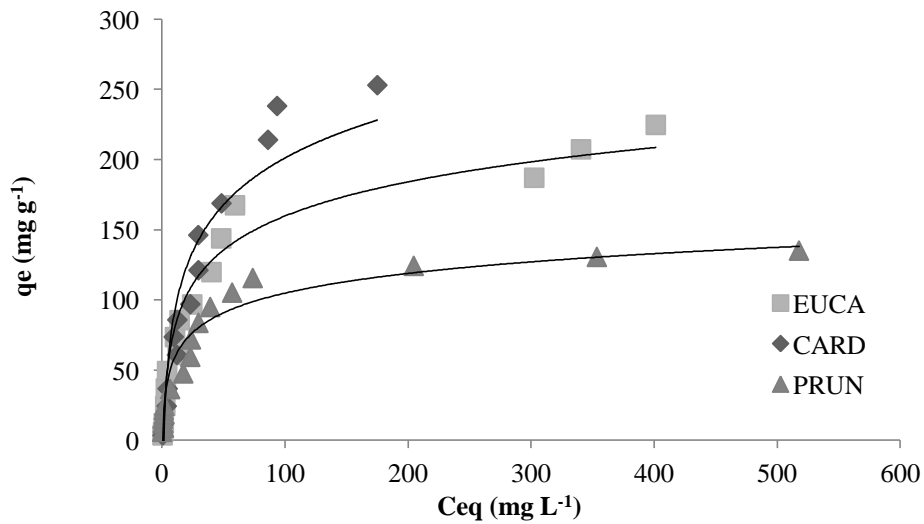


Figure 56. Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les trois biosorbants.

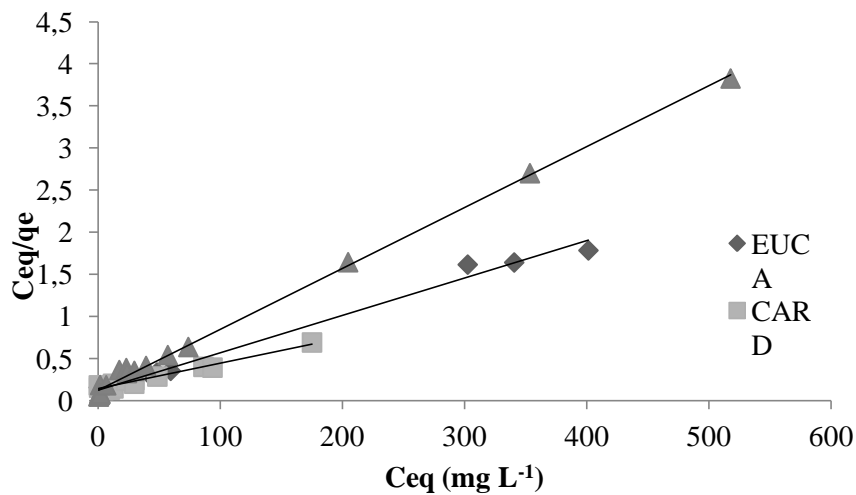


Figure 57. Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois Biosorbants.

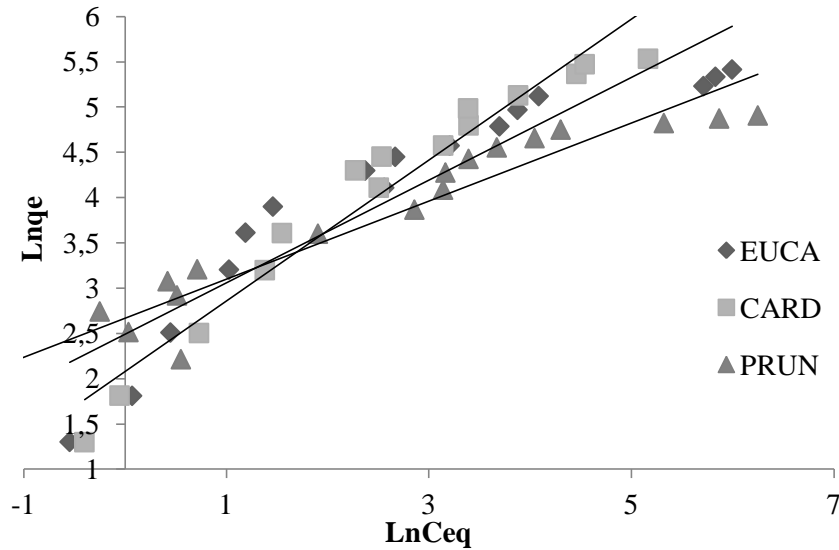


Figure 58. Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois Biosorbants.

Tableau 23. Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois Biosorbants

Adsorbant	Equation de Langmuir	R^2	K_L (L mg ⁻¹)	b (mg g ⁻¹)
PRUN	$y = 0,0072 + 0,1218x$	0,997	0,058	143
EUCA	$y = 0,0044 + 0,1232x$	0,997	0,032	250
CARD	$y = 0,003 + 0,1415x$	0,97	0,021	333

Tableau 24. Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois biosorbants

biosorbant	Equation de Freundlich	R^2	K_F	n
EUCA	$y = 0,567x + 2,49$	0,86	12,06	1,76
CARD	$y = 0,777x + 2,081$	0,95	8,01	1,29
PRUN	$y = 0,430x + 2,669$	0,91	14,42	2,32

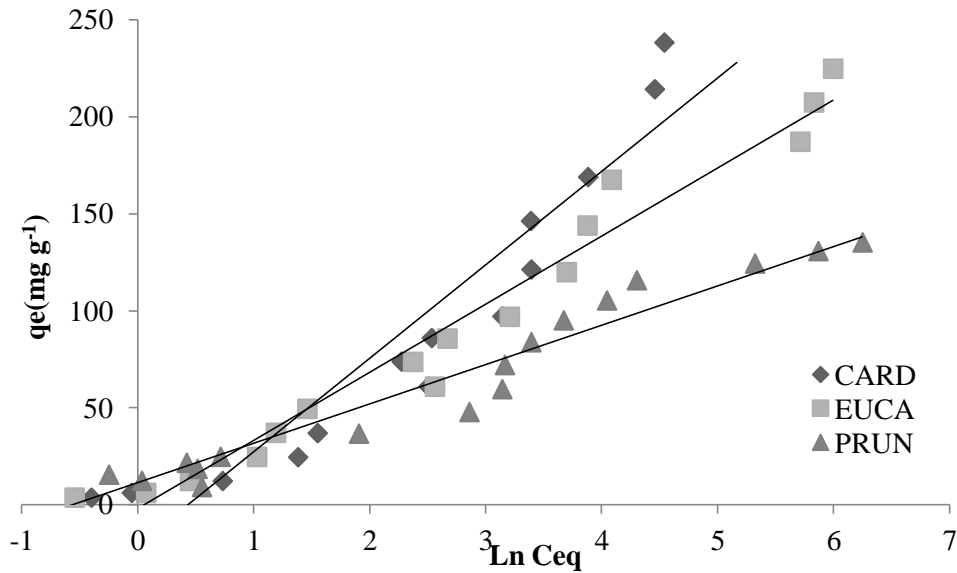


Figure 59. Isotherme de Temkin linéarisée pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois Biosorbants.

Tableau 25. Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les trois biosorbants

Adsorbant	Equation de Temki	R^2	A	β ($L g^{-1}$)
EUCA	$y=35,125x-2,02$	0,963	0,944	35,125
CARD	$y=48,159x-20,705$	0,903	0,65	48,159
PRUN	$y=20,258x+11,516$	0,9443	1,765	20,258

Nous pouvons dire que l'appréciable adsorption de bleu de méthylène sur les trois biosorbants est due probablement à la présence d'un nombre moyens de micropores. On peut signaler que ces types de pores sont caractérisés par leur pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le bleu de méthylène. Donc, nos matériaux présentent une affinité pour ce colorant.

VI.3.2. Isotherme d'adsorption de la fuchsine

La figure 60 montre les isothermes d'adsorption de la fuchsine par les trois Biosorbants. La figure présente la capacité d'adsorption par les trois biosorbants issus des pruniers, Cardon et eucalyptus. Les isothermes obtenus sont de type I.

L'adaptation du modèle de Langmuir pour les trois systèmes est représentée sur la figure 61 avec des coefficients de corrélation satisfaisants $> 0,99$.

La capacité d'adsorption pour les deux biosorbants Eucalyptus et Cardon sont respectivement : 111, 121,95 et mg g^{-1} . Une valeur de $135,14 \text{ mg g}^{-1}$ obtenue pour les feuilles du prunier. Ces capacités sont comparables à plusieurs résultats trouvés par d'autres chercheurs [156]. Les valeurs de constante K_L (L/mg) des trois matériaux sont plus proches et indiquent une ressemblance des facteurs d'énergie pour l'adsorption de la fuchsine. K_L prend une valeur de 0,027 pour l'eucalyptus et 0,038 pour le biosorbant cardon et finalement 0,049 pour le biosorbant Prunier (tableau 26).

L'adaptation du modèle de Temkin et de Freundlich pour tous les systèmes est représentée sur les figures 62 à 63 avec des coefficients de corrélation satisfaisants (tableaux 27 et 28). Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Temkin avec ces constantes A β (L g^{-1}) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes K_F et n . Tous les paramètres calculés à partir des deux modèles indiquent une bonne applicabilité des modèles étudiés.

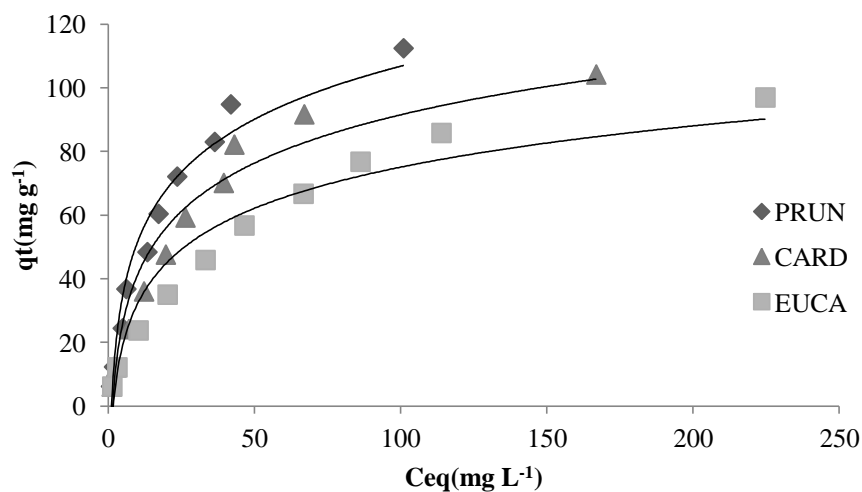


Figure 60. Isotherme d'adsorption de la fuchsine sur les trois biosorbants.

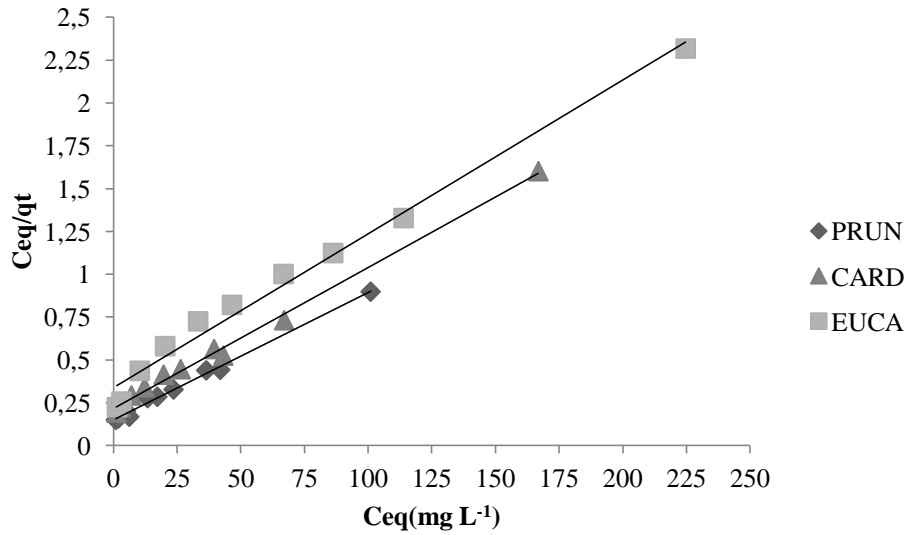


Figure 61. Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption de la fuchsine sur les trois Biosorbants.

Tableau 26. Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption de la fuchsine par les trois biosorbants.

Adsorbant	Equation de Langmuir	R^2	K_L	b ($mg g^{-1}$)
EUCA	$y = 0,009 x + 0,3362$	0,986	0,027	111
CARD	$Y = 0,0082 x + 0,2153$	0,995	0,038	121,95
PRUN	$y = 0,0074x + 0,1513$	0,994	0,049	135,14

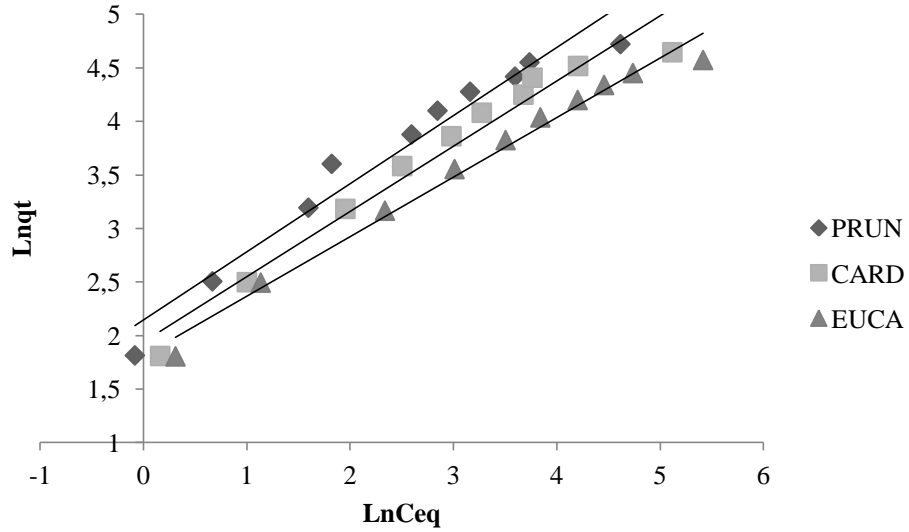


Figure 62. Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption de la fuchsine sur les trois Biosorbants.

Tableau 27. Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption de la fuchsine par le les trois biosorbants

Adsorbant	Equation de Freundlich	R^2	K_F	n
EUCA	$y = 0,5561x + 1,8127$	0,984	6,127	1,798
CARD	$y = 0,6095x + 1,9383$	0,960	6,947	1,641
PRUN	$y = 0,6362x + 2,145$	0,957	8,542	1,572

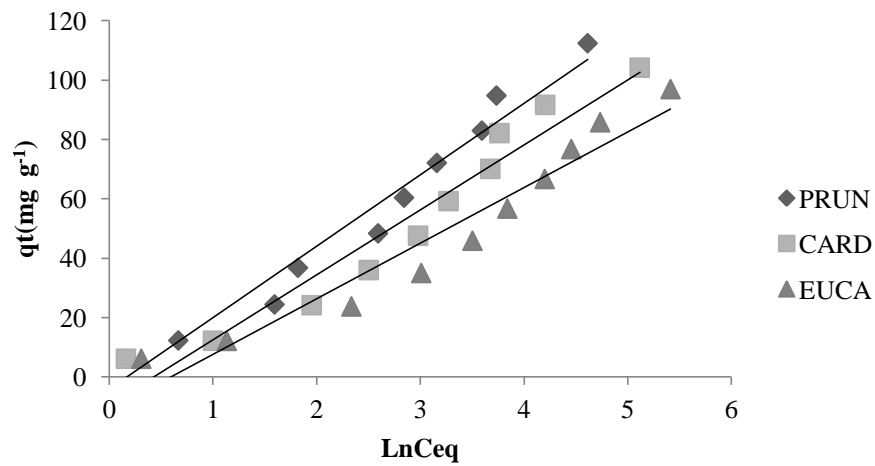


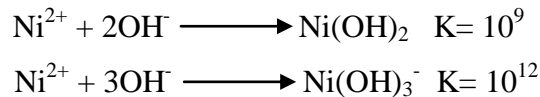
Figure 63. Isotherme de Temkin linéarisée pour l'adsorption de la fuchsine sur les trois Biosorbants.

Tableau 28. Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption de la fuchsine par les trois biosorbants

Adsorbant	Equation de Temkin	R^2	A	β (L g ⁻¹)
EUCA	Y=18,697x-11,048	0,938	0,554	18,697
CARD	Y=21,929x-9,4867	0,945	0,649	21,929
PRUN	Y=24,052x-3,9965	0,958	0,847	24,052

VI.3.3. Isotherme d'adsorption du nickel(II)

Les premiers résultats montrent que le pH aura un rôle très important dans l'adsorption de cet élément sur les trois systèmes, du fait de l'importance des constantes de complexation des réactions (par rapport aux autres réactions considérées):



Il est à noter que la sensibilité des résultats d'adsorption au pH est liée au fait qu'une variation du pH de 20 % correspond à une variation de la concentration en [OH⁻] de l'ordre de 1 à 2 Log. La précipitation d'hydroxydes de Ni n'a pas été traitée, les conditions de précipitation se situant à un pH légèrement supérieur au maximum testé (6,5). L'isotherme d'adsorption obtenue pouvait être produite en tenant compte uniquement à un pH acide.

La figure 64 montre les isothermes d'adsorption pour l'adsorption du nickel pour les biosorbants. Nous remarquons une augmentation rapide de la quantité adsorbée pour les faibles concentrations, puis une stabilisation aux concentrations élevées. Les valeurs d'adsorption les plus élevées ont été obtenues pour le matériau Carbon suivi des deux autres biosorbants. Comme il est montré sur la figure 65, toutes les isothermes d'adsorption sont bien décrites par le modèle de Langmuir, ce qui suggère une capacité d'adsorption limitante pour le nickel.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir portée graphiquement donne des droites avec des coefficients de corrélation de 0,99 pour les trois systèmes étudiés (figure 65). La pente de la droite est liée à la capacité d'adsorption de telle manière à ce que plus la valeur de la pente est basse, plus la capacité d'adsorption est élevée. La capacité maximale d'adsorption est de 15,95 mg/g pour le biosorbant Cardon, suit les biosorbants Prunier et Eucalyptus avec $b= 10,98$ mg/g, et 5,53 mg/g successivement (tableau 29). Ce qui laisse déduire que les biosorbants utilisés présentent des meilleures capacités d'adsorption en comparaison avec les charbons commerciaux Merck et Aldrich avec des capacités d'adsorption pour le nickel de 6,5 et 11,6 mg/g successivement [181].

Ces systèmes obéissent légèrement aussi au modèle de Freundlich, ce qui montre une certaine hétérogénéité de la surface adsorbante avec des coefficients de corrélation de 0,885, 0,953 et 0,904 (figure 66). Pour les trois Biosorbants EUCA, CARD et PRUN, et une constante n de l'ordre de 3,09, 2,26 et 2,75 respectivement (tableau 30).

Le modèle de Temkin décrit bien les résultats avec des coefficients de corrélation de 0,96 et 0,97 pour les trois biosorbants utilisés avec des valeurs acceptables des paramètres A et β (tableau 31).

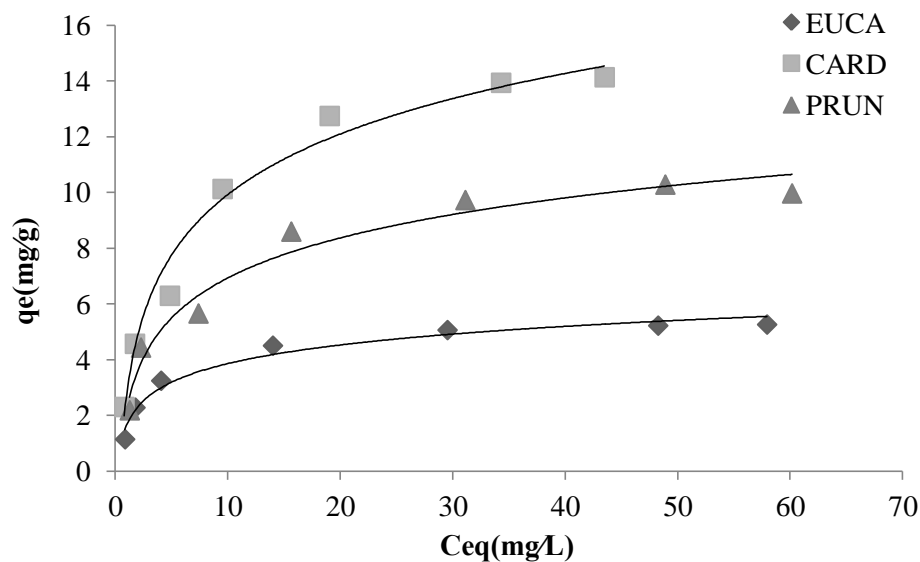


Figure 64. Isotherme d'adsorption du Nickel par les trois Biosorbants.

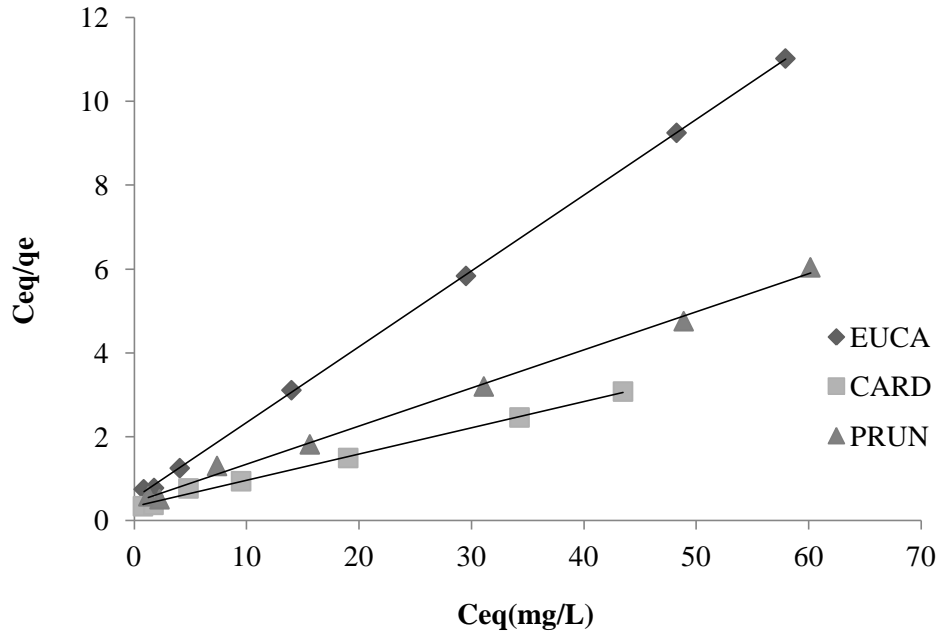


Figure 65. Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du Nickel par les trois Biosorbants.

Tableau 29. Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du nickel(II) par les trois biosorbants

Adsorbant	Equation de Langmuir	R^2	K_L (L/mg)	b (mg g^{-1})
EUCA	$y = 0,1808x+0,5315$	0,999	0,34	5,53
CARD	$y = 0,0911x+0,4335$	0,996	0,19	15,95
PRUN	$y = 0,0627x+0,3349$	0,996	0,2101	10,98

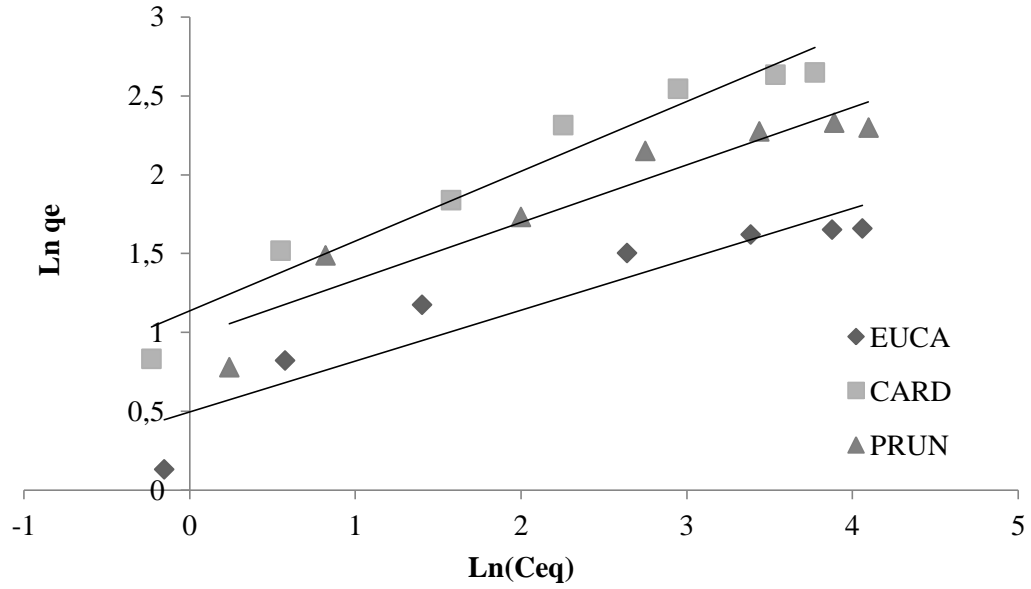


Figure 66. Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du Nickel par les trois Biosorbants.

Tableau 30. Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du Nickel par les trois biosorbants.

Adsorbant	Equation de Freundlich	R^2	K_F	n
EUCA	$y = 0,3228x + 0,4965$	0,885	1,64	3,09
CARD	$y = 0,4429x + 0,4935$	0,953	3,12	2,26
PRUN	$y = 0,3636x + 0,4213$	0,904	2,64	2,75

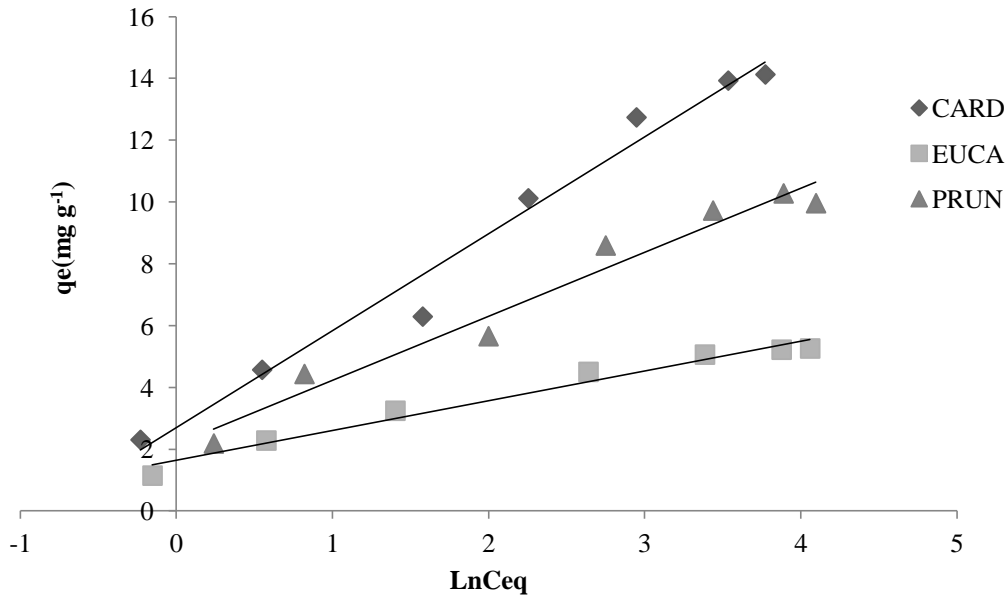


Figure 67. Isotherme de Temkin linéarisée pour l'adsorption du Nickel par les trois Biosorbants.

Tableau 31. Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption du Nickel par les trois biosorbants

Adsorbant	Equation de Temkin	R^2	A	β (L g ⁻¹)
EUCA	$y = 0,9637x + 1,6413$	0,973	5,49	0,96
CARD	$y = 3,1344x + 2,7042$	0,978	2,37	3,13
PRUN	$y = 2,0724x + 1,6413$	0,964	2,83	2,07

VI.3.4. Isotherme d'adsorption du zinc (II)

Comme pour le nickel nous présenterons dans un premier temps les résultats de l'isotherme d'adsorption du zinc (II) sur les trois biosorbants à une température ambiante. Puis, nous nous attacherons à présenter et discuter les résultats obtenus. Néanmoins, nous discuterons de la réversibilité de sa réaction de l'adsorption au vu des résultats acquis dans cette étude sur d'autres éléments ou publiés dans la littérature.

Les résultats de l'isotherme obtenue sont présentés sur la figure 68. Les isothermes montrent que tous les systèmes étudiés ont presque un comportement similaire :

- un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du zinc(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.
- La présence d'un palier montre que la capacité maximale d'adsorption des biosorbants utilisés est atteinte. La figure 68 montre que cette capacité d'adsorption du Zinc (II) dépend fortement de la nature de matériaux utilisés.

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 (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption, sensiblement équivalents. Les paramètres des modèles de Langmuir, Temkin et de Freundlich ainsi que les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et les données calculées par ces trois modèles sont résumés dans les Tableaux 32, 33 et 34. Le modèle de Langmuir paraît particulièrement adapté pour décrire les isothermes dans ce cas. Les résultats obtenus de ce modèle sont présentés dans la figure 69. Cette figure montre que le modèle de Langmuir permet de modéliser correctement les isothermes d'adsorption du zinc(II) sur les trois biosorbants ; cela est confirmé par les valeurs du coefficient de détermination qui est élevée. Comme dans le cas du biosorbants issu de *Prunus Cerasefera*, la capacité d'adsorption $b=23,98$ mg/g est plus élevée que celle des deux autres biosorbants avec des capacités d'adsorption assez proches : 21,98 et 20,04 mg/g pour le *Cynara cardunculus* et *Eucalyptus globulus* successivement.

La figure 70 montre le modèle de Freundlich linéarisé pour l'adsorption du zinc(II) sur les trois supports adsorbants avec des coefficients de corrélations compris entre 0,95 et 0,98, ce qui montre une certaine hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Les résultats présentés dans le tableau 33 montrent une similarité entre les trois biosorbants EUCA et PRUN et CARD avec n de l'ordre de 1,773, 1,676 et 1,783 respectivement. Cette dernière montre une affinité significative entre le zinc (II) et les matériaux étudiés. La valeur de la constante K_F varie entre 1.75 et 3.03 pour les systèmes étudiés. Les résultats obtenus cités dans la littérature concernant l'élimination du zinc montre que la capacité d'adsorption de l'ordre de 27 mg/g est enregistrée par les biosorbants issu des déchets d'Olive [185], ce qui est très comparable à nos résultats trouvés.

Les valeurs élevées du coefficient de corrélation du modèle du Temkin appliqué sur les trois biosorbants (figure 71), confirment que ce modèle aussi décrit convenablement les résultats trouvés (tableau 34) avec des coefficients de corrélation de 0,962 pour le PRUN, 0,993 concernant le CARD et 0,984 pour le EUCA.

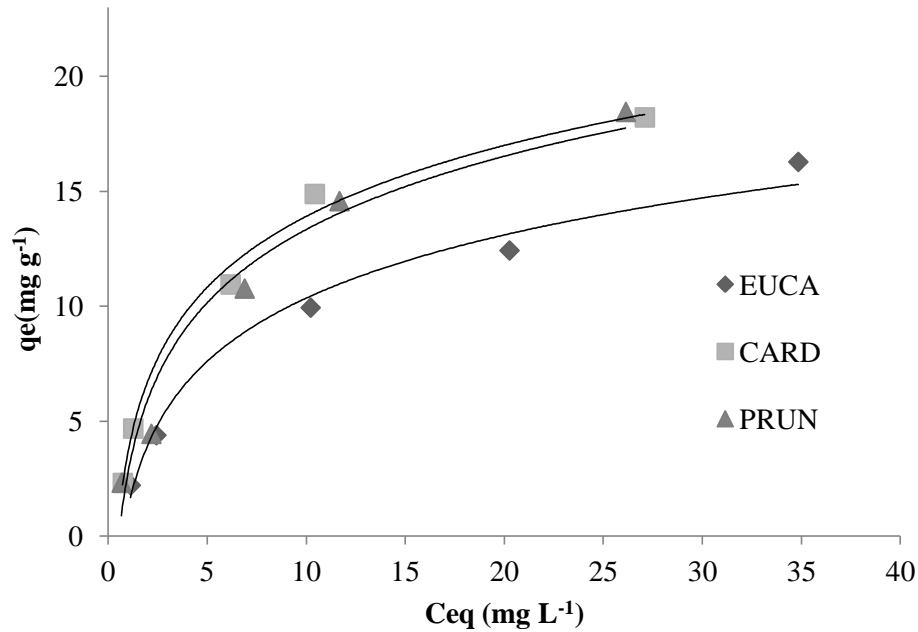


Figure 68. Isotherme d'adsorption du zinc par les trois Biosorbants.

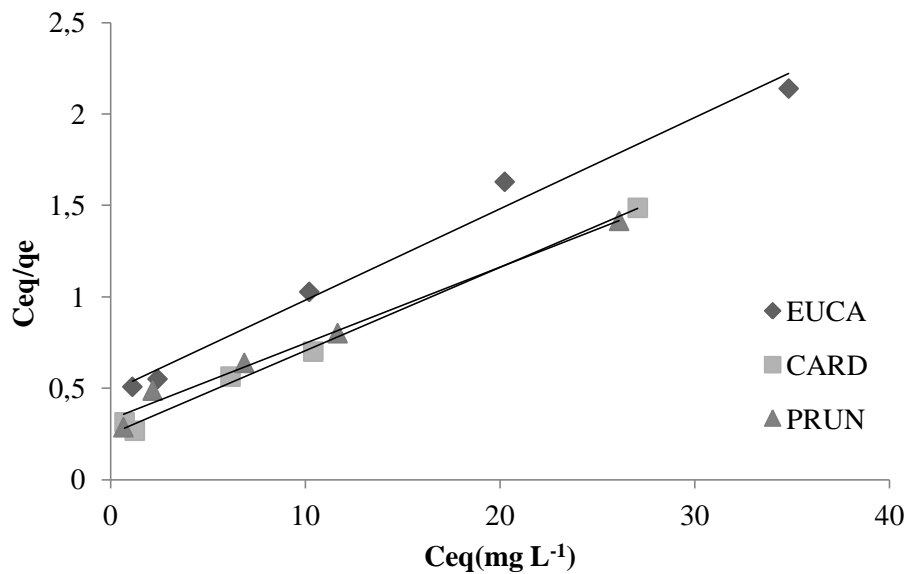


Figure 69. Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du zinc par les trois biosorbants.

Tableau 32. Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du zinc (II) par les trois biosorbants

Adsorbant	Equation de Langmuir	R^2	K_L	b (mg/g)
EUCA	$Y=0,0499x+0,4825$	0,98	0,103	20,04
CARD	$Y=0,0455x+0,25$	0,99	0,182	21,98
PRUN	$Y=0,0417x+0,329$	0,99	0,127	23,98

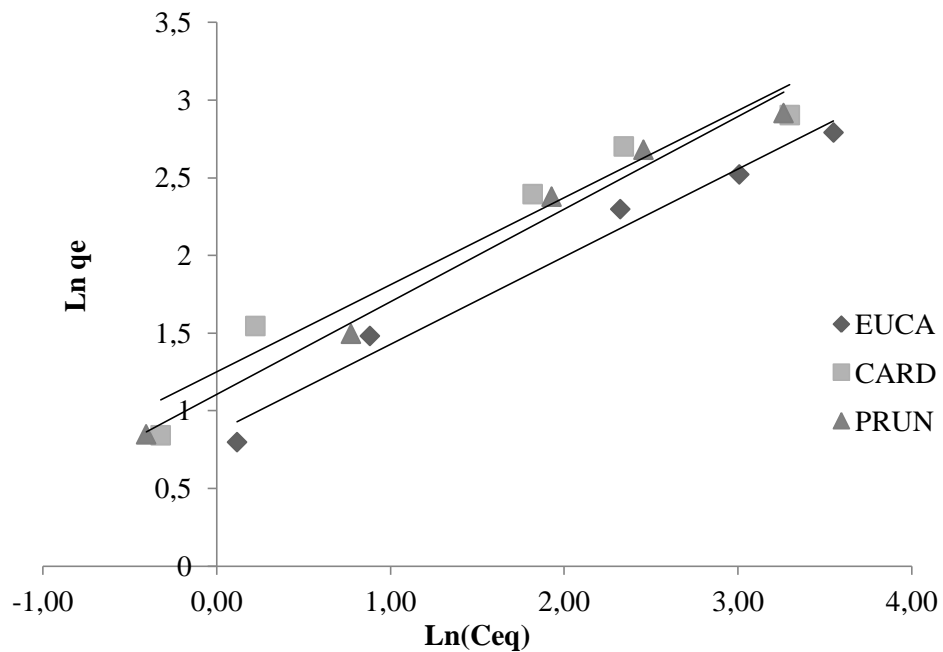


Figure 70. Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du zinc par les trois Biosorbants

Tableau 33. Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du zinc(II) par les trois biosorbants

Adsorbant	Equation de Freundlich	R^2	K_F	n
EUCA	$y=0,564x+0,8626$	0,98	2,37	1,773
CARD	$y=0,5608x+0,5433$	0,95	1,75	1,783
PRUN	$y=0,5965x+0,4807$	0,98	3,03	1,676

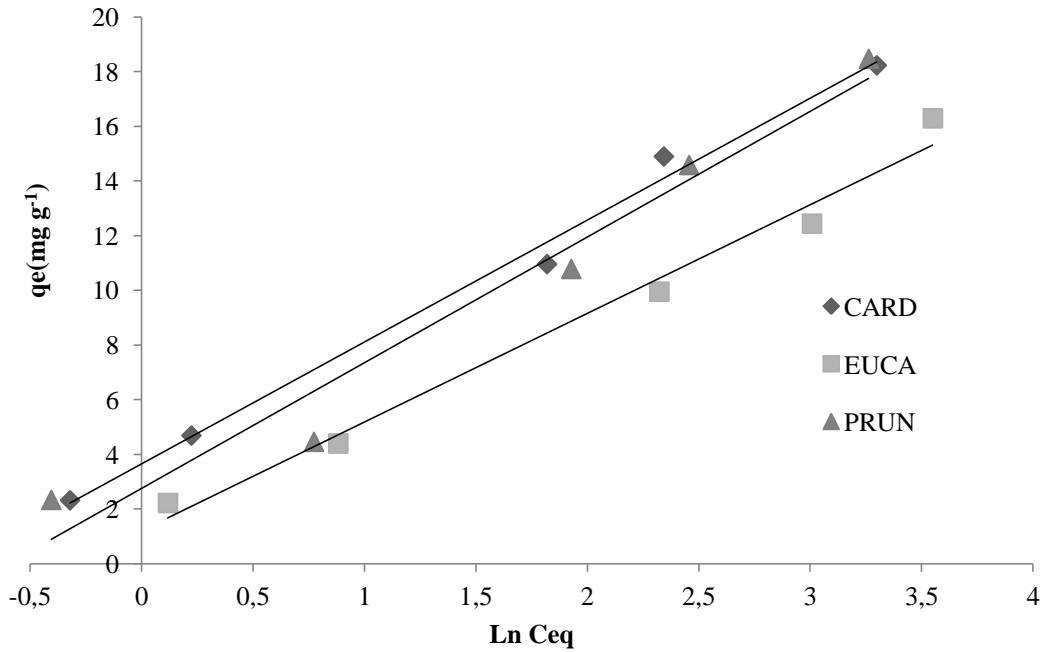


Figure 71. Isotherme de Temkin linéarisée pour l'adsorption du zinc par les trois Biosorbants.

Tableau 34. Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption du zinc par les trois biosorbants

Adsorbant	Equation de Temkin	R^2	A	β ($L g^{-1}$)
EUCA	$y = 3,9685x + 1,2149$	0,984	1,36	3,968
CARD	$y = 4,4522x + 3,6615$	0,993	2,28	4,452
PRUN	$y = 4,5982x + 4,5982$	0,962	1,82	4,598

VI.3.5. Comparaison de la Performance des trois biosorbants préparés

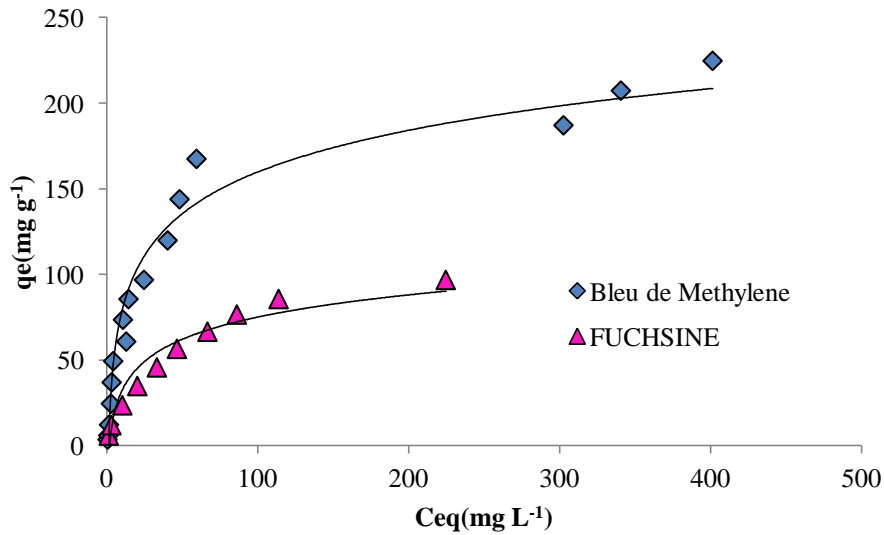
La capacité d'adsorption de ces composés sur la surface du biosorbant dans les conditions expérimentales constantes varie beaucoup selon la nature de l'adsorbant.

Les figures 72, 73 montrent l'adsorption de toutes les substances étudiées par les trois biosorbants préparés.

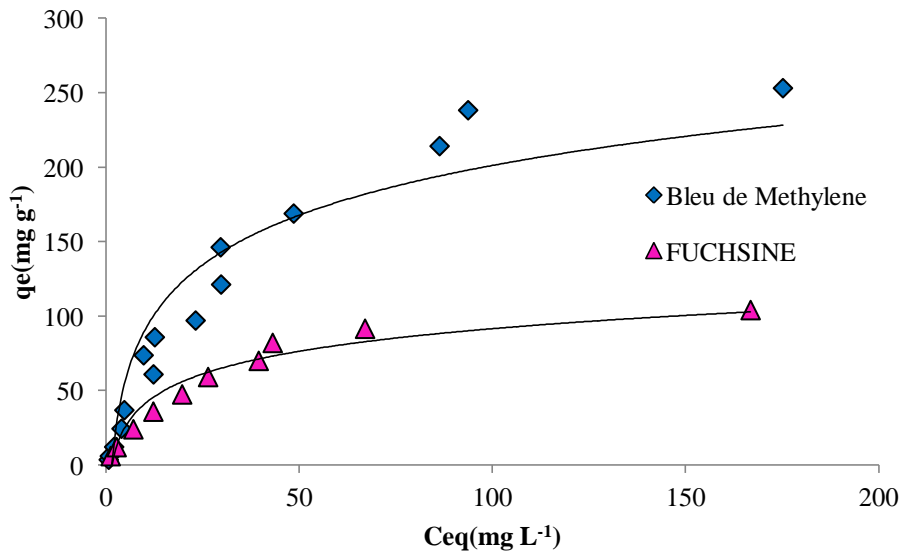
VI.3.5.1. Les polluants organiques

Dans cette étude, nous avons constaté que le bleu de méthylène est beaucoup plus adsorbé que la fuchsine par les trois biosorbants.

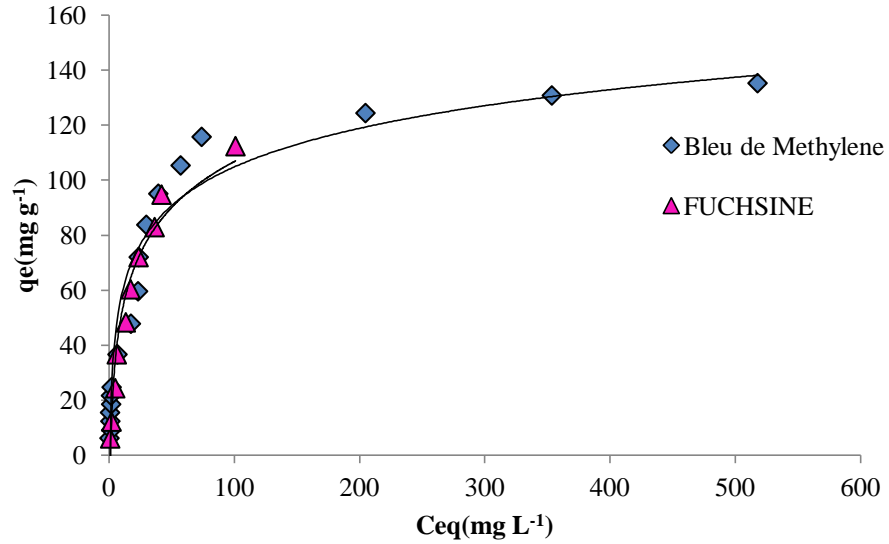
La capacité d'adsorption de ces substances dépend directement de leurs propriétés physiques et chimiques. Une grande affinité pour le bleu de méthylène que pour la fuchsine.



(a)



(b)

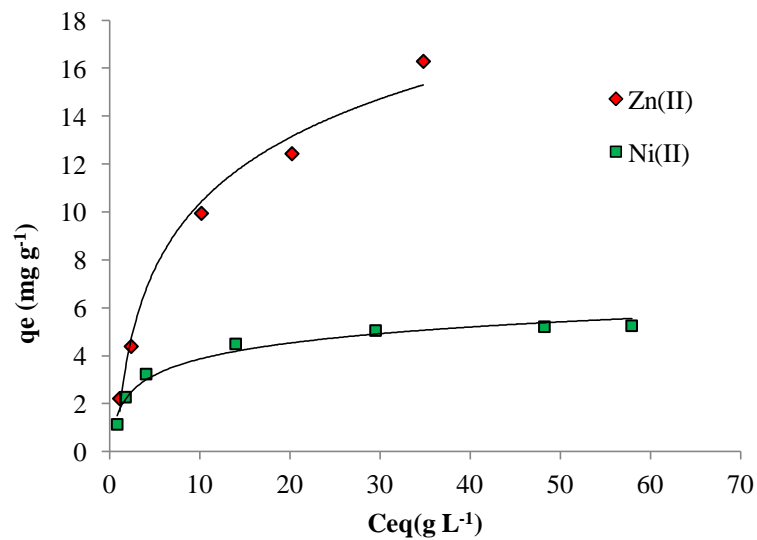


(c)

Figure 72. Performance des trois biosorbants ‘Eucalyptus globulus (a), Cynara cardunculus (b), Prunus cerasifera (c)’ préparés vis-à-vis au polluants organiques.

VI.3.5.2. Les polluants inorganiques

Pour le nickel et le zinc, les feuilles des pruniers ont enregistré la meilleure adsorption en comparant au deux autres biosorbants. Les meilleures capacités d’adsorption sont obtenues pour les systèmes biosorbants - zinc(II) par rapport aux systèmes biosorbants-nickel(II).



(a)

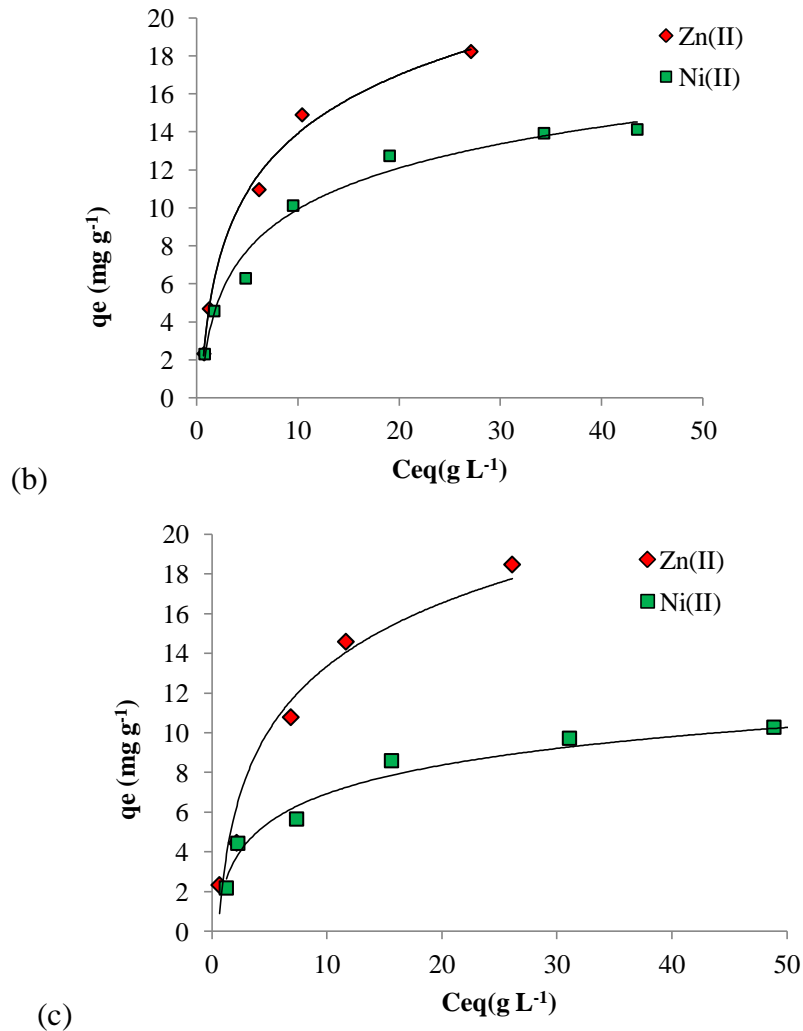


Figure 73. Performance des trois biosorbants ‘Eucalyptus globulus (a), Cynara cardunculus (b), Prunus cerasifera (c)’ préparés vis-à-vis au polluants inorganiques.

VI.4. Cinétique d’adsorption

Trois modèles cinétiques sont utilisés afin d’étudier le processus d’adsorption des substances organiques et inorganiques. Il s’agit d’effectuer les tests d’adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d’équilibre, avec les doses et les pH optimum trouvés pour Les matériaux. Les résultats obtenus sont regroupé dans l’annexe C.

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, le transfert de matière interne microporeux et, enfin, le phénomène d’adsorption physique. L’importance des phénomènes de transfert externe et interne

macroporeux est directement liée à la taille des particules. Le transfert externe dépend de la surface externe de l'adsorbant, le transfert interne macroporeux dépend, quant à lui, de la porosité et de la taille des particules. Dans le cas des poudres employées, les particules sont de très petite taille, leur conférant ainsi une surface externe importante ; l'influence des phénomènes de transfert externe sur la cinétique d'adsorption peut donc être considérée comme négligeable. L'influence du transfert interne macroporeux est également négligeable car, étant donnée la taille des particules. 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 [185].

VI.4.1. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine sur les biosorbants a été étudiée en appliquant le modèle de Lagergren (pseudo-premier et de deuxième ordre), et le modèle de diffusion intraparticulaire. Les trois supports ont enregistré des bonnes capacités d'adsorption pour éliminer le bleu de méthylène et des capacités acceptables pour la fuchsine. Les paramètres de l'équation de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre ont obtenu pour les trois biosorbants est présentés dans les tableaux 35 et 36 pour le bleu de méthylène.

La somme des carrés d'erreur (SSE %) est une méthode qui a été utilisée dans la littérature pour tester la validité de chaque modèle. La somme des carrés d'erreur est donnée par:

$$SSE(\%) = \sqrt{\sum [(q_e)_{exp} - (q_e)_{cal}]^2 / N} \quad (30)$$

Avec N est le nombre de points d'expérience.

Les valeurs généralement faibles de coefficient de régression (R^2) du modèle cinétique de premier ordre (figure 74) pour *Cynara cardunculus* et *Prunus cerasifera* pour les deux concentrations utilisées (100 et 200 mg L⁻¹) suggèrent que ce modèle ne décrit pas leur cinétique d'adsorption. Les capacités d'adsorption confirment cette conclusion, puisque les valeurs calculées ne correspondent pas à celles trouvées expérimentalement (tableau 35).

Cependant pour *Eucalyptus globulus*, pour une concentration de 100 et 200 mg L⁻¹, le coefficient de corrélation obtenus est de $R^2 > 0,97$, mais la capacité d'adsorption calculée ne correspond pas toujours à celle expérimentale, ce qui signifie que le modèle de cinétique de

premier ordre ne décrit pas les résultats trouvés et le paramètre $k_1 (q_e - q_t)$ ne représente pas le nombre de sites disponibles.

Les résultats de cinétique d'adsorption du bleu de méthylène rapportés dans les travaux récents pour autres systèmes montre que le pseudo-deuxième ordre représente correctement les données expérimentales dans beaucoup de cas [186,187, 188]. Ce qui est d'accord avec les résultats trouvés de la capacité d'adsorption q_e selon l'équation de pseudo-deuxième ordre (figure 75) qui sont assez proches aux résultats expérimentaux. Cela révèle qu'il s'agit d'une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption est caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [16,189]. La plus grande valeur de K_2 , a été obtenue pour le biosorbant PRUN pour la concentration (100 mg L^{-1}), suivi par EUCA. Ces résultats indiquent que cette cinétique d'adsorption dépend fortement du pH de la solution et pH_{PZC} de biosorbant.

Les modèles cinétiques ont ensuite été testés à l'aide de SSE (somme des carrés d'erreur) calculé en utilisant l'équation (30). Les valeurs de SSE (%) pour les modèles cinétiques pseudo-premiers et deuxièmes ordres sont données dans les tableaux 35 et 36, respectivement. On peut voir que les valeurs SSE (%) sont plus faibles pour le modèle cinétique du second ordre par rapport à ceux du modèle de pseudo premier ordre, ce qui confirme la meilleure applicabilité du modèle de pseudo second ordre.

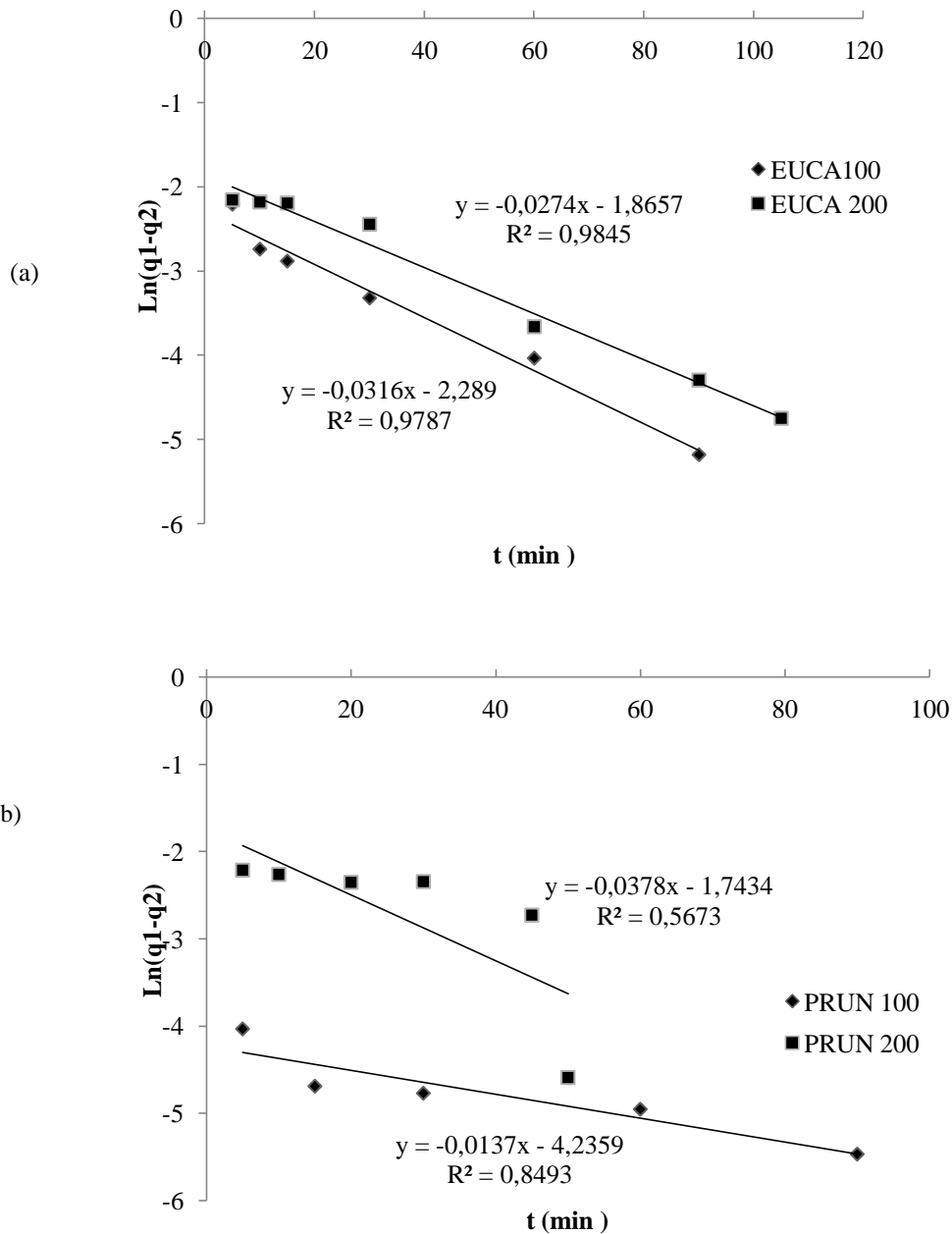
L'équation de diffusion intraparticulaire a été appliquée sur les résultats expérimentaux. Nous avons tracé q_t contre $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations du bleu de méthylène (100 et 200 mg L^{-1}).

D'après les résultats présentés sur les figures 76, nous avons observé qu'il existe de deux parties distinctes qui sont différentes pour les trois biosorbants pour les deux concentrations de soluté. Au début de l'adsorption, il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suivie par la deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores.

Les trois biosorbants se comportent différemment dans ces phases initiales ; EUCA montre une étape plus courbée pour la concentration de 100 mg L^{-1} ; le même résultat pour une concentration de 200 mg L^{-1} pour le CARD et PRUN la courbure est moins apparent.

D'après le tableau 37, la constante C augmente avec l'augmentation de la concentration pour les trois biosorbants EUCA, CARD et PRUN, indiquant une augmentation de l'épaisseur de la couche limite [190].

Les résultats montrent que ce modèle décrit légèrement la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les trois biosorbants pour les deux concentrations. La valeur de K_{int} augmente aussi légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale.



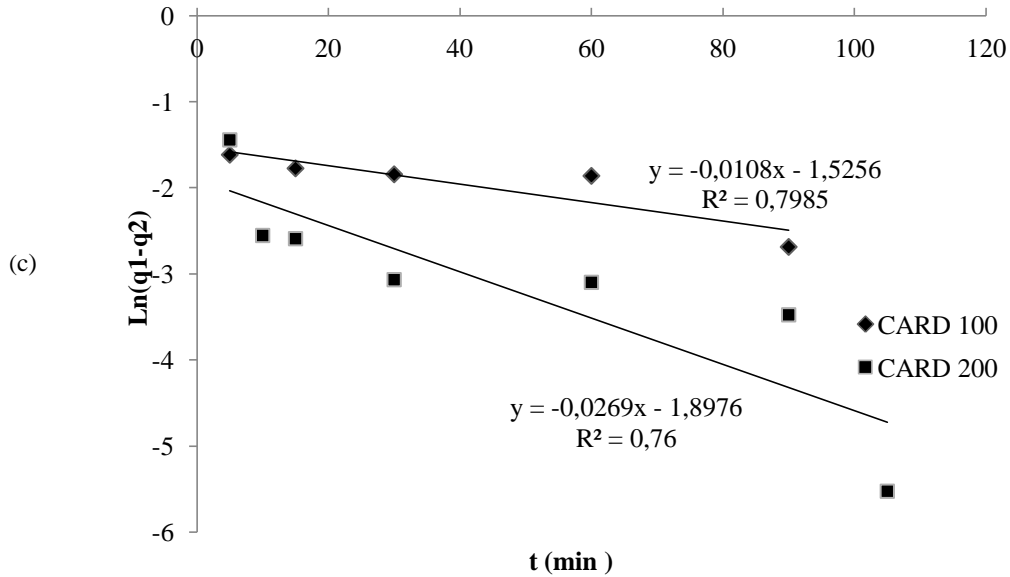
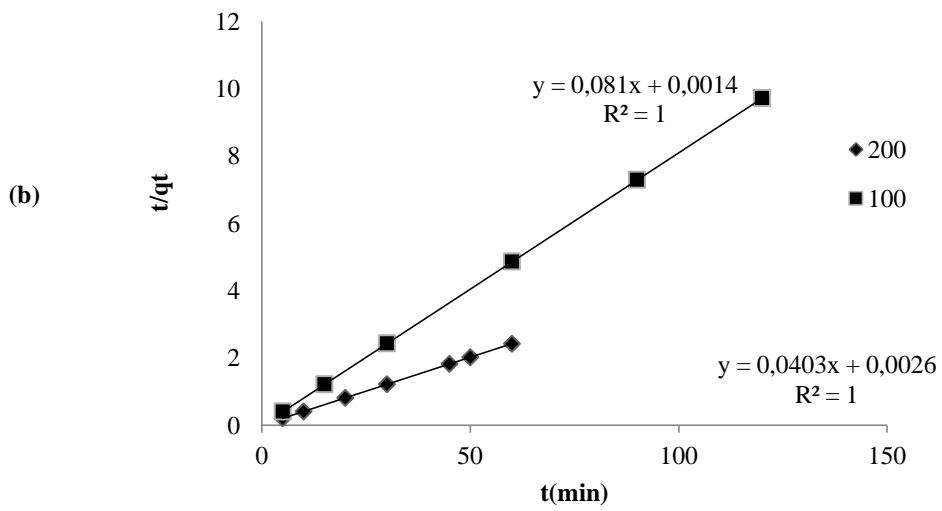
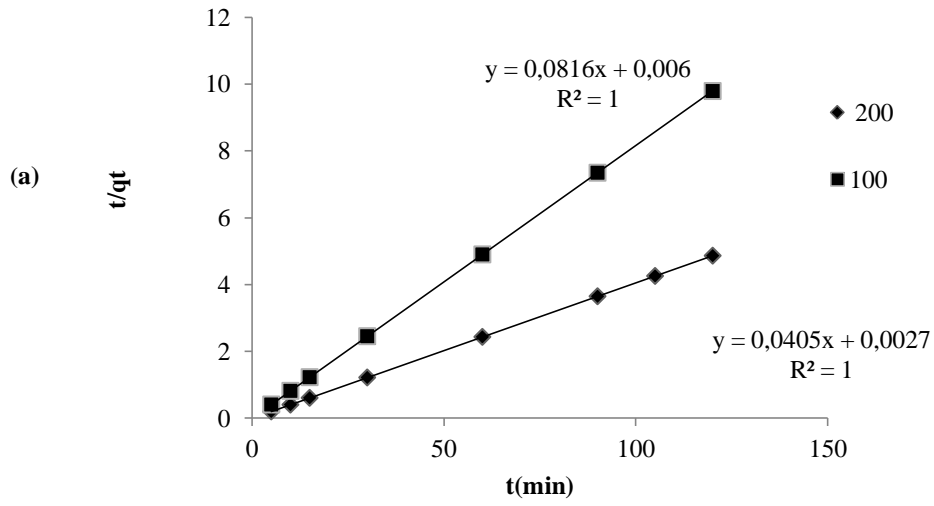


Figure 74. Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption de BM par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 100 et 200 mg L⁻¹.

Tableau 35. Modèle cinétique de pseudo- premier ordre de l'adsorption de Blue de Methylene.

	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	SSE (%)
EUCA (100 mg L⁻¹)	12,252	0,101	0,063	0,979	8,706
EUCA (200 mg L⁻¹)	24,658	0,155	0,073	0,985	17,483
CARD (100 mg L⁻¹)	12,227	0,217	0,025	0,799	8,628
CARD (200 mg L⁻¹)	24,571	0,149	0,062	0,76	17,330
PRUN (100 mg L⁻¹)	12,343	0,014	0,032	0,849	8,618
PRUN (200 mg L⁻¹)	24,812	0,175	0,087	0,567	17,384



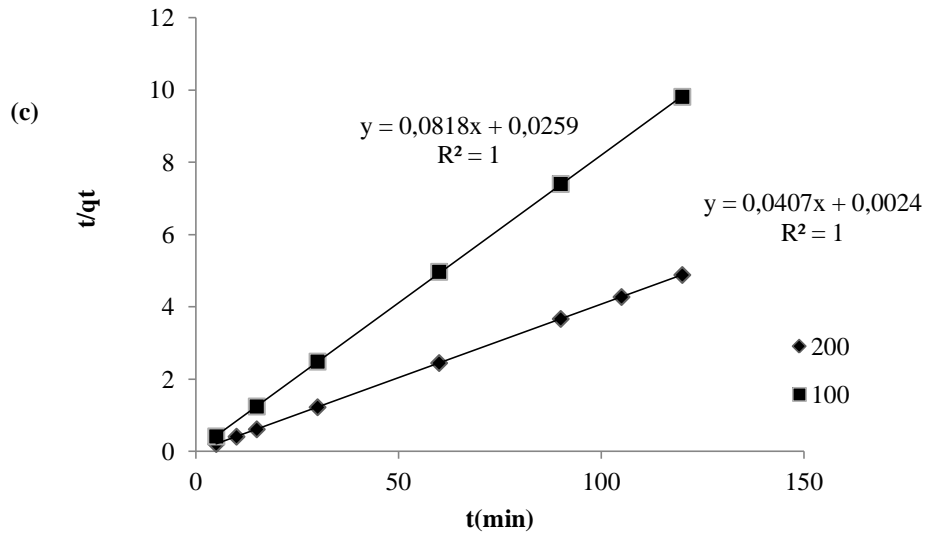


Figure 75. Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption de BM par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 100 and 200 mg L⁻¹.

Tableau 36. Modèle cinétique de Pseudo-second ordre de l'adsorption de Blue de Methylene

	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	R^2	SSE (%)
EUCA (100 mg L ⁻¹)	12,252	12,255	1,111	166,67	1	0,002
EUCA (200 mg L ⁻¹)	24,658	24,691	0,608	371,73	1	0,023
CARD (100 mg L ⁻¹)	12,227	12,225	0,259	38,610	1	0,001
CARD (200 mg L ⁻¹)	24,572	24,570	0,690	416,667	1	0,001
PRUN (100 mg L ⁻¹)	12,343	12,346	4,690	714,286	1	0,001
PRUN (200 mg L ⁻¹)	24,812	24,814	0,625	384,615	1	0,002

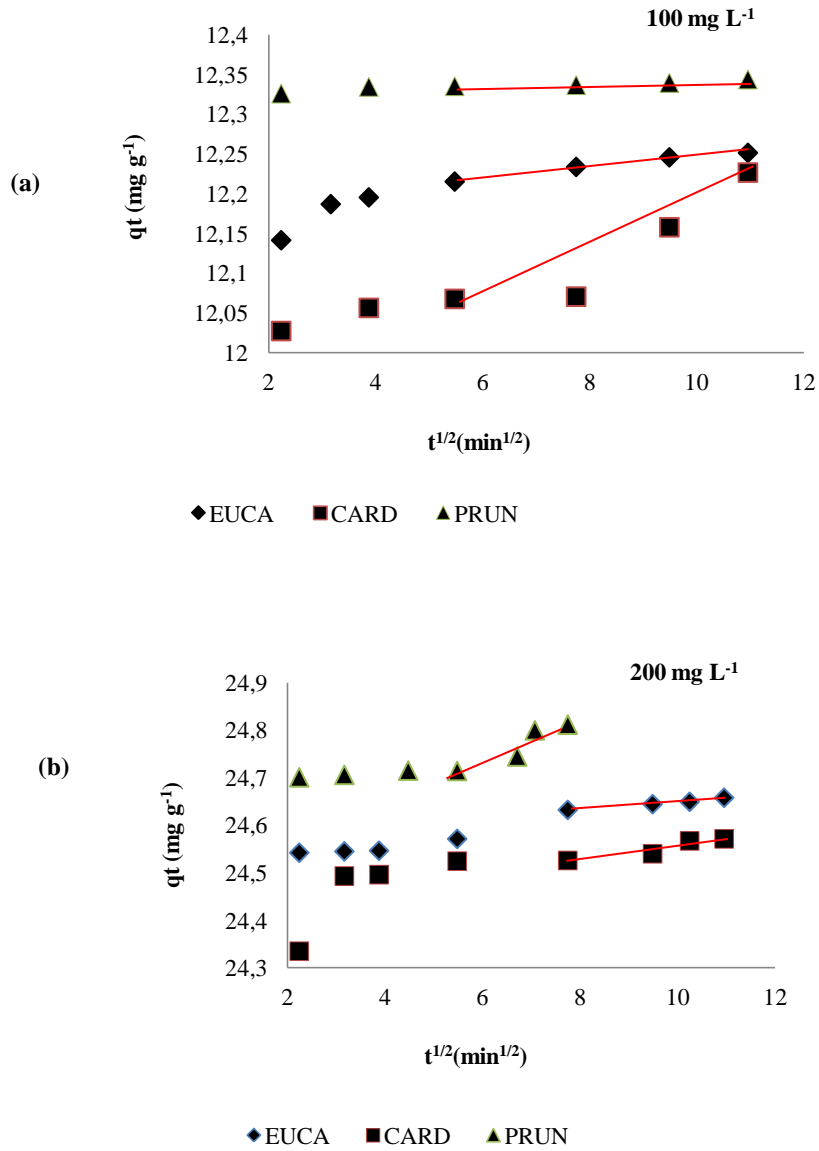


Figure 76. Etape de la diffusion Intra-particulaire de BM par les trois biosorbents EUCA (◆), CARD (■), PRUN (▲), concentration-initiales 100 (a) et 200 mg L⁻¹ (b).

Tableau 37. Constantes de la diffusion Intra-particulaire pour le Bleu de Méthylène

	K_{int} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C	R^2
EUCA (100 mg L ⁻¹)	0,007	12,18	0,98
EUCA (200 mg L ⁻¹)	0,008	24,57	0,98
CARD (100 mg L ⁻¹)	0,030	11,88	0,85
CARD (200 mg L ⁻¹)	0,015	24,41	0,91
PRUN (100 mg L ⁻¹)	0,002	12,33	0,90
PRUN (200 mg L ⁻¹)	0,005	24,69	0,89

L'étude de la cinétique de la fuchsine a été étudiée, en appliquant trois modèles.

Les graphiques des représentations linéaires du modèle de pseudo premier ordre, en traçant $(q_e - q_t)$ en fonction de t , représentés sur la Figure 77, qui ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses (k_1), et les coefficients de corrélation (Tableau 38). Les valeurs de q_e et k_1 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Le modèle de pseudo deuxième ordre appliqué sur les résultats expérimentaux, présentés sur les graphiques donnés par les relations linéaires de t/q_t en fonction de t pour l'adsorption de la fuchsine sur les trois biosorbants (EUCA, PRUN et CARD) sont représentés sur la figure 78. Le coefficient de corrélation, k et q_e ont été calculés à partir de ces graphes. Le Tableau 39, indique que la cinétique d'adsorption de la fuchsine reproduit avec un bon coefficient de corrélation du modèle de cinétique de pseudo-second-ordre pour les trois matériaux, avec une vitesse d'adsorption suit plutôt (avec une bonne corrélation) une cinétique de pseudo second-ordre.

La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur R^2 du coefficient de régression linéaire et le SSE (somme des carrés d'erreur) pour les deux modèles cinétiques de pseudo premier et deuxième ordre, reportée dans les Tableaux 38 et 39.

Le coefficient de régression est toujours inférieur ou égal à 0,95 concernant le modèle (pseudo premier ordre), ce qui indique une assez mauvaise régression. En revanche, l'application du modèle de pseudo second-ordre conduit à des coefficients de régression bien meilleurs supérieurs ou égaux à 0,99.

On peut voir que les valeurs SSE (%) sont plus faibles pour le modèle cinétique du second ordre par rapport à ceux du modèle de pseudo premier ordre, ce qui confirme la meilleure applicabilité du modèle de pseudo second ordre.

La Figure 79 montre les courbes q_t de la fuchsine adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de $t^{1/2}$ (temps) pour les trois biosorbants étudiés pour les deux concentrations (100 et 200 mg L⁻¹). Les valeurs de k_{int} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire sont mentionnées dans le Tableau 40. Selon ce modèle, la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. Lorsque les courbes $q_t = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant

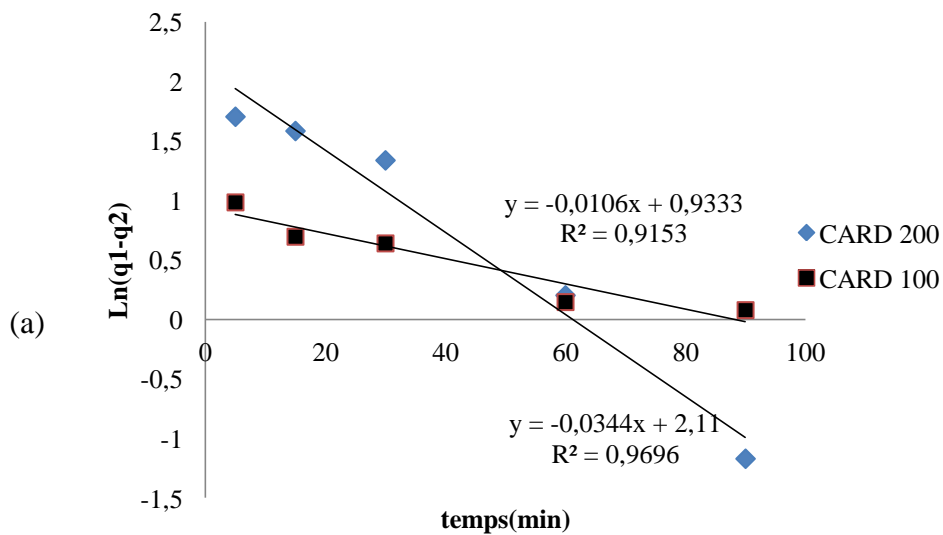
l'étape. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire [16, 189,190].

D'après les résultats présentés sur la figure 79, nous avons observé qu'il existe de deux parties distinctes qui sont légèrement différentes pour les deux biosorbants CARD et PRUN pour les deux concentrations de soluté. Au début de l'adsorption, il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit par la deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores.

Par contre le troisième matériau (EUCA) montre une seule étape plus lente pour la concentration de 100 mg L^{-1} ; le même résultat pour une concentration de 200 mg L^{-1}

D'après le tableau 40, la constante C augmente avec l'augmentation de la concentration pour les trois biosorbants EUCA, CARD et PRUN, indiquant une augmentation de l'épaisseur de la couche limite [190].

Les résultats montrent que ce modèle décrit bien la cinétique d'adsorption la fuchsine par les trois biosorbants pour les deux concentrations. La valeur de K_{int} augmente aussi légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale.



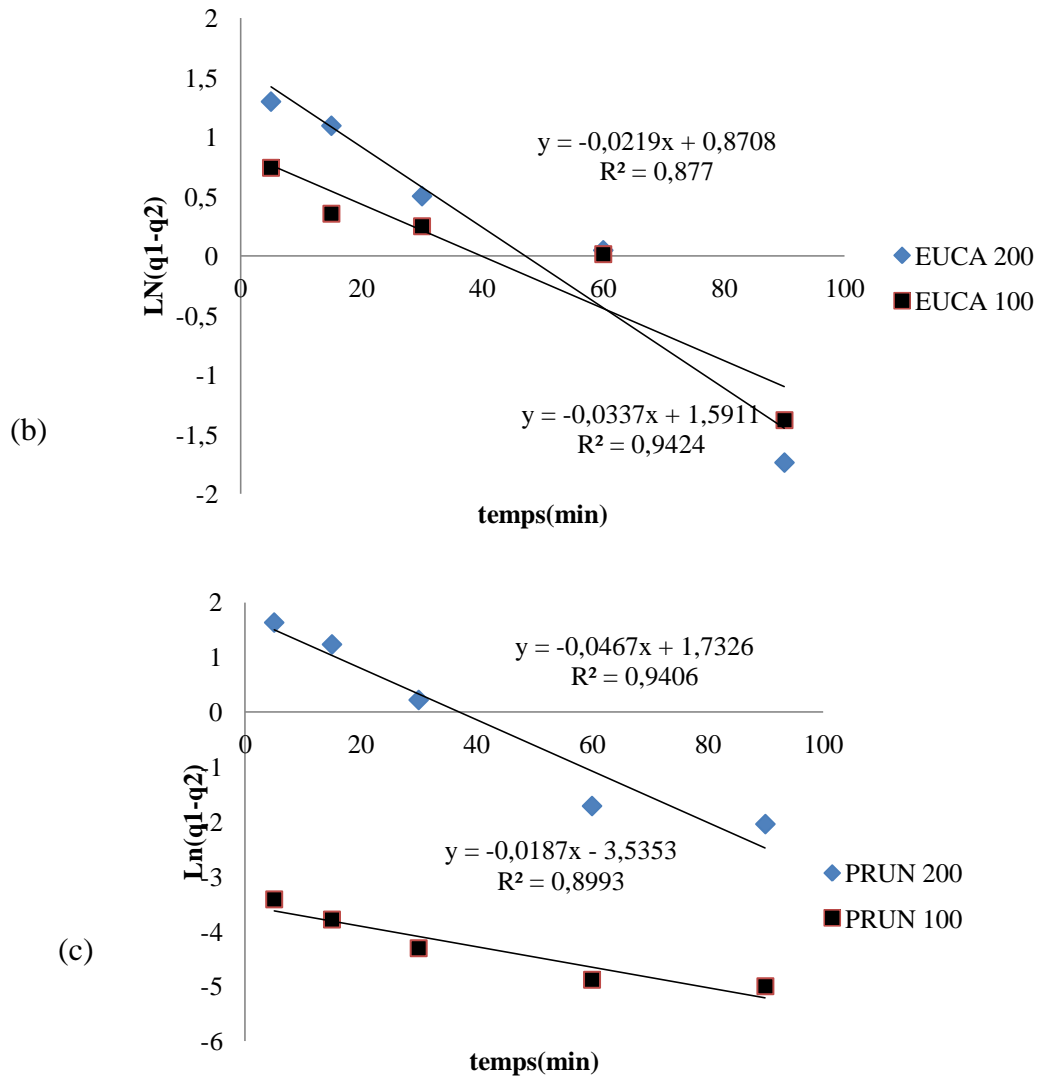


Figure 77. Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption de la fuchsine par les trois biosorbants: CARD (a), EUCA(b) et PRUN (c) –concentrations initiales de 100 and 200 mg L⁻¹.

Tableau 38. Modèle cinétique de pseudo- premier ordre de l'adsorption de Fuchsine.

	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	SSE (%)
EUCA (100 mg L ⁻¹)	8,621	0,966	2,387	0,942	5,413
EUCA (200 mg L ⁻¹)	21,608	2,218	4,909	0,877	13,711
CARD (100 mg L ⁻¹)	9,536	0,9895	2,543	0,915	6,044
CARD (200 mg L ⁻¹)	24,118	0,966	8,248	0,969	16,371
PRUN (100 mg L ⁻¹)	12,310	0,981	0,0291	0,899	8,011
PRUN (200 mg L ⁻¹)	24,514	0,955	5,655	0,941	16,659

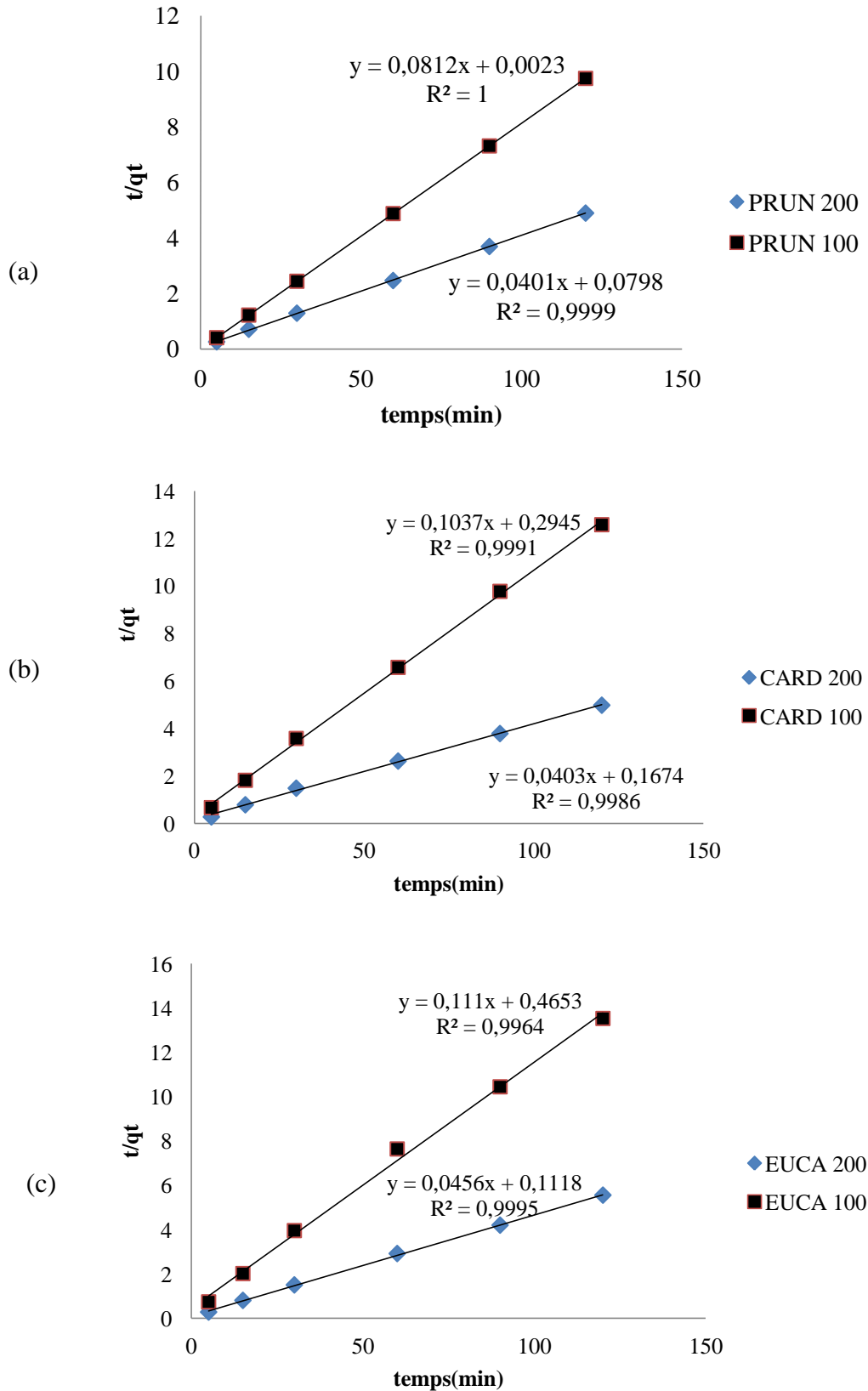
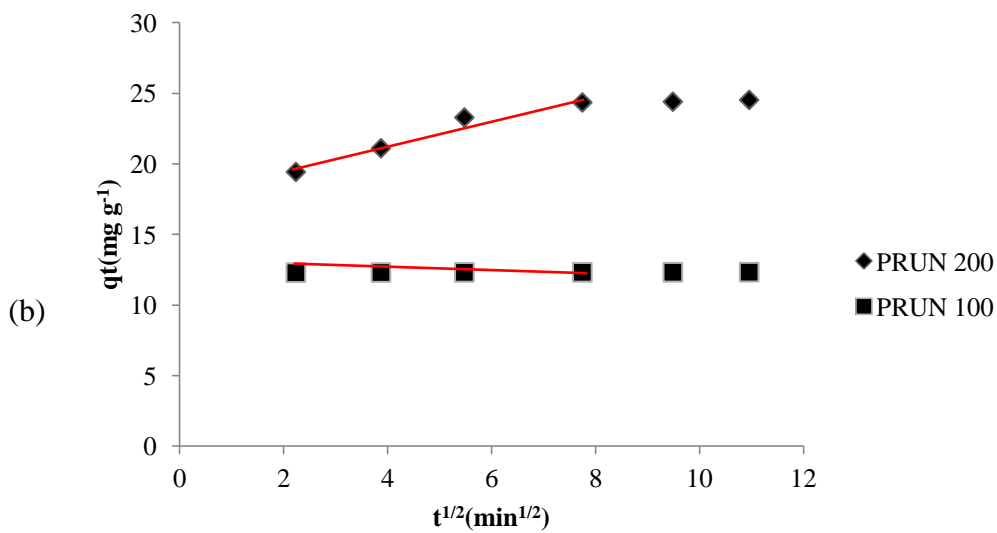
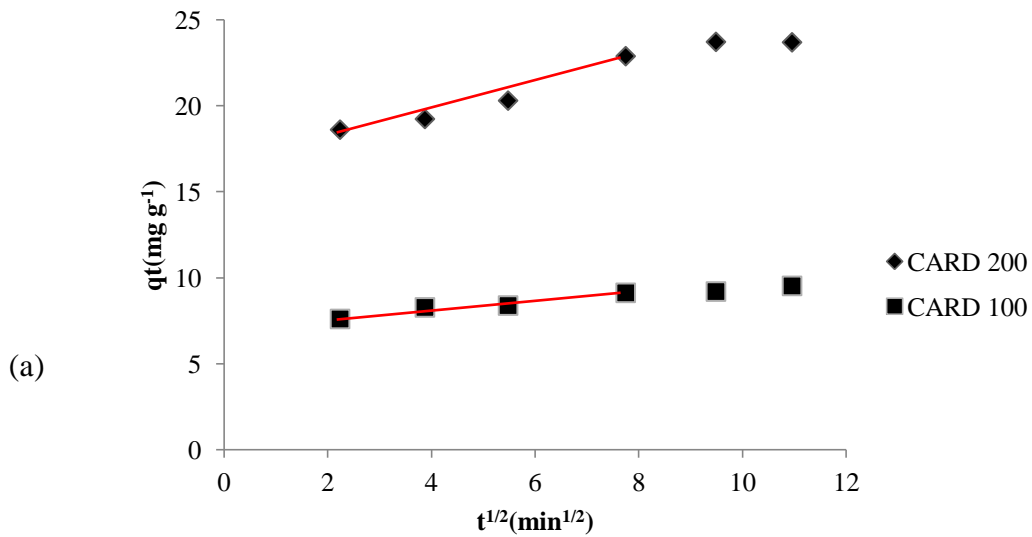


Figure 78. Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption de la fuchsine par les trois biosorbants: CARD (a), EUCA(b) et PRUN (c) –concentrations initiales de 100 and 200 mg L⁻¹.

Tableau 39. Modèle cinétique de Pseudo-second ordre de l'adsorption de la fuchsine

	q_e (exp) (mg g^{-1})	q_e (calc) (mg g^{-1})	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	R^2	SSE (%)
EUCA (100 mg L^{-1})	8,873	8,968	0,027	2,145	0,996	0,067
EUCA (200 mg L^{-1})	21,608	21,929	0,019	8,944	0,999	0,227
CARD (100 mg L^{-1})	9,536	9,643	0,365	33,933	0,998	0,075
CARD (200 mg L^{-1})	24,118	24,449	0,010	5,978	0,999	0,234
PRUN (100 mg L^{-1})	12,310	12,315	2,869	434,782	1	0,004
PRUN (200 mg L^{-1})	24,514	24,937	0,020	12,531	0,999	0,299



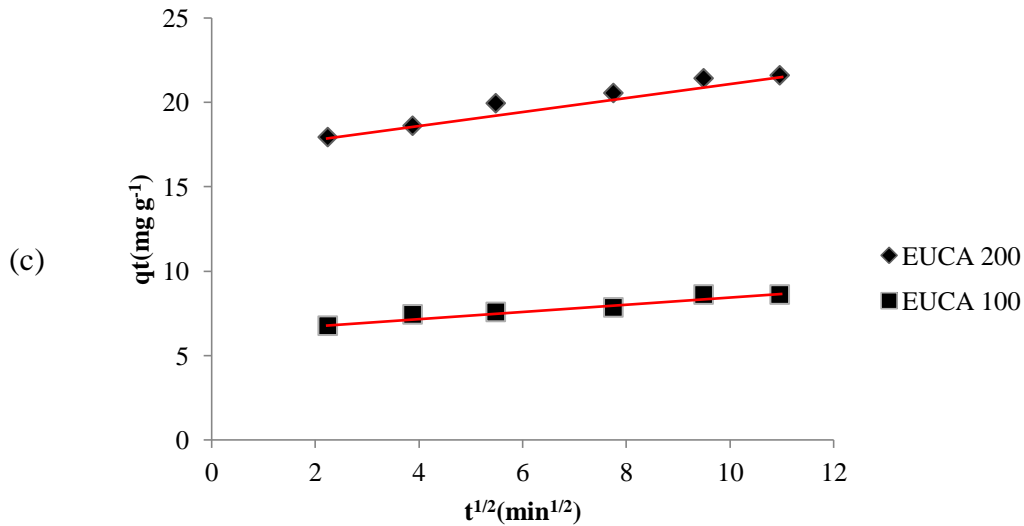


Figure 79. Etape de la diffusion Intra-particulaire de F par les trois biosorbents PRUN (a), CARD (b), EUCA (c), concentration-initiales 100 et 200 mg L⁻¹.

Tableau 40. Constantes de la diffusion Intra-particulaire pour la fuchsine

	$K_{\text{int}} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	C	R^2
EUCA (100 mg L ⁻¹)	0,207	6,443	0,942
EUCA (200 mg L ⁻¹)	0,436	17,133	0,966
CARD (100 mg L ⁻¹)	0,258	7,107	0,954
CARD (200 mg L ⁻¹)	0,781	16,491	0,947
PRUN (100 mg L ⁻¹)	0,0046	12,269	0,961
PRUN (200 mg L ⁻¹)	0,919	17,584	0,957

VI.5.2. Cinétique d'adsorption du nickel(II) et zinc(II) [191, 192].

Les résultats de cinétique d'adsorption des deux métaux étudiés (Ni²⁺ et Zn²⁺) par les trois supports sont donnés dans les tableaux 41 aux 46 et détaillés dans l'annexe C. On constate que les pourcentages d'élimination sont similaires, en effet l'adsorption est caractérisée par une fixation assez rapide (quelques minutes), pour laquelle entre 98 et 85 % du Ni²⁺ de Zn²⁺ a été adsorbé par les matériaux préparés, avant que l'équilibre ne soit atteint à un maximum de 120 min.

En appliquant le modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption du zinc, on trouve des coefficients de corrélation (R^2) très petits pour la concentration de 100 mg L⁻¹ allant de 0,74 à 0,86 et les quantités de zinc fixées par gramme de biosorbant à l'équilibre ne correspondent pas à celle trouvées expérimentalement par ailleurs la concentration 20 mg L⁻¹

a enregistré des valeurs des coefficients de corrélation (R^2) allant de 0,95 au 0,98. Donc, l'adsorption du zinc par les trois supports n'est pas une réaction du pseudo premier ordre. Par contre, les coefficients de corrélation (R^2) du pseudo second ordre sont élevés et est proche de l'unité (0,99) pour tous les systèmes étudiés et les quantités adsorbées sont presque égales à celle trouvées à l'équilibre. On peut dire que ces trois systèmes suivent le modèle du pseudo second ordre, avec des constantes de vitesse qui sont plus grande pour les biosorbants testés, indiquant une adsorption plus rapide.

Les deux modèles cinétiques ont ensuite été testés à l'aide de SSE (somme des carrés d'erreur) calculé en utilisant l'équation (30). Les valeurs de SSE (%) pour les modèles cinétiques pseudo-premiers et deuxièmes ordres sont données dans les tableaux 41,42 et 44,45 respectivement. On peut voir que les valeurs SSE (%) sont plus faibles pour le modèle cinétique du second ordre par rapport à ceux du modèle de pseudo premier ordre, ce qui confirme la meilleure applicabilité du modèle de pseudo second ordre pour les deux métaux lourds.

Les graphes de la figure 82 peuvent présenter une multi linéarité, indiquant que deux étapes se déroulent concernant les trois biosorbants. La première partie (étape 1) attribué à la diffusion de l'adsorbat à travers la solution à la surface extérieure de l'adsorbant. La seconde partie (étape 2) décrit la graduelle étape d'adsorption, où la diffusion est le taux intraparticulaire est limité. Cette partie linéaire (étape 2) présente un plateau qui est attribué à l'équilibre final concernant les trois échantillons EUCA, CARD et PRUN, indiquant une augmentation de l'épaisseur de la couche limite [193].

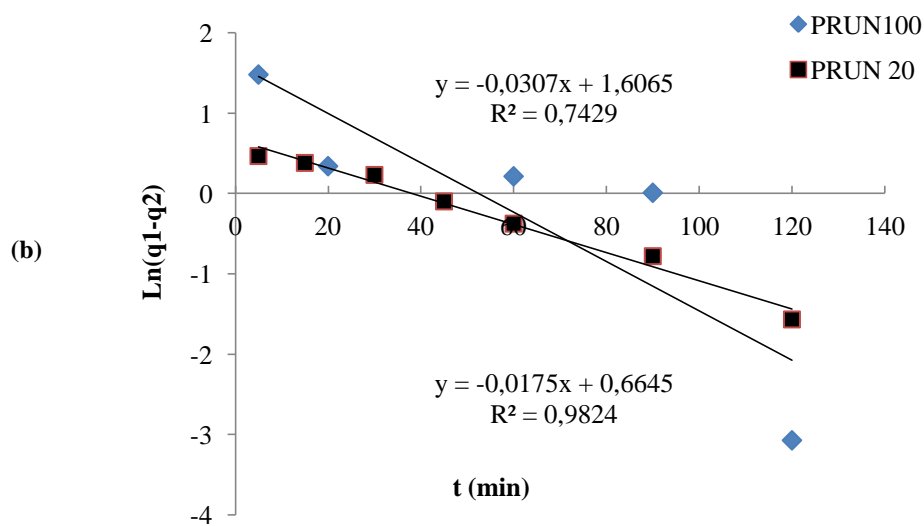
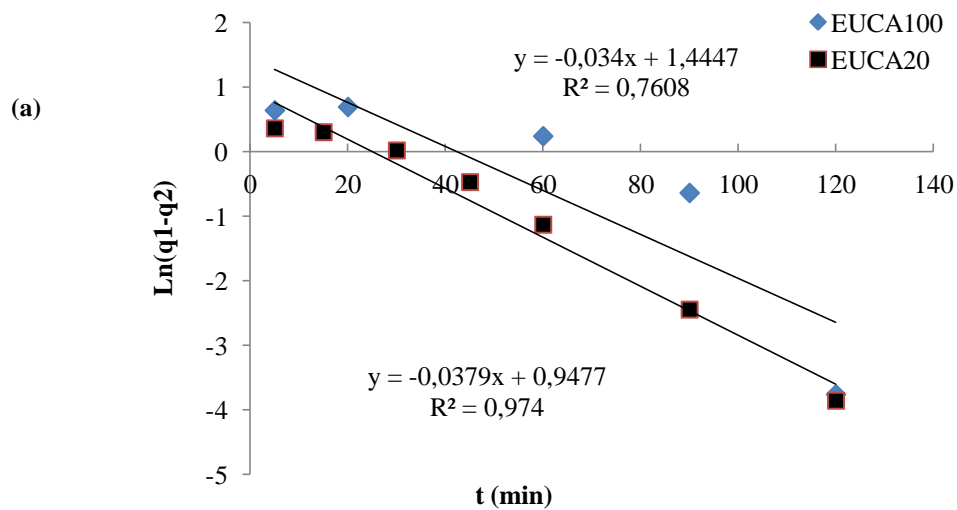
Les résultats montrent que ce modèle décrit légèrement la cinétique d'adsorption du zinc par les trois biosorbants pour les deux concentrations. La valeur de K_{int} augmente aussi légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale.

A partir de la régression linéaire des tests effectués sur la biosorption du nickel (figures 83 et 84), on peut remarquer que graphiquement les données expérimentales se rapprochent des données empiriques du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre mieux que celles du modèle cinétique du pseudo premier ordre (tableau 44 et 45). Cela apparait sur les valeurs de différents facteurs de corrélation (les facteurs de corrélation du modèle du premier pseudo ordre ne donne pas de valeurs raisonnables). On trouve des coefficients de corrélation (R^2) très petits pour la concentration de 20 et 50mg L⁻¹ allant de 0,83 à 0,94. Les

quantités de nickel fixées par gramme de bisorbant à l'équilibre ne correspondent pas à celle trouvées expérimentalement.

La valeur expérimentale de la capacité de rétention à l'équilibre q_e est presque égale à celle calculée du modèle du pseudo deuxième ordre. Donc on peut conclure que la cinétique d'adsorption du nickel est conforme à une cinétique du pseudo deuxième ordre.

Pour le modèle de la diffusion intra particulaire (figure 85), nous avons calculé les paramètres K_{int} et C . d'après les tableaux 43 et 46, on remarque pour la majorité des systèmes que la valeur de C augmente, cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite [190].



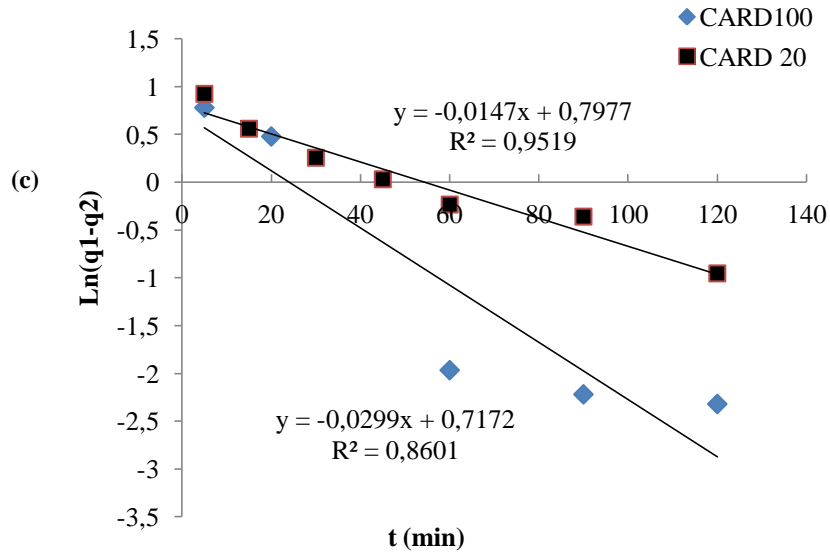
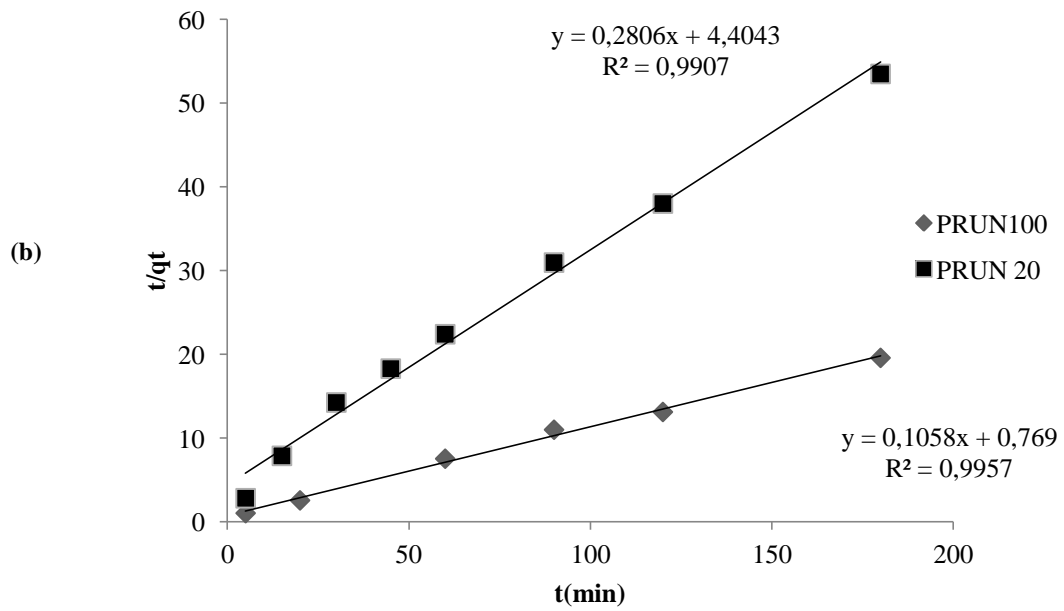
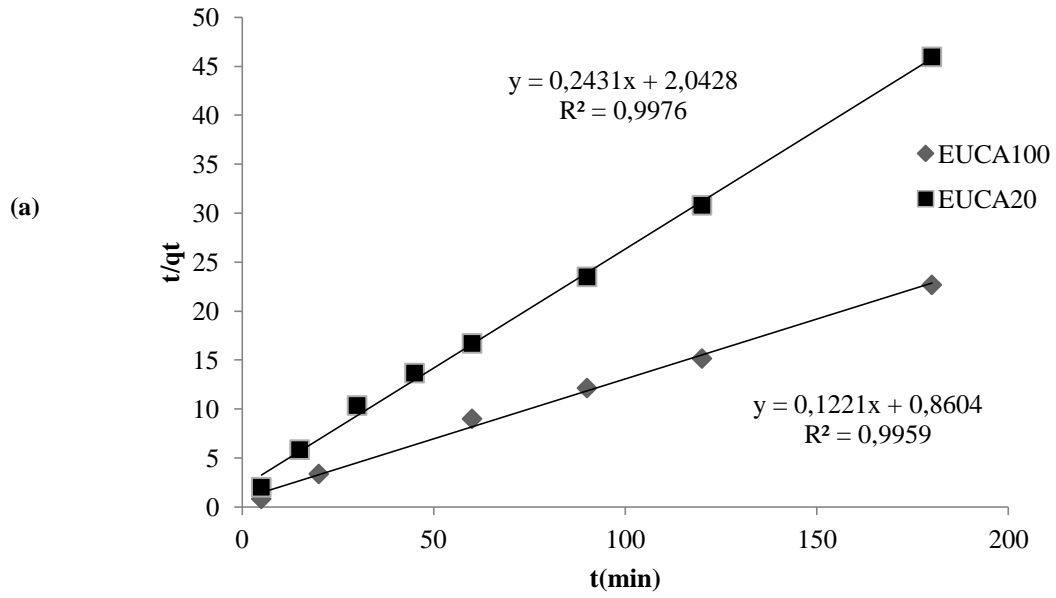


Figure 80. Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption de Zn(II) par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 100 et 20 mg L⁻¹.

Tableau 41. Modèle cinétique de Pseudo- premier ordre de l'adsorption de Zn(II)

	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	SSE (%)
EUCA (20 mg L⁻¹)	3,917	2,579	0,0877	0,974	0,945
EUCA (100 mg L⁻¹)	7,95	4,240	0,078	0,761	2,623
CARD (20 mg L⁻¹)	3,625	2,220	0,034	0,952	0,993
CARD (100 mg L⁻¹)	10,64	2,048	0,068	0,860	6,075
PRUN (20 mg L⁻¹)	3,365	1,943	0,040	0,982	1,005
PRUN (100 mg L⁻¹)	9,187	4,985	0,0701	0,743	2,971



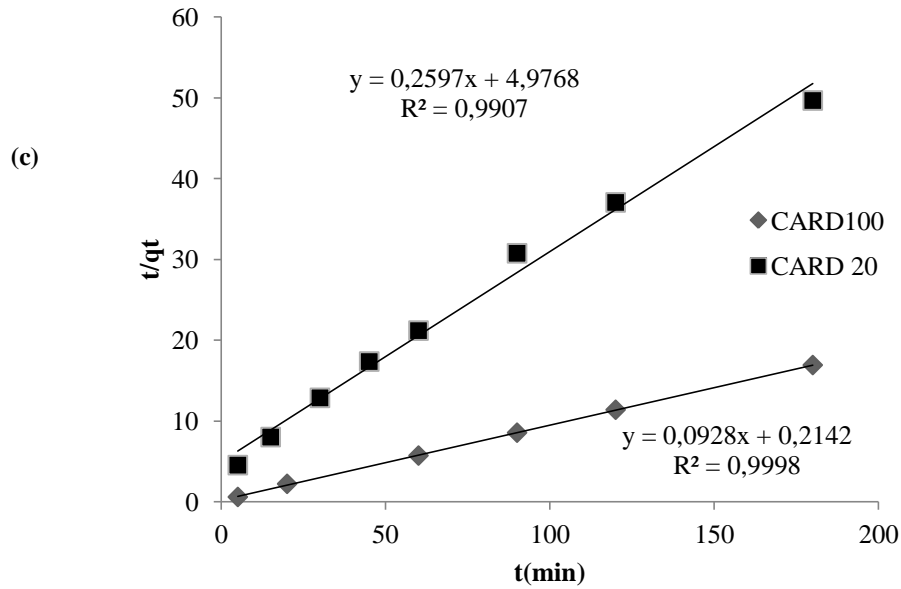


Figure 81. Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption de Zn(II) par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 100 and 200 mg L⁻¹.

Tableau 42. Modèle cinétique de Pseudo-deuxième ordre de l'adsorption de Zn(II)

	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	R^2	SSE (%)
EUCA (20 mg L⁻¹)	3,917	4,113	0,002	0,037	0,997	0,139
EUCA (100 mg L⁻¹)	7,95	8,190	0,018	1,162	0,996	0,169
CARD (20 mg L⁻¹)	3,625	3,851	0,005	0,064	0,991	0,159
CARD (100 mg L⁻¹)	10,64	10,776	0,041	4,668	0,999	0,096
PRUN (20 mg L⁻¹)	3,365	3,564	0,004	0,041	0,991	0,141
PRUN (100 mg L⁻¹)	9,187	9,452	0,015	1,30	0,996	0,187

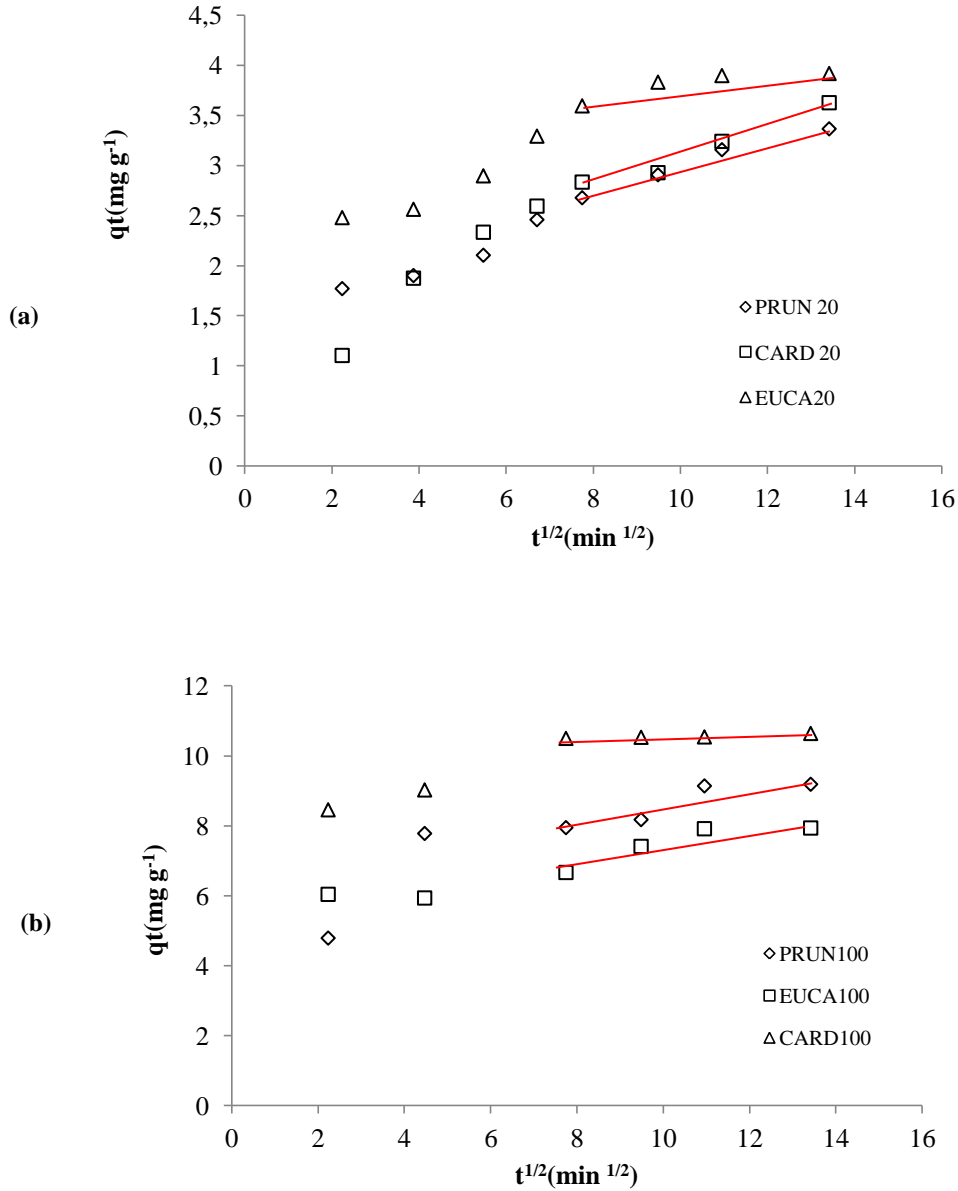
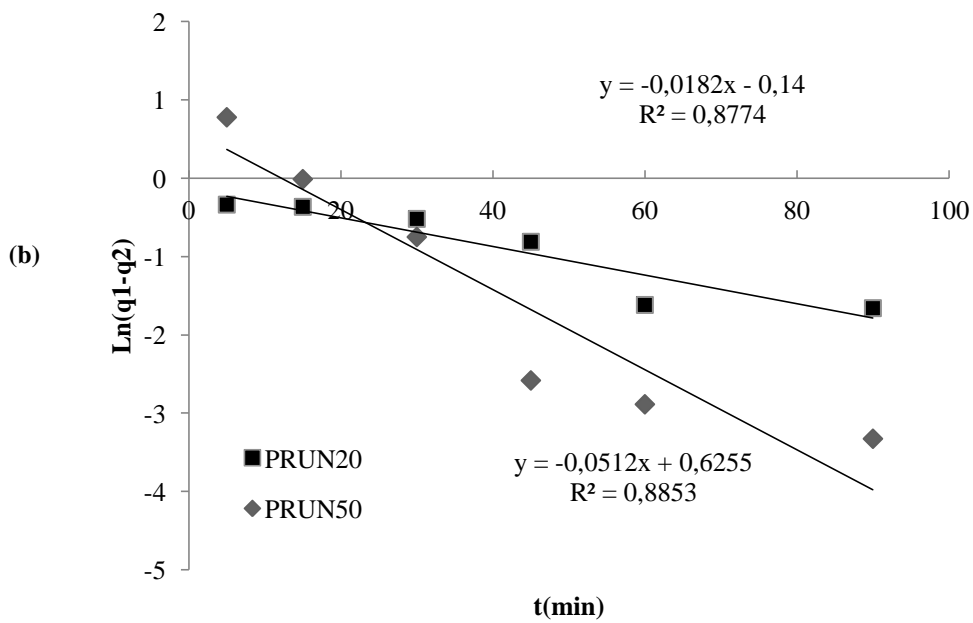
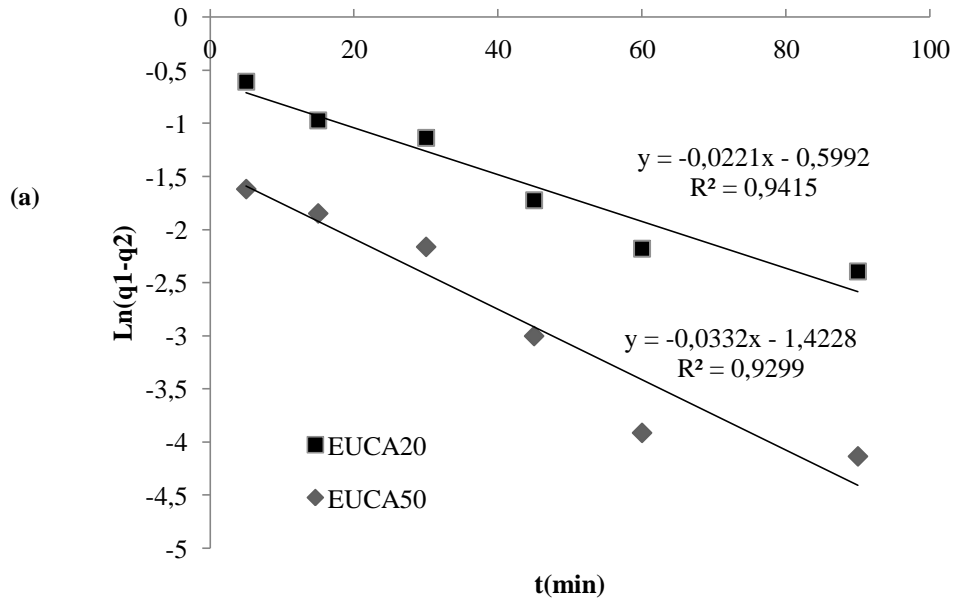


Figure 82. La diffusion Intra-particulaire de Zn(II) par les trois biosorbants, concentrations initiales 20 (a), 100 mg L⁻¹ (b).

Tableau 43. Constantes de la diffusion Intra-particulaire du Zn(II)

	K_{int} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C	R^2
EUCA (20 mg L ⁻¹)	0,237	1,655	0,979
EUCA (100 mg L ⁻¹)	0,174	6,440	0,906
CARD (20 mg L ⁻¹)	0,146	1,636	0,963
CARD (100 mg L ⁻¹)	0,024	10,302	0,835
PRUN (20 mg L ⁻¹)	0,123	1,745	0,979
PRUN (100 mg L ⁻¹)	0,242	6,093	0,818



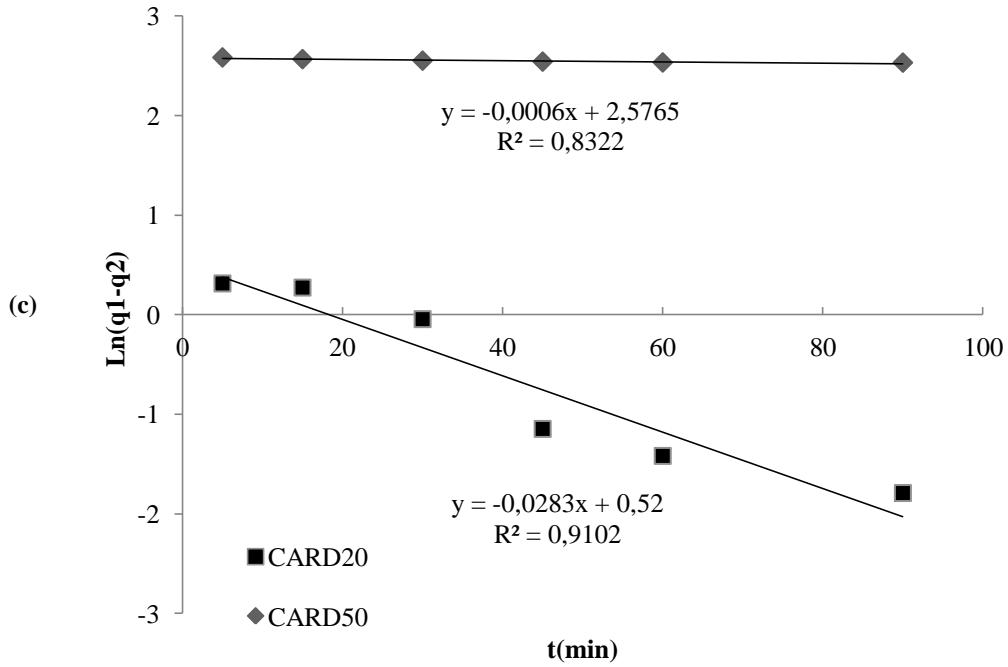
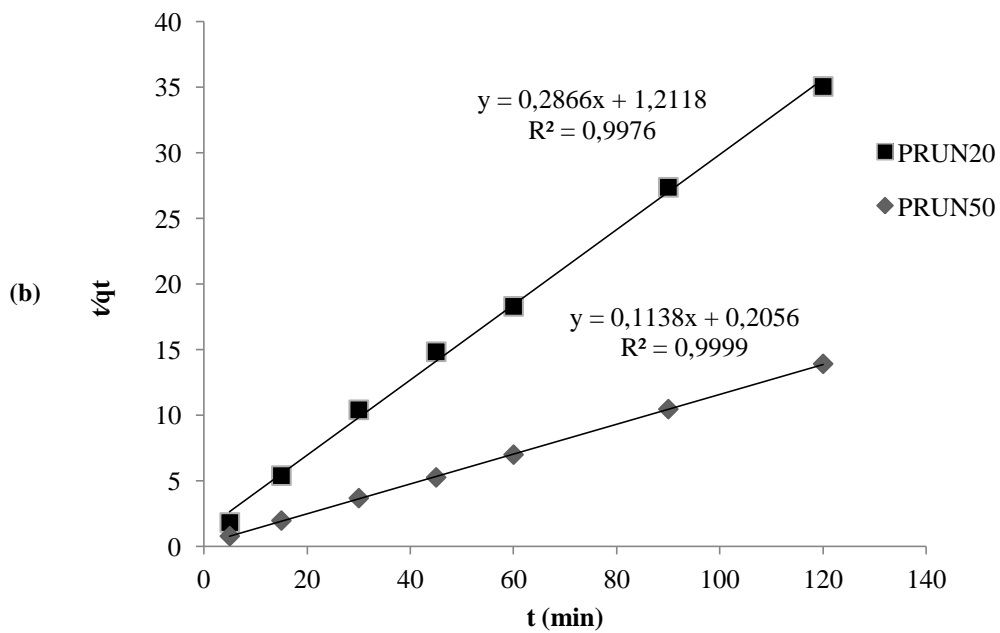
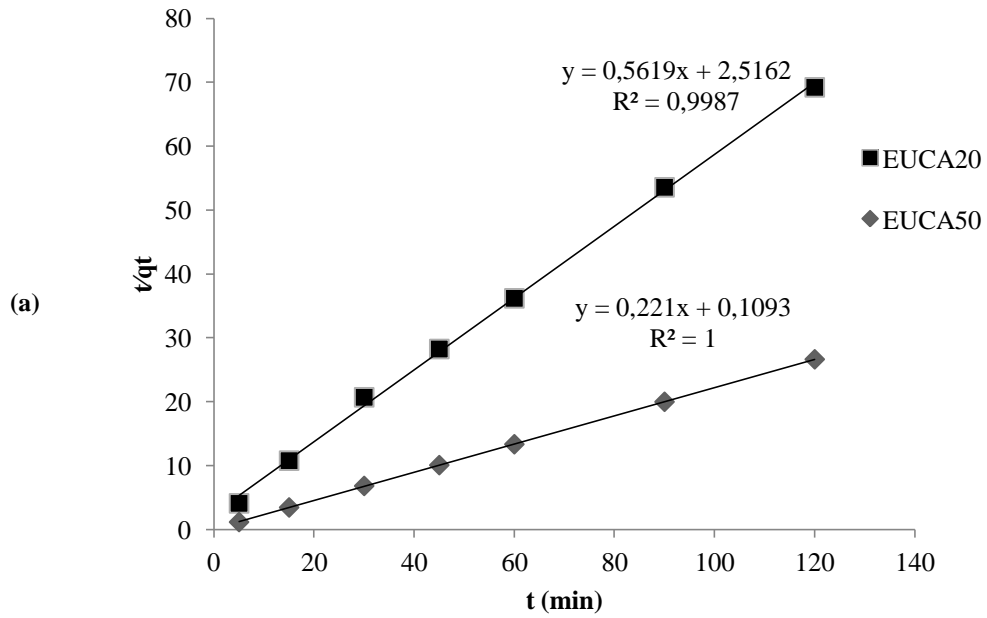


Figure 83. Modèle cinétique Pseudo-premier ordre de la biosorption de Ni(II) par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 20 et 50 mg L⁻¹.

Tableau 44. Modèle cinétique de Pseudo- premier ordre de l'adsorption de Ni(II)

	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	SSE (%)
EUCA (20 mg L ⁻¹)	1,772	0,549	0,051	0,941	0,865
EUCA (50 mg L ⁻¹)	4,52	0,241	0,076	0,929	3,025
CARD (20 mg L ⁻¹)	4,139	1,682	0,065	0,910	1,737
CARD (50 mg L ⁻¹)	10,222	13,151	0,065	0,832	2,071
PRUN (20 mg L ⁻¹)	3,48	0,869	0,042	0,877	1,846
PRUN (50 mg L ⁻¹)	8,647	1,869	0,118	0,885	4,792



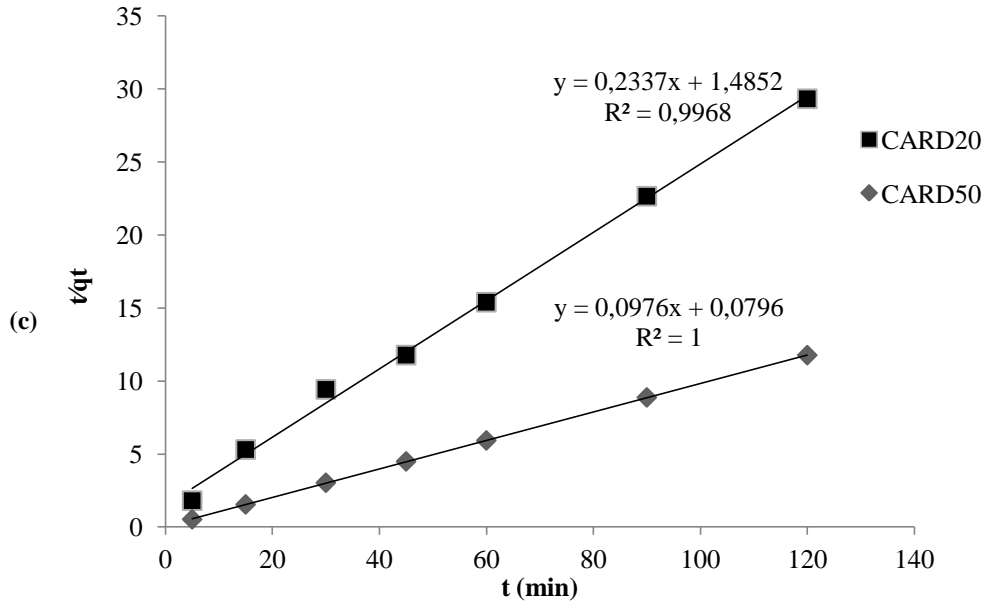


Figure 84. Modèle cinétique Pseudo-deuxième ordre de la biosorption de Ni(II) par les trois biosorbants: (a) EUCA, (b) PRUN et (c) CARD –concentrations initiales de 20 and 50 mg L⁻¹.

Tableau 45. Modèle cinétique de Pseudo-deuxième ordre de l'adsorption de Ni(II)

	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	R^2	SSE (%)
EUCA (20 mg L⁻¹)	1,772	1,7796761	0,126	0,397	0,998	0,005
EUCA (50 mg L⁻¹)	4,52	4,523	0,448	9,149	1	0,002
CARD (20 mg L⁻¹)	4,139	4,279	0,039	0,673	0,997	0,098
CARD (50 mg L⁻¹)	10,222	10,249	0,120	12,563	1	0,017
PRUN (20 mg L⁻¹)	3,48	3,489	0,068	0,825	0,997	0,006
PRUN (50 mg L⁻¹)	8,647	8,787	0,065	4,864	0,999	0,099

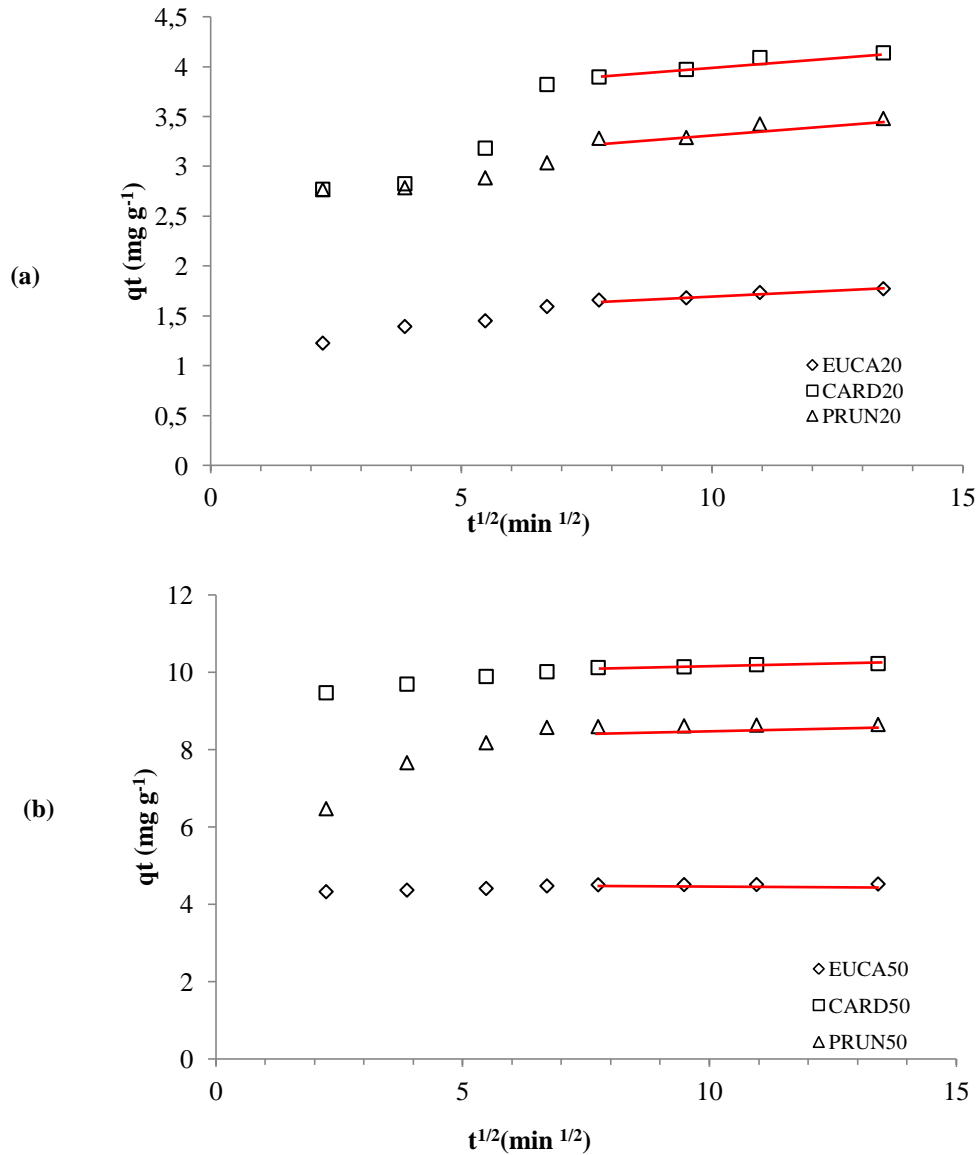


Figure 85. La diffusion Intra-particulaire de Ni(II) par les trois biosorbants, concentrations initiales 20 (a)-100 mg L⁻¹(b).

Tableau 46. Constantes de la diffusion Intra-particulaire du Ni(II)

	K_{int} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C	R^2
EUCA (20 mg L ⁻¹)	0,021	1,493	0,965
EUCA (50 mg L ⁻¹)	0,003	4,471	0,917
CARD (20 mg L ⁻¹)	0,044	3,562	0,935
CARD (50 mg L ⁻¹)	0,019	9,967	0,942
PRUN (20 mg L ⁻¹)	0,038	2,966	0,885
PRUN (50 mg L ⁻¹)	0,009	8,517	0,974

VI.5. Etude Thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques sont importants pour une meilleure compréhension de l'effet de la température sur l'adsorption.

Dans l'adsorption, les réactions physico-chimiques, donne 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 [194,195]:

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption, tels que ΔG et ΔS peut également être obtenu à partir des relations suivantes:

$$\Delta G = -RT \ln Kd \quad (7)$$

$$\ln Kd = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

Où Kd est la constante d'équilibre, T , est la température absolue (K), ΔH° , est l'enthalpie (kJ/mol) et R est la constante universelle des gaz (8,314 J / K mol). La constante d'équilibre, K , peut être définie comme:

$$Kd = \frac{C_{eqs}}{C_{EQ}} \quad (9)$$

Où C_{eqs} (mg/L) et C_{EQ} (mg/L) représentent respectivement la concentration de l'adsorbant qui est initialement ajusté et resté en solution à équilibre. Les valeurs de ΔH pour les systèmes étudiées ainsi que pour les polluants ont été calculée à partir de la pente de la régression linéaire de $\ln K$ en fonction de $1/T$ (figures 86-89).

Les paramètres estimés thermodynamiques tels que ΔH , ΔS et ΔG à chaque température pour les différents systèmes sont résumées dans les tableaux 47-50 (Annexe C).

VI.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, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution, et d'autre part, elle fournit de l'énergie pour les particules ioniques qui leurs permet à leur tour de surpasser les forces de répulsion avec les supports jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle la température devient inefficace (état de saturation). Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption [196].

a. Bleu de Méthylène

Les valeurs négatives de ΔH° indiquent que l'adsorption est physique impliquant les faibles forces d'attraction et que la réaction est exothermique. Cela signifie que le processus d'adsorption est énergétiquement stable. Les faibles valeurs négatives de ΔH° implique l'existence des liaisons faibles entre les molécules de BM et la surface des trois biosorbants [197].

Les valeurs négatives de ΔS° montrent un faible désordre à l'interface solide/solution durant tout le processus de l'adsorption entre le bleu de Méthylène et les biosorbants utilisés. Les valeurs négatives de ΔG° indique que le processus est spontanée et qu'il existe une grande affinité entre le bleu de Méthylène et les biosorbants.les même observations sont reportés pour l'adsorption de BM par autres chercheurs [187, 188].

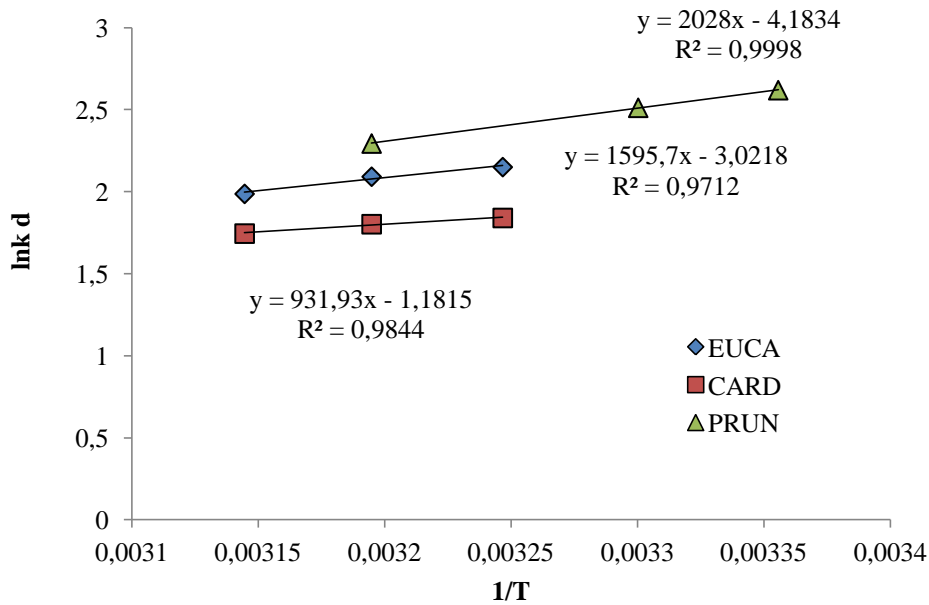


Figure 86. Effet de la température sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par les trois biosorbants.

Tableau 47. Calcul de quelques paramètres thermodynamique à partir de l'isotherme de Langmuir pour le Bleu de Methylene

Adsorbant	ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
	Température (K)					
	298	308	313	318		
EUCA	/	-5,51	-5,44	-5,26	-13,26	-0,025
CARD	/	-4,71	-4,69	-4,61	-7,76	-0,01
PRUN	-6,5	-6,33	-5,97	/	-16,86	-0,034

b. Fuchsine

L'étude de l'influence de la température, nous a permis de tracer les courbes présentées ci-dessous (figure 87). Une nette amélioration de la capacité d'adsorption à l'équilibre est enregistrée au fur et à mesure que la température augmente. En effet, en augmentant la température de la réaction de 25°C à 40°C, la quantité de la fuchsine adsorbée à l'équilibre augmente pour le biosorbant PRUN, par contre elle diminue pour les deux autres échantillons CARD et EUCA.

L'influence de la température sur l'adsorption de la fuchsine a présentée deux phénomènes différents sur les trois supports étudiés :

Un système biosorbant-Fuchsine exothermique ($\Delta H^{\circ} < 0$) pour l'échantillon PRUN et un système endothermique ($\Delta H^{\circ} > 0$) pour les deux autres supports EUCA et CARD avec des valeurs de ΔH° positives.

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques indique que le processus d'adsorption du colorant sur les trois adsorbants, se fait avec spontanéité et faisabilité (réactions spontanées et favorables $\Delta G^{\circ} < 0$).

La variation d'entropie (ΔS°) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas, on remarque que les valeurs de l'entropie d'activation sont faibles, ce qui signifie que les cations du colorant à l'interface solide-liquide sont moins organisés que ceux de la phase liquide.

Il apparaît que l'adsorption de la fuchsine sur les deux supports adsorbants (CARD et EUCA), sont à la limite de nature physique avec des valeurs de ΔH° entre 20,7 et 26 kJ/mol. Tandis que pour le support PRUN, nous sommes en présence aussi d'une physisorption mais avec une valeur négative (-20,1 kJ/mol).

Les valeurs positives de ΔS° pour les deux systèmes CARD et EUCA reflète l'affinité des deux biosorbants vis-à-vis à la fuchsine [198, 199] et aussi suggère que le degré de liberté augmente à l'interface solide-solution. Les valeurs de ΔS° vaux entre 0,095 et 0,1 kJ/mol K pour les deux systèmes étudiés. Les mêmes résultats ont été obtenus par Yu-Long sur une montmorillonite [200], indiquant que l'adsorption se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et favorable.

La valeur négative de ΔS° pour le support PRUN reflète une faible affinité du matériau adsorbant vers le colorant cationique (fuchsine).

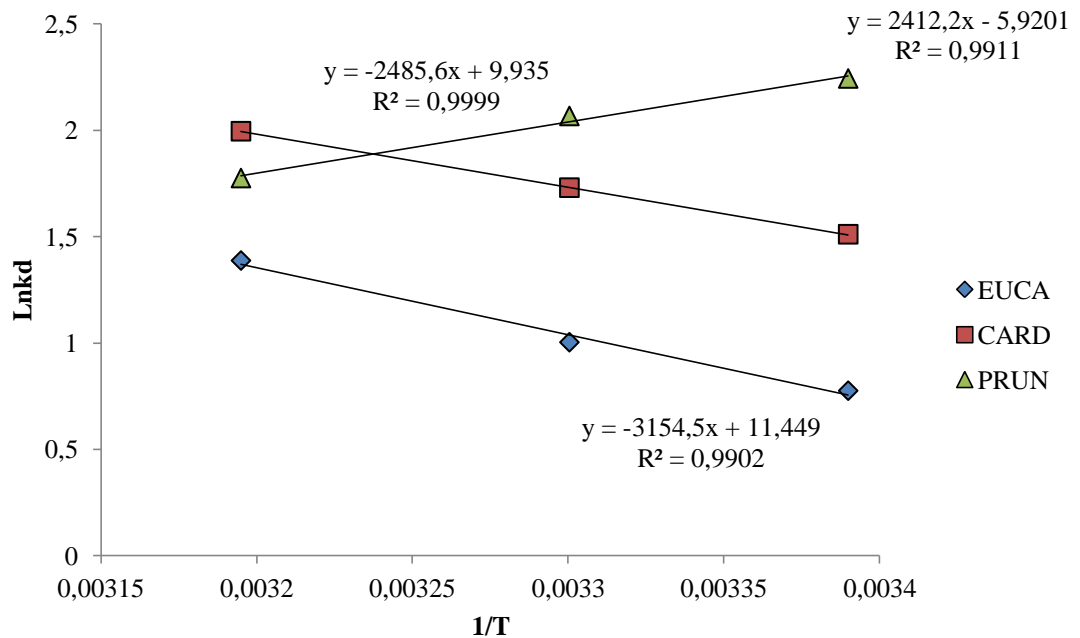


Figure 87. Effet de la température sur l'adsorption de la fuchsine par les trois biosorbants.

Tableau 48. Calcul de quelques paramètres thermodynamiques à partir de l'isotherme de Langmuir pour la fuchsine

Adsorbant	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
	Température (K)				
	295	303	313		
EUCA	-1,900	-2,526	-3,609	26	0,095
CARD	-3,704	-4,357	-5,191	20,7	0,1
PRUN	-5,501	-5,206	-4,618	-20,1	-0,049

VI.5.2. Substances inorganiques

L'effet de la température sur l'adsorption du zinc et nickel est représenté sur les figures 88 et 89 successivement. La température est inversement proportionnelle au % d'élimination; quand la température augmente, le pourcentage de fixation des deux métaux lourds diminue légèrement. La variation de l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) d'adsorption ont été calculées à partir de l'équation de van't Hoff [194, 195].

On voit dans les tableaux 49 et 50 que les valeurs ΔH° étaient très faibles pour les deux métaux nickel (CARD -17,548, PRUN -36,376, EUCA -13,493kJ / mol); et zinc (CARD-12,678, PRUN -16,310, EUCA -20,261kJ / mol). Les valeurs négatives de la variation d'enthalpie conformes à la nature exothermique du processus d'adsorption ; par contre d'autres chercheurs ont révélé que la biosorption d'ions nickel (II) étaient réalisables, spontanée et endothermique à des plages de température de 293-313 K [201].

Les faibles valeurs ΔH° trouvées pour la biosorption des deux métaux implique l'existence des liaisons faibles entre les molécules du métal et la surface des trois biosorbants [198, 199]. Les valeurs négatives de ΔS° reflète une faible affinité du matériau adsorbant vers les deux polluants (zinc et nickel). Les valeurs de ΔS° varient entre -0,035 kJ/mol K et -0,114 kJ/mol K pour les deux métaux étudiés.

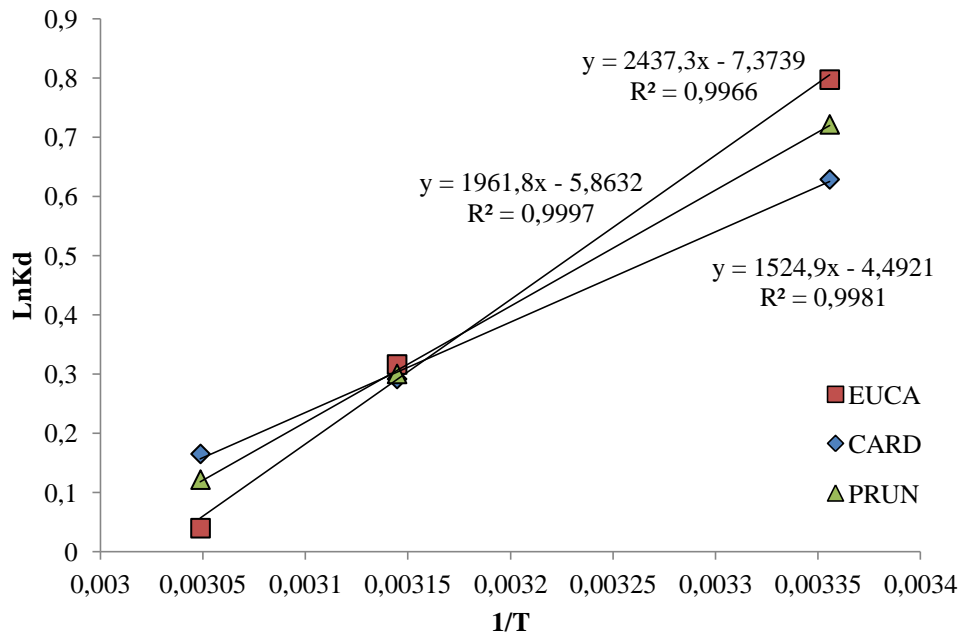


Figure 88. Effet de la température sur l'adsorption du zinc par les trois biosorbants.

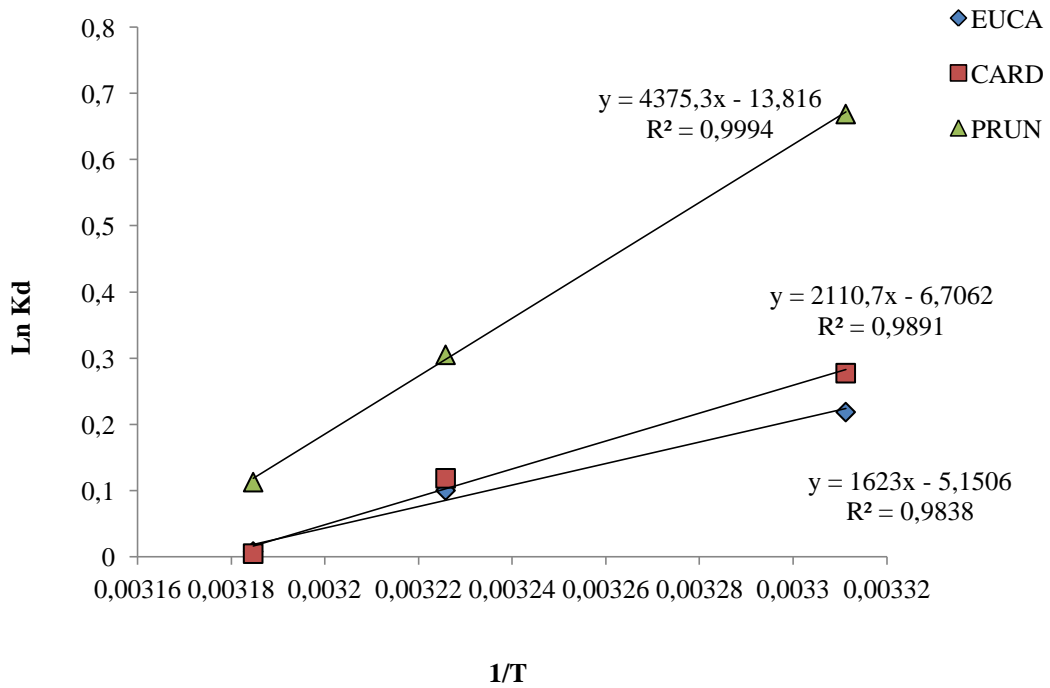


Figure 89. Effet de la température sur l'adsorption du nickel par les trois biosorbants.

Tableau 49. Calcul de quelques paramètres thermodynamique à partir de l'isotherme de Langmuir pour le Zinc.

Adsorbants	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
	Température K				
	298	318	328		
CARD	-1,557	-0,770	-0,449	-12,678	-0,035
EUCA	-1,974	-0,835	-0,107	-20,261	-0,061
PRUN	-1,787	-0,793	-0,331	-16,310	-0,048

Tableau 50. Calcul de quelques paramètres thermodynamique à partir de l'isotherme de Langmuir pour le Nickel

Adsorbants	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
	Température (K)				
	302	310	314		
CARD	-3,314	-2,902	-2,623	-17,548	-0,055
EUCA	-0,549	-0,258	-0,021	-13,493	-0,042
PRUN	-0,168	-0,787	-0,294	-36,376	-0,114

En général, les sorptions de nature physique ou chimiques peuvent être classées suivant l'ampleur de la variation d'enthalpie. La chimisorption est de 40 à 120 kJ/mol. Elle est plus importante que celle due à la physisorption qui est inférieure à 40 kJ/mol [202, 203, 204].

Conclusion Générale

Conclusion générale

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, concrètement à partir des déchets végétaux. Ainsi, la recherche de sorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux, constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Les résultats de ces études et bien d'autres encore ont montré que les biosorbants pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

L'objectif fixé par les travaux réalisés est de tester la capacité et l'efficacité des biosorbants (PRUN, CARD et EUCA), très disponible sur le territoire national, en vue de la dépollution des eaux usées chargées en polluants organique et inorganique.

Dans le but de mieux connaître ces supports et de bien cerner ses morphologies, la première partie du travail expérimental a été consacré à la préparation et la caractérisation des biosorbants. En effet, nous avons considéré : la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET, l'examen au microscope électronique à balayage (MEB), l'infrarouge (IRTF), la détermination des groupements fonctionnels par la méthode de Boehm, l'analyse par thermogravimétrie ainsi que la détermination du pH_{zpc} . Les résultats obtenus montrent une structure hétérogène indiquant que les particules sont principalement disposées en couches, ils possèdent un aspect coton, ce qui confirme les faibles valeurs de l'air spécifique

La méthode de Boehm pour caractériser la charge à la surface des biosorbants a révélé que la surface des PRUN contient beaucoup de groupements acides carboxyliques avec une concentration maximale de 1,66 meq/g, en comparaison avec le CARD et EUCA qui contiennent 0,83 meq/g respectivement, suivies des lactones avec une concentration maximale de 1 meq/g pour le PRUN. Les groupements phénol sont identifiés, ils sont présents entre 0,33 et 0,66 meq/g pour les trois biosorbants. L'analyse par IRTF confirme Les résultats trouvés selon la méthode de Boehm. L'étude IRTF a révélé la présence de groupes fonctionnels différents sur la surface (groupes amino, carboxyle et hydroxyle), dont la composition chimique interagit avec les cations et anions (BM, F, Ni^{2+} et Zn^{2+}) et jouent donc un rôle important dans le processus d'adsorption.

La caractérisation des biosorbants EUCA, PRUN et CARD montre que la surface calculée pour le BM (560, 320, 746 m² g⁻¹) est très importante par rapport à la surface BET (14, 13,8, 22 m² g⁻¹, respectivement).

La caractérisation des matériaux en matière de microporosité a été accomplie par la détermination de la valeur de l'indice d'iode. La valeur maximale obtenue est celle de 535 mg g⁻¹ pour le CARD suivie par EUCA (446 mg g⁻¹) et le PRUN de 370 mg g⁻¹.

L'adsorption varie selon le p_H_{PZC}, au-delà de cette valeur de pH (pH > p_H_{PZC}), l'adsorption est favorisée beaucoup plus pour les substances organiques chargées positivement (bleu de méthylène), parce que la surface du matériau est chargée négativement. A valeur du pH de soluté au-dessous du p_H_{PZC} (pH < p_H_{PZC}), la surface du biosorbant étant chargée positivement et la substance à éliminer est chargée positivement, il y a une répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption. Le p_H_{PZC} obtenu pour les biosorbants : EUCA, PRUN et CARD est 6,37, 6,8 et 6,25, respectivement.

Il a été constaté que chaque gramme de EUCA, PRUN et CARD adsorbe 250, 143 et 333 mg de BM à un pH optimum de 10 pour EUCA et CARD et 6,5 pour PRUN. À un pH supérieur à p_H_{ZPC}, la charge à la surface d'adsorbant est négative, ce qui provoque une plus forte attraction électrostatique de colorant cationique, conduisant à une augmentation de l'adsorption de bleu de méthylène. Les isothermes d'adsorption obéissent à l'équation de Langmuir avec une étape initiale très rapide et l'équilibre atteint au bout de 120 min. Le modèle pseudo-cinétique de deuxième ordre est mieux adapté pour décrire le processus d'adsorption.

L'enthalpie de la biosorption est affectée non seulement par le pH mais aussi par la concentration du sel et l'interaction hydrophobie et électrostatique entre le colorant et les sites actifs de la surface absorbante. Une diminution de l'adsorption en présence de NaCl peut être due à une compétition entre le bleu de méthylène et l'ion Na⁺ sur la surface du biosorbant.

L'adsorption de BM sur les trois biosorbants est spontanée et exothermique indiquant un phénomène de physisorption.

Les résultats ont montré que la rétention de la fuchsine est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 1 heure jusqu'au 3 heures pour les trois matériaux. L'effet du pH, le sel et de la température sur le phénomène d'adsorption ont aussi été examinés. Pour le pH, une bonne rétention a été enregistrée à des pH de colorant et à des pH basiques, le sel a influencé d'une

façon proportionnel la fixation du colorant, tandis que l'élévation de la température augmente la quantité adsorbée de la fuchsine pour l'échantillon PRUN et le contraire pour les deux autres supports.

Les résultats de l'étude cinétique pour la rétention de la fuchsine, montrent que la rétention est rapide, elle est presque instantanée (à la première heure). Nous avons également observé, comme cela était prévisible, que l'adsorption du colorant cationique est fortement dépendante du pH et du sel. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle de pseudo second ordre et les isothermes d'adsorption sont de type: Langmuir.

Il est intéressant de souligner que la fuchsine s'adsorbe en quantité nettement supérieure sur le PRUN que sur les deux autres biosorbants CARD et EUCA. En effet, la capacité maximale d'adsorption est de 135,14 mg g⁻¹ sur l'échantillon contre 121,95 mg g⁻¹ sur l'échantillon CARD et en dernier, 111 mg g⁻¹ sur l'échantillon EUCA.

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption de la fuchsine montre que le processus de biosorption est endothermique pour les deux biosorbants CARD et EUCA ($\Delta H > 0$), donc favorisé par une augmentation de la température, Exothermique pour le biosorbant PRUN Par ailleurs, le processus est spontané pour les trois systèmes de biosorbants-colorant.

Les sorptions sont de nature physique, puisque les enthalpies calculées pour les trois cas étudiés de la fixation de la fuchsine sont tous inférieures à 40 kJ/mol.

La performance des adsorbants, a été testée aussi par l'élimination des cations métalliques Ni(II) et le Zn (II).

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats ont montré que la rétention du zinc est caractérisée par une étape initiale très rapide et l'équilibre est atteint au bout de 120 min pour les trois matériaux testés. Le modèle pseudo-cinétique de deuxième ordre est adapté plus pour décrire le processus d'adsorption.

Le modèle de Langmuir permet de modéliser correctement les isothermes d'adsorption du zinc(II) sur les trois biosorbants ; cela est confirmé par les valeurs du coefficient de Corrélation qui ont élevé. Comme dans le cas du biosorbants issu de *Prunus Cerasifera*, la capacité d'adsorption $b= 23,98$ mg g⁻¹ est plus élevée que celle des deux autres biosorbants avec des capacités d'adsorption assez proches : 21,98 et 20,04 mg g⁻¹ pour le *Cynara cardunculus* et *Eucalyptus globulus* successivement.

Les valeurs élevées du coefficient de corrélation du modèle du Temkin appliqué sur nos trois biosorbants, confirment que ce modèle aussi décrit convenablement nos résultats trouvés avec des coefficients de corrélation de 0,961 pour le PRUN, 0,992 concernant le CARD et 0,984 pour le EUCA.

Le modèle de Freundlich linéarisé pour l'adsorption du zinc(II) sur les trois supports adsorbants avec des coefficients de corrélations élevés compris entre 0,95 et 0,98, ce qui montre une certaine hétérogénéité de la surface de l'adsorbant.

Les valeurs négatives de la variation d'enthalpie et de l'énergie libre montrent que le processus est spontané et exothermique. Les faibles valeurs de ΔH° trouvées pour la biosorption du métal implique l'existence des liaisons faibles entre les ions du métal et la surface des trois biosorbants. Les valeurs négatives de ΔS° reflète une légère affinité des matériaux vers le polluant (zinc).

Pour le nickel; les résultats ont montré que la rétention du Métal est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 60 min. L'effet du pH et de la température sur le phénomène d'adsorption ont aussi été examinés. Pour le pH, une bonne rétention a été enregistrée à des pH acides, tandis que l'élévation de la température augmente la quantité adsorbée du nickel.

L'étude cinétique pour la rétention du nickel, montre que la rétention est rapide, comme cela était probable, l'adsorption du cation métallique est fortement dépendante du pH. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle de pseudo second ordre et les isothermes d'adsorption sont de type: Langmuir.

Le nickel s'adsorbe en quantité nettement supérieure sur l'échantillon CARD que sur les deux autres biosorbants EUCA et PRUN. En effet, la capacité maximale d'adsorption est de 15,95 mg g⁻¹ sur l'échantillon CARD contre 10,98 mg g⁻¹ sur l'échantillon PRUN et en dernier, 5,53 mg g⁻¹ sur l'échantillon EUCA.

Nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en simulant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin.

Le modèle de Langmuir est celui qui reproduit le mieux les données expérimentales. Les valeurs de la constante de Langmuir KL sont indicatives d'une force d'interaction entre la surface du biosorbant et le cation métallique qui augmente dans l'ordre EUCA > PRUN > CARD. Ce résultat se traduit par l'existence des forces d'interaction plus élevées. Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ΔG indiquent la nature spontanée d'adsorption du nickel sur les trois biosorbants étudiés. Il convient de noter que la grandeur des valeurs de ΔG

est dans la gamme d'adsorption multicouche, pour laquelle ΔG est généralement supérieure à -20 kJ mol^{-1} .

L'étude des paramètres thermodynamiques d'adsorption du nickel montre que le processus de sorption est Exothermique ($\Delta H < 0$), donc favorisé par une augmentation de la température. En conséquence, l'énergie faible caractéristique de l'adsorption indique plutôt une adsorption physique du métal sur les matériaux étudiés.

Cette étude montre que les biosorbants sont un excellent exemple de l'utilisation économique des déchets végétaux pour la protection de l'environnement sans aucun inconvénient. En raison de leur abondance, ces ressources naturelles sont une solution de rechange efficace et la biomasse pour l'élimination des polluants à partir de solutions aqueuses avec une utilisation prometteuse dans les procédés industriels.

Cette étude n'est qu'une tentative qui avait comme objectif de tester les feuilles des plantes comme agent adsorbant en vue de la dépollution des eaux. Ces feuilles n'ont subi aucun traitement d'activation préalable.

Dans l'avenir, on propose une étude expérimentale d'activation physique et chimique sur les biosorbants proposés dans le but d'améliorer leur efficacité et leur rendement.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R. Desjardins, Le traitement des eaux, 2^eed. École polytechnique de Montréal, Montréal 1997. 304.
- [2] E. Guivarach, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton": Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Institut Francilien des Géosciences (thèse de doctorat), Université de Marne-La-Vallée, France 2004, 237.
- [3] G. Crini, P.M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies, *A review of recent literature Prog Polym Sci*, 33 (2008) 399–447.
- [4] 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.
- [5] Xu.Y, and R.E. Lebrun, Treatment of Textile Dye Plant Effluent by Nanofiltration Membrane, *J Sci Technol*, 34 (1999) 2501-2519.
- [6] A.H. Konsowa, Decolorization of WasteWater Containing Direct Dye by Ozonation in a Batch Bubble Column Reactor, *J Desalination*, 158 (2003) 233-240.
- [7] F.Abdelmalek, M.R. Ghezzar, 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.
- [8] V.M. Gorduza, L. Tofan, D.Suteu, E.V. Gorduza, Biomatériau-Biotechnologie-Biocontrol, Cermi, Iasi, Romania, (2002).
- [9] E. El- Shafaty, 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.
- [10] Y.Yang, D.T.Wyatt and M. Bahorshky, Decolorization of Dyes Using UV/ H₂O₂ Photochemical Oxidation, *J Text Chem Color*, 30 (1998) 27-35.
- [11] 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
- [12] 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.
- [13] N'guessan Joachim KROU, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Discipline ou spécialité: Génie des Procédés et de l'Environnement, Université de Toulouse, Le 12 Mars 2010.

- [14] 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.
- [15] 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).
- [16] G. McKay, Y.S. Ho, Pseudo second order model for sorption process, *J Biochem*, 34 (1999) 451-465.
- [17] 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.
- [18] Z. Reddad, Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel - Etude expérimentale et modélisation (Thèse), Université de Nantes, 2002. 287.
- [19].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.
- [20] U. Kumar, M. Bandyopadhyay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *J Biores.Technolog*, 97 (2006) 104-109.
- [21] H.S.F. Vieira Regine, B. Volesky, Biosorption: a solution to pollution? *J Internatl Microbiol*, 3(2000)17-24.
- [22] D. Suteu, L. Tofan, Residual cellolignine in dyes recovery from aqueous media, *Ovidius Annals of Chemistry*, 2005, XVI (2), 257-260.
- [23] R. Maurice, The Discovery of Aniline Purple, 1856-1976: A History of Chemists, Companies, Products and Changes, *Dye-Makers of Great Britain*, Manchester 1987. 94-101.
- [24] C. Quesneville, le Moniteur Scientifique, *Journal des sciences pures et appliquées*. TOME II, 1865.
- [25] L. Zhenwang, C.Zhenlu, L. Jianyan, 15th World Conference On Non Destructive Testing, October (2000)15- 21.
- [26] V.K. Ahluwalia, R. Aggarwal ,Comprehensive Practical Organic Chemistry: Preparation and Quantitative Analysis. *Universites press (INDIA)*, 2000.
- [27] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, . Photoxidation of an azo dye induce by visible light incident onthe surface of TiO₂, *J Photochem Photobiol A Chem*, 140 (2001) 87-92.
- [28] 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.

- [29] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium MA. 315-DCO 1.0, *Ministère de l'environnement du Québec* 2003. 14.
- [30] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface, *J Appl. Surf. Sci*, 167 (2000) 51-58.
- [31] B.P. Lavarack, Chemically activated carbons from sugarcane bagasse fractions. Hung, *J. Ind. Chem*, 25 (1997) 157-160.
- [32] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui and J.M. Herrmann, Photodegradation of Congo Red catalyzed by nanosized TiO₂, *J. Photochem. Photobiol A: Chem*, 158 (2003) 27-36.
- [33] C.L. Teng, and F.S. Wang, Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefore, *US Patent* 1999, 484.
- [34] H. Lounici, Nouveau procédé de défluoruration des eaux potables: l'électrocoagulation et l'électrosorption, Application aux eaux de Sahara Septentrional Algérien, Thèse de doctorat d'état, ENP, (2002).
- [35] L. Amalric, C. Guillard, E. Blancbrude, P. Pichat, Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties *J Water Res*, 30 (1996) 1137-1142.
- [36] J.P. Chen, L. Wang, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *J Chemosphere*, 54 (2004) 397-404.
- [37] M.M. Higarashi, W.F. Jardim, Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light, *J Catal Today*, 76 (2002) 201-207.
- [38] K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 156 (2003) 273-282.
- [39] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 946 (2001) 1-11.
- [40] G. Chapman, Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, In *Toxic Materials in the Aquatic Environment*, Oregon State University, WRI, Corvallis, 1978.
- [41] 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.
- [42] B. Volesky, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *J Hydrometallurgy*, 59 (2001) 203-216.

- [43] GM. Gadd, Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate, *J Sci Total Environ*, 258 (2000) 119-27.
- [44] J.P. Chen and, S. Yiacami, Biosorption of metal ions from aqueous solutions, *J Sci Technol*, 32 (1997) 51-69.
- [45] G. Yan, T. Viraraghavan, Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass, *J Bioresource Technology*, 78 (2001) 243– 249.
- [46] 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*, France, 2001.
- [47] Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. Les métaux lourds ; méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Génie des Procédés, Dossier SAM 1997.
- [48] J. Wild, Liquid wastes from metal finishing industry, *Longman Scientific and Technical, Harlow*, 3 (1987) 21-64.
- [49] CERCLA/EPCRA, Administrative Reporting Exemption for Air Releases of Hazardous Substances from Animal Waste at Farms, Final Rule. *December 18, 2008*.
- [50] Journal Officiel, Valeurs fixées par le Décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993. *Journal Officiel de la République Algérienne* (2006).
- [51] 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.
- [52] C. Smith, H. E. Kapp, The Muskox Intrusion, a recently discovered layered intrusion in the Coppermine River area, Northwest Territories, Canada. Min. Soc. Amer, Special Paper, 1(1963) 30-35.
- [53] N .Benderdouche, Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique, Ph, D (Thèse) Département de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie (USTOMB), Algérie 2004.
- [54] O.Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Ph, D, (thèse), E.D.S.T.S, Université de limoges 2003.
- [55] M. Miyake, Y. Kimura, T. Ohashi and M. Matsuda, Preparation of activated carbon–zeolite composite materials from coal fly ash, *J Microporous and Mesoporous Materials*,112(1-3) (2008) 170-177.
- [56] G. S. Alexandre, N. H. Prado Luiza, Arakaki and C. Airoidi, Adsorption and separation of cations on chemically modified silica gel synthesised *via* the sol–gel process. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, (2001) 2206-2209.
- [57] S.E. Bailey, T.J. Olin, M. Brace, R. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents, for heavy metals. *J Water Research*, 33 (1998) 2469-2479.

- [58] M.S. El-Geundi, Color removal from textile effluents by adsorption techniques, *J Water Research*, 25 (1991) 271–273.
- [59] C. Namasivayam, D. Prabha, M. Kumutha, Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith, *J Bioresource Technology*, 64 (1998) 77–79.
- [60] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *J Dyes and Pigments*, 1 (1) (2001) 25–40.
- [61] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani and S. Pattabhi, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *J Bioresource Technology*, 87 (1) (2003) 129–132.
- [62] Y. Guo, S. Yang, W. Fu, J. Qi, R. Li, Z. Wang, Adsorption of malachite green on micro and mesoporous rice husk based activated carbon, *J Dyes and Pigments*, 3 (2003) 219–229.
- [63] S. Rajeshwari, C. Namasivayam, K. Kadirvelu, Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, *J Waste Management*, 21 (2001) 105–110.
- [64] G. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J Hazardous Materials*, 92 (2002) 263–274.
- [65] S. Attouti, B. Bestani, N. Benderdouche and D. Laurent, Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents, *J water research*, (2013) 1–14.
- [66] G. Ramprasad, Studies on the removal of dye colour from aqueous solutions by adsorption on low cost materials, Ph.D (Thesis), S.V. University, Tirupati, India 1983.
- [67] W-T. Tsai, H-R. Chen, Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella-based biomass, *J Hazardous Materials*, 175 (2010) 844–849.
- [68] C. Namasivayam, N. Muniasamy, K. Gayathri, M. Rani and K. Ranganathan, Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel, *J Bioresource Technology*, 57 (1996) 37–43.
- [69] J. Karthikeyan, Removal of colour from synthetic dye effluents using low-cost materials, Indian Association for Water Pollution Control, *Technical Annuals-XV*, 14 (1987) 6–11.
- [70] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Effect of pretreatments of three wastes residues wheat straw, corn cobs and barley husks on dye adsorption, *J Bioresource Technology*, 85 (2002) 119–124.
- [71] P.K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36, *J Dyes and Pigments*, 56 (2003) 239–249.

- [72] H. Liu, HHP. Fang, Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data. *J Biotechnology and Bioengineering*, 80 (2002) 806-11.
- [73] G. Crini, on-conventional low-cost adsorbents for dye removal, *J Biores. Technol*, 97 (2005) 1061-1085.
- [74] K. Chandra Sekhar, S. Subramanian, J.M, Modak and K.A. Natarajan, Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control, *J. Miner. Process*, 53 (1998) 107-120.
- [75] J.S. Han, Stormwater Filtration of Toxic Heavy Metal Ions Using Lignocellulosic Materials Selection Process, Fiberization, Chemical Modification and Mat Formation. U.S.Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin, U.S.A 1999.
- [76] P. Arnaud, Chimie organique. 16e édition, Bordas, Paris, 1997, 529. ISBN 2-10-0032707.
- [77] E. Soltes and T. Elder, Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass. *CRC press*, Boca Raton, FL 1981.
- [78] J.Darnell, H. Lodish, D.Baltimore, Scientific American Books, Molecular Cell Biology, Second Edition, Distributed by W.H. Freeman and Company 1990.
- [79] W.S. Peternel, A. A.Winkler-Hechenleitner and E.A. Gomez Pineda, Adsorption of Cd (II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse, *J Bioessours technology*, 68 (1) (1999) 95-100.
- [80] H.K. An, B.Y .Park and D. Kim, Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *J Water Res*, 35 (2001) 3551- 3556.
- [81] Z. Reddad, C. Gérente, Y. Andres and P. Le Cloirec, Adsorption of several métal ions onto a low cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, *J Environ Technol*, (2002) 287.
- [82] J. L. WERTZ, LA LIGNINE, *Document ValBiom – Gembloux AgroBio Tech* 2010.
- [83] M.S. Chiou, P.Y. Ho, H.Y. Li, Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, *J Dyes Pigments*, 60 (2004) 69-84.
- [84] H. Pignon-Metivier, Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone activé couplage ultrafiltration – Adsorption (thèse), Université de Nantes 2001, 244
- [85] M. Spinu, Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose, École nationale supérieure des mines de Paris Sciences et Génie des Matériaux (thèse), Le 21 décembre 2010.
- [86] Gadd, Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*, Springer Berlin / Heidelberg, (1986) 84-90.

- [87] B. Volesky, Cadmium biosorption rate in protonated Sargassum biomass, *J Envir Sci Technol*, 33 (1999) 751-757.
- [88] M. Clements, Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University 2002.
- [89] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K 1969.
- [90] ASTM, Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, *ASTM Annual Book*, 4 (1999) 4607–46948, Section 15.
- [91] Center Engineering Solutions, Onsite wastewater treatment survey and Assessment, *Water Resources Research*, Inc. University of Hawaii-Manoa 2008.
- [92] 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.
- [93] C. Tourenq, T. Ngoc lan, Mise en évidence des argiles par l'essai au bleu de méthylène Application aux sols, roches et granulats, Laboratoire central des Ponts et Chaussées, Bull, liaison Labo P. et Ch, 159 janv.-févr. 1989 - Réf. 3376
- [94] 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.
- [95] Y. Adda, J-M. Dupouy, J. Philibert and Y Quéré, Techniques du laboratoire de science des matériaux, tome 2, INSTN CEA *Collection enseignement*, Gif-sur-Yvette 1993, 750.
- [96] KB. Whetset, The first fifty years of near –infrared spectroscopy in America 1991.
- [97] Méthodes spectroscopique pour la chimie organique, Masson, Paris, pour la traduction française, 1997.
- [98] T. V. DO, Matériaux composites fibres naturelles, polymère biodégradables ou non (Thèse), Université de Grenoble, 20 juillet 2011.
- [99] Q.L.LI, V.L. Snoeyink, B.J. Marinas and C. Campos, Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds, *J Water Research*, 37 (2003) 773-784.
- [100] L.M.Sun, Meunier, F. Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés. J 2730. (2003).
- [101] A. Manceau, M.A. Marcus, N .Tamura, Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49 (2002) 341-428.

- [102] F.L. Slejko, M. Dekker, V. Herausgeg, Adsorption Technology: A Step-by-step Approach to Process Evaluation and Application, *Chemie Ingenieur Technik Inc*, New York-Basel (1985).
- [103] M. Suzuki, Water Pollution Research and Control, *Programme Committee Publisher Japan Society on Water Pollution Research*, Adsorption Engineering, 1990.
- [104] M. PM .Whittaker and L.I. Grindstaff, Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent (3)822 (1974).
- [105] B. Acemioglu, Adsorption of Congo red from aqueous solution on to calcium-rich fly ash ,*J Colloid Interface Sce.* 274 (2004) 371-379.
- [106] 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 Water Treat.* 37 (2012) 160–168.
- [107] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distribution in porous substance. I. Computations from nitrogen isotherms, *J Am Chem Soc*,73 (1951) 373-380.
- [108] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *J Chem Eng*, 70 (1998) 115–124.
- [109] Y.S.HO, G. Mc Kay, Pseudo-second order model for sorption processes, *J Process Biochem*, 34 (1999) 451-465.
- [110] W. J. Weber, JM. ASCE, J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution in: Proceedings of the American Society of Civil Engineers, *J Saint Eng Div. Am Soc Civil Eng*, 89 (1963) 31–59
- [111] S. Chenzhang, C. Zhang, Q Yue, Y. LI and C. LI, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from Phragmites austries, *Desalination* 252 (2010) 149–156.
- [112] F.AL Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles (Thèse de doctorat) université de Poitiers (2006).
- [113] C.H. Giles, D, Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *J Colloid ,Int, Sci*, 47 (3) 1974, 755-765.
- [114] J. M. THOMAS, W. J. Tnosie.s, ((Introduction. to the principles of heterogeneous catalysis », Academic Press, (1967) 544.
- [115] D.O. Cooney, Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 1999.
- [116] C.C. Travis, E.L. Etnier, A survey of sorption relationships for reactive solutes. *J Environmental Quality*, 10 (1981) 3-17.

- [117] R. J. Sips, *Chem. Phys.* 16 (1948) 490-495.
- [118] H. Hinderso, S. Ismadji, F. Wicaksana, Mudjijati, and N. Indraswati, Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon, *J Chemical Engineering Data*, 46 (2001) 788-791.
- [119] M-A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale (Thèse de doctorat), université de Neuchâtel 2002.
- [120] C.J. Radke, and J.M. Prausnitz, Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon, *J Industrial Engineering and Chemistry Research*, 11 (1972) 445.
- [121] G. Akkaya, A. Ozer, Adsorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *J Process Biochem*, 40 (11) (2005) 3559-3568.
- [122] Gardea, Jorge L. 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.
- [123] E. Fernandez ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de Précurseurs végétaux, Durs et mous (thèse), faculté des sciences, université de neuchâtel 2002
- [124] A. Ouldoumna, L. Reinert, N. Benderdouche, B. Bestani and L. Duclaux, Characterization and application of three novel biosorbents "Eucalyptus globulus, Cynara cardunculus, and Prunus cerasifera" to dye removal, *J Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 3527-3538.
- [125] Site web : <http://www.plantes-et-jardins.com/cat2/836>
- [126] La norme Chemviron- Carbon company method TM-11, 2009.
- [127] Site web: <http://www.aquabase.org/articles/html.php3/bleu-methylene=612.html>
- [128] K. Ounissa, 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.
- [129] G.E. Walsh, L. H. Bahner and W. B. Houninig, *J Env Pollut Ser*, 21 (1980) 169-179.
- [130] Siteweb : <http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Famille/COLORANTS.htm>
- [131] Catalogue des normes antipollution, Manuel sur l'environnement, Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets de l'environnement, Viewg, Volume 2. 1996.
- [132] Site web: <http://www.nickel.com>.
- [133] Site web: <http://www.zinc.com>.

- [134] W. Forster, and H. Zeitlin, Cations in Seawater, *Anal. Chim. Acta* 45 (1966) 343
- [135] K.M. Kifuani, W.M. Mukana, D.P. Ndelo, F. Nsuadi and 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. Nuc.*18 (2002) 135 – 144.
- [136] J. Avom, J. Mbadcam. M.R.L. Ketcha, and P. Gertmain, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, *African Journal of Science and Technology*, 2 (2001) 1–7.
- [137] P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue and E.S. Upatham, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *J Environ. Pollut*, 125 (2003) 385-392.
- [138] S.Gao, S.Tanada, I. AbeKitagawa, M. and Y .Matsubara, Adsorption of organic compounds on surface-modified activated carbon in aqueous solution, *Society of Activated Carbon Research*, Osaka (Japan) 1994, 138-144.
- [139] K.G. Bhattahcharyya and A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue on Nee (*Azadirachta indica*) leaf powder, *J Dyes and pigments*, 65 (2005) 51-59.
- [140] B. Greene, R. McPherson and D. Darvall, Algal sorbents for selective metal ions recovery. In metal speciation, separation and recovery, Eds., Patterson, J.W. and R. Pasino, Chelsea, MI, USA: Lewis Publishers 2000, 315-338.
- [141] G.J. Ramelow, D. Fralick and Y. Zhao, Factors affecting the uptake of aqueous metal ions by dried sea weed biomass, *J Microbios*, 72 (1992) 81–93.
- [142] H. El Bakouri, Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (thèse de doctorat), Université Abdelmalek Essaadi, Tanger Maroc 2006.
- [143].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.
- [144] 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.
- [145] 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.
- [146]. Raghuvanshi and al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase, *J Applied ecology and environmental research* 2(2):(2004) 35-43.
- [147] J. Zawadzki, Infrared spectroscopy in surface chemistry of ethylene, in: P.A. Thrower (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 21.1989, 147–386.

- [148] C. A. Toles, W. E. Marshall and M. M. Johns, Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons. *J Carbon*, 37 (1999) 1207–1214.
- [149] I. I. Salame, T.J. Badosz, Comparison of Surface Features of Wood Based Activated Carbons, *J Ind Eng Chem*, 39 (2000) 301-306.
- [150] H. Tamai, T. Yoshida, Sasaki, M. Yasuda, H. Carbon, 37, 983. (1999).
- [151] A. Albert and E.P. Sergeant, Ionization Constants of Acids and Bases, A Laboratory Manual, Wiley, New York, NY 1962, 69–91.
- [152] C-H. Weng, Y-T. Lin and T-W. Tzeng, Removal of Methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *J Haz. Mater*, (2009) 417-424.
- [153] 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.
- [154] C. Rey-Castro and P. Lodeiro, Acid-base properties of brown seaweed biomass considered as a Donnan gel. A model reflecting electrostatic effects and chemical heterogeneity, *J Environ. Sci. Technol*, 37 (2003) 5159-5167.
- [155] 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.
- [156] S.D. Khattria and M.K. Singh, Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption, *J. Hazard. Mater*, 167 (2009) 1089–1094.
- [157] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté (thèse), Université Ibn Zohr, Faculté des sciences, Agadir 2008.
- [158] V.K. Gupta, Alok Mittal, Vibha Gajbe, Jyoti Mittal, Adsorption of basic fuchsin using waste materials—bottom ash and deoiled soya—as adsorbents. *J Colloid and Interface Science*, 319 (2008) 30–39.
- [159] J. Pelmont, Bactéries et environnement, Adaptations plogiques, *Collection grenobles Sciences* 1995, 899.
- [160] Prescott, Harley, Klein. Microbiologie. 1ere edition. De Boeck université 1995, 1014.
- [161] J. W. Bennet, K. G. Wunch and B. D. Faisan. Use of fungi biodegradation, *Environmental Microbiology*. Second edition. ASM Press Washington, D. C. 2002.
- [162] Rivera-Utrilla, J. and M.A. Ferro-Garcia, Study of Cobalt Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbons from Almond Shells, *J Carbon*, 25(1987) 645.
- [163] M .Teker, O. Saltabas, and M. Imamoglu, Adsorption of Cobalt by Activated Carbon From the Rice Hulls. *J Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, 32 (1997) 2077.

- [164] S. Deng, Y.P. Ting, Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb (II) and Ni (II), *J Water Res*, 39 (2005) 2167-2177.
- [165] J. Rivera-Utrilla and M.A. Ferro-Garcia, Study of Cobalt Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbons from Almond Shells. *J Carbon*, 25 (1987) 645.
- [166] F. Ferrero, Dye removal by low cost adsorbents Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *J. of Haz. Mater*, 142 (2007) 144-152.
- [167] C-H. Weng, Y-T. Lin , and T-W. Tzeng, Removal of Methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *J. of Haz. Mater*, (2009) 417-424.
- [168] G. Newcombe, M. Drikas, Adsorption of NOM activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects, *J Carbon*, 35 (1997) 1239-1250.
- [169] M. Dogan, M. Alkan and Y. Onager, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *J Water Air Soil Pollut*, 120 (1998) 229-248.
- [170] J. Jagiello and J.P. Olivier, A simple two-dimensional NLDFT model of gas adsorption in finite carbon pores. Application to pore structure analysis, *J Phys. Chem*, 113 (2009) 19382–19385.
- [171] 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.
- [172] S.D. Khattria and M.K. Singh, Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption, *J Hazard. Mater*, 167 (2009) 1089–1094.
- [173] 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.
- [174] M. Sassi., N. Bennour, Biosorption du bleu de méthylène et de la fuchsine par *Pseudomonas aeruginosa* isolé à partir d'une boue de laiterie. *Revue d'Ecologie et Environnement* N °07 Décembre 2011.
- [175] B. Bestani, Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques (thèse de doctorat), (chapitre V) 2005, 85-88.
- [176] G.C. Panda, S.K. Das, T.S. Bandopadhyay, A.K. Guha. *J Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 57 (2007) 135–142.
- [177] H. Pahlavanzadeha, A.R. Keshtkarb, J. Safdarib, Z. Abadi , *J Hazardous Materials*, 175 (2010) 304–310.
- [178] S. Kalyani, P. Srinivasa Rao, A. Krishnaiah, Removal of nickel (II) from aqueous solutions using marine macroalgae as the sorbing biomass, *J Chemosphere*, 57 (2004) 1225–1229.

- [179] W.E. Oliveira , A.S .Franca, L.S. Oliveira, S.D. Rocha, Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 152 (2008) 1073-1081.
- [180] K. Conrad, H.C.B. Hansen, Sorption of zinc and lead on coir. *J Bioresource Technol.*, 98 (2007) 89-97.
- [181] A. Saeed, M.W. Akhter, M. Iqba, Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, *J Separation and Purification Technology*, 45 (2005) 25-31.
- [182] S.R. Shukla, R.S. Pai, Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust. *J Sep. Purif. Technol.*, 43(51) 2005, 1-8.
- [183] K.K. Krishnani, X. Meng, C. Christodoulatos, V.M. Bodduc, Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J Hazard Mater.*, 153 (2008) 1222-1234.
- [184] A.Fernando 1, S. Monteiro 1, Filomena Pinto 2 and Benilde Mendes. Production of Biosorbents from Waste Olive Cake and Its Adsorption Characteristics for Zn²⁺ Ion, *J Sustainability*, (1)2009, 277-297
- [185] D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, (1984).
- [186] N. Benderdouche , B. Benaouda, B.Benstaali , Z. Derriche, Enhancement of the adsorptive properties of a desert salsola vermiculata species. *J Adsorption Science & Technology*, vol. 21, No 8 (2003) 739–750.
- [187] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, 141 (2007) 819–825.
- [188] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *J Dyes Pigments*, 75 (2007) 143–149.
- [189] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *J Water Res*, 33 (1999) 578–584.
- [190] 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.
- [191] W. Rudzinski, T. Panczyk, Adsorption, 8 (2002) 23–34.
- [192] T. Ru-Ling, W. Feng-Chin, J. Ruey-Shin, *J Carbon*, 41 (2003) 487–495.
- [193] V. Gökmen, A. Serpen, *J. Food Eng.* 53 (2002) 221–227.
- [194] 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.

- [195]. 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.
- [196] 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.
- [197] F. Ferrero, removal by low cost adsorbents Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *J of Haz. Mater*, 142 (2007) 144-152.
- [198] N. Yeddou, A. Bensmaili, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture, *J Desalination*. 185 (2005) 499–508.
- [199] Y. Onal, C. Akmil-Basar, D. Eren, C. Sarici-Ozdemir, T. Depci, Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tuncbilek lignite, *J. Hazard. Mater*, 128 (2006) 150–157.
- [200]. Yu-Long Ma, Zi-Rong Xu, Tong Guo, Ping You, Adsorption of methylene blue on Cu (II)-exchanged montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280 (2004) 283-288.
- [201] H. Pahlavanzadeha, A.R. Keshtkarb, J. Safdarib, Z. Abadia, Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies, *J Hazardous Materials*, 175 (2010) 304–310.
- [202] M. E. Argun, S. Dursun , C. Ozdemir and M. Karatas , Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *J Hazardous Materials*, 141(2007) 77–85.
- [203] C. Namasiavayam, S. Senthilkumar, Removal of arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: Adsorption rates and equilibrium studies, *J Ind. Eng. Chem. Res*, 32 (1998) 2315-2324.
- [204] H. C. ChuChen, Reuse of activated sludge biomass. Removal of basic dyes from wastewater biomass, *J Process Biochem*, 37(2002) 595–600.

ANNEXES

Courbes d'étalonnage

Tableau 51. La courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène

Echantillon	0	1	2	3	4	5	6	7
concentration	0	1	2	3	4	5	6	7
Absorbance	0	0,158	0,356	0,5	0,677	0,838	1,038	1,163

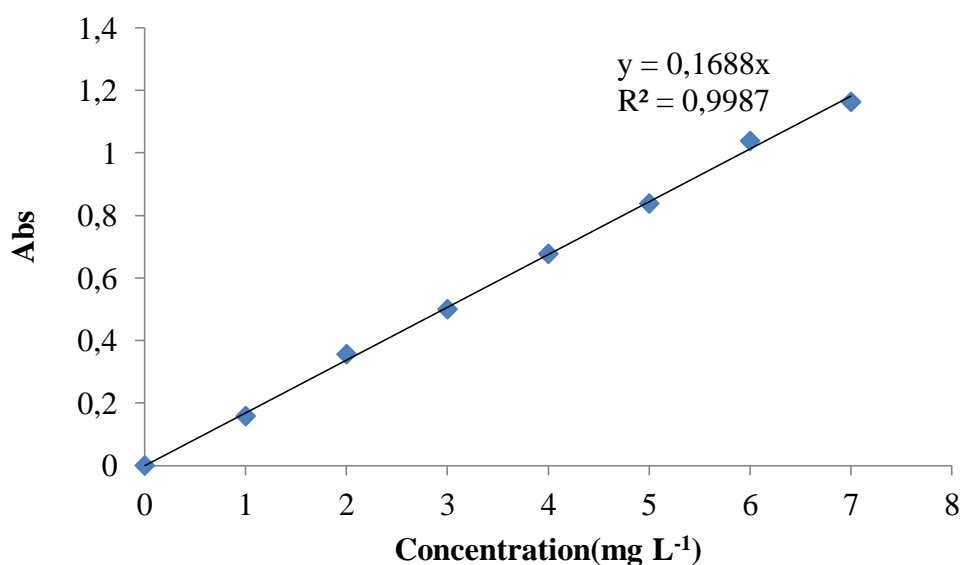


Figure 90. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Tableau 52. La courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène

Echantillon	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
concentration	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Absorbance	0	0,097	0,198	0,24	0,34	0,47	0,51	0,6	0,714	0,8

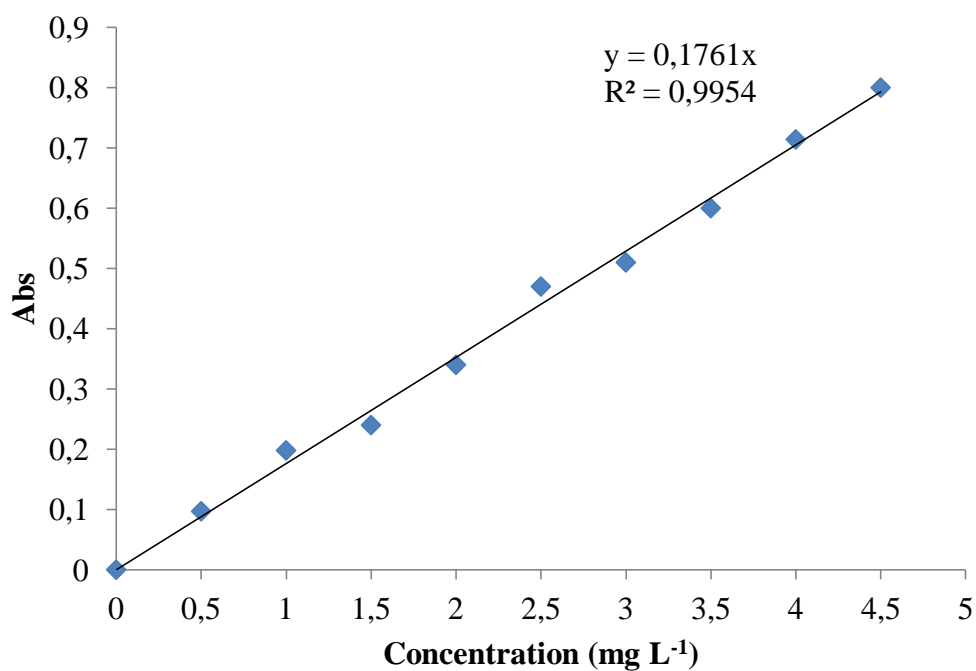


Figure 91. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Tableau 53. La courbe d'étalonnage de Fuchsine

Echantillon	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
concentration	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Absorbance	0	0,072	0,133	0,193	0,258	0,348	0,437	0,517	0,616	0,696

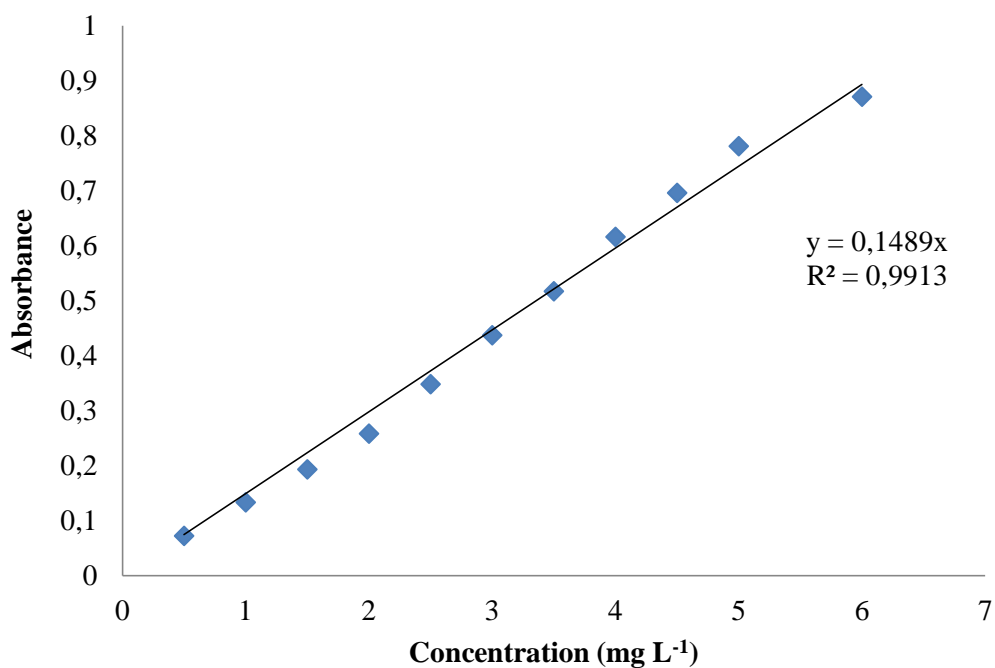


Figure 92. La courbe d'étalonnage de la fuchsine

Tableau 54. La courbe d'étalonnage de la courbe d'étalonnage de Nickel

C_0 (mg/l)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
abs	0	0,08	0,142	0,208	0,258	0,298	0,358	0,443	0,492	0,602

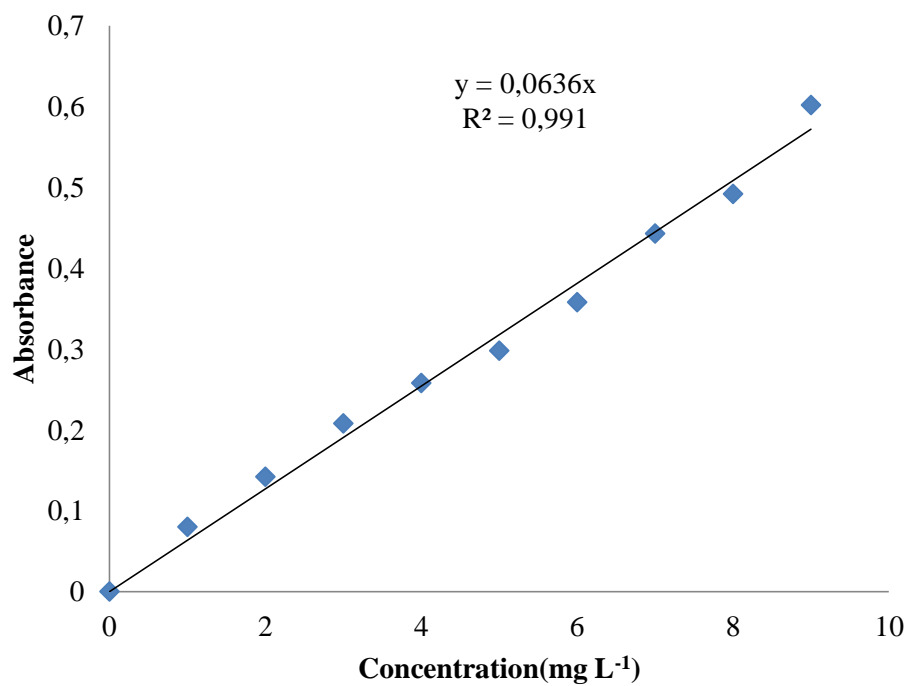


Figure 93. La courbe d'étalonnage du Nickel

Tableau 55. La courbe d'étalonnage de Zinc

C ₀ (mg/l)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
abs	0	0,027	0,056	0,076	0,09	0,123	0,145	0,167	0,196	0,248

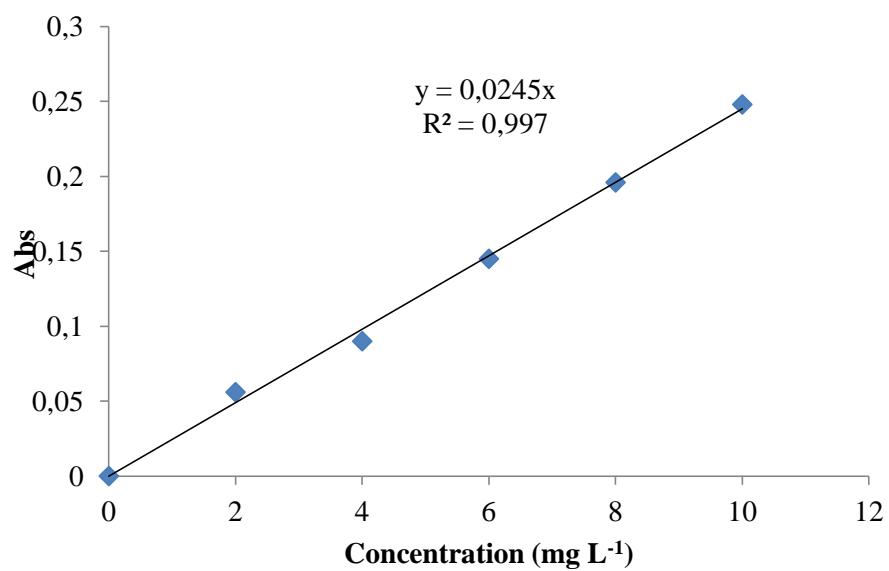


Figure 94. La courbe d'étalonnage du zinc

I. Effet du temps

1. Bleu de méthylène

Tableau 56. Pourcentage d'élimination en fonction du temps

C ₀ =100(mg L ⁻¹)						
Temps(min)	5	15	30	60	120	180
CARD						
Abs	0,666	0,577	0,519	0,46	0,383	0,381
Ceq(mg/L)	3,782	3,276	2,947	2,612	2,175	2,164
Taux d'élimination	96,218	96,723	97,053	97,388	97,825	97,836
EUCA						
Abs	0,505	0,46	0,401	0,375	0,35	0,341
Ceq(mg/L)	2,867	2,612	2,277	2,129	1,987	1,936
taux d'élimination	97,132	97,387	97,722	97,870	98,012	98,064
PRUN						
Abs	0,245	0,233	0,222	0,236	0,225	0,231
Ceq(mg/L)	1,391	1,323	1,261	1,340	1,278	1,312
Taux d'élimination	98,608	98,677	98,739	98,659	98,722	98,688

2. Fuchsine

Tableau 57. Pourcentage d'élimination en fonction du temps

temps	5	15	30	60	90	120	180
EUCA							
Abs	0,84	0,76	0,601	0,529	0,425	0,35	0,345
ceq	56,413	51,041	40,362	35,527	28,542	23,505	23,169
taux d'élimination	71,793	74,479	79,818	82,236	85,728	88,247	88,415
CARD							
Abs	0,76	0,686	0,589	0,251	0,182	0,145	0,146
ceq	51,041	46,071	39,556	16,857	12,223	9,738	9,805
taux d'élimination	74,479	76,964	80,221	91,571	93,888	95,131	95,097
PRUN							
Abs	0,666	0,466	0,206	0,793	0,733	0,579	0,559
ceq	44,728	31,296	13,835	5,326	4,922	3,888	3,754
taux d'élimination	77,63	84,35	93,082	97,33	97,538	98,055	98,123

II. Effet de la dose

1. Bleu de méthylène

Tableau 58. Pourcentage d'élimination du BM en fonction de la dose

C ₀ (mg L ⁻¹)=100					
DOSE (g L ⁻¹)	2	4	8	12	16
PRUN					
abs	0,348	0,148	0,102	0,109	0,097
Ceq	2,071	0,881	0,607	0,6488	0,577
pourcentage	97,928	99,119	99,392	99,351	99,422
EUCA					
Abs	0,564	0,35	0,291	0,305	0,232
ceq	3,202	1,987	1,652	1,732	1,317
taux d'élimination	96,797	98,01	98,347	98,268	98,682
CARD					
Abs	0,179	0,541	0,47	0,31	0,312
ceq	10,164	3,072	2,668	1,76	1,771
taux d'élimination	89,835	96,927	97,331	98,239	98,228

2. Fuchsine

Tableau 59. Pourcentage d'élimination du F en fonction de la dose

C ₀ (mg L ⁻¹)=200					
DOSE (g L ⁻¹)	2	4	8	12	16
PRUN					
abs	0,42	0,81	0,38	0,396	0,4
Ceq	28,206	5,439	2,552	2,659	2,686
pourcentage	85,896	97,280	98,723	98,670	98,657
EUCA					
Abs	0,564	0,375	0,315	0,305	0,31
ceq	37,877	25,184	21,155	20,485	20,819
taux d'élimination	81,061	87,407	89,422	89,758	89,590
CARD					
Abs	0,59	0,251	0,9	0,91	0,902
ceq	39,623	16,856	6,044	6,111	6,057
taux d'élimination	80,188	91,571	96,977	96,944	96,971

III. Effet du pH

1. Bleu de méthylène

Tableau 60. Pourcentage d'élimination du BM en fonction de pH

PH	2	4	6,5	8	10	11
CARD						
Abs	0,532	0,47	0,465	0,594	0,336	0,347
ceq	3,021	2,668	2,64	3,373	1,908	1,97
taux d'élimination	96,98	97,33	97,36	96,63	98,09	98,03
EUCA						
Abs	0,409	0,336	0,358	0,335	0,276	0,355
ceq	2,322	1,908	2,033	1,902	1,567	2,016
taux d'élimination	97,68	98,09	97,97	98,10	98,43	97,98
PRUN						
Abs	0,114	0,085	0,095	0,104	0,085	0,156
Ceq	6,815	0,508	0,565	0,619	0,508	0,932
Taux d'élimination	93,184	99,491	99,434	99,381	99,491	99,068

2. Fuchsine

Tableau 61. Pourcentage d'élimination du Fen fonction de pH

PRUN						
PH	2	4	6,7	8	10	
Abs	0,386	0,352	0,408	0,59	0,889	
ceq	25,923	23,64	2,74	3,962	5,97	
taux d'élimination	87,04	88,18	98,63	98,02	97,01	
EUCA						
PH	2	4	6,7	8	10	
Abs	0,25	0,223	0,311	0,23	0,398	
ceq	33,579	29,953	20,886	30,893	26,729	
taux d'élimination	83,21	85,02	89,56	84,55	86,64	
CARD						
PH	2	4	6,7	8	10	
Abs	0,909	0,913	0,9	0,17	0,95	
ceq	61,047	61,316	6,044	11,417	6,38	

taux d'élimination	69,48	69,34	96,98	94,29	96,81
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------

1. Etude cinétique

Tableau 62. Etude cinétique de Bleu de Méthylène

EUCA						
temps (min)	5	15	30	60	90	120
Abs	0,505	0,429	0,401	0,375	0,358	0,35
Ceq (mg/l)	2,867	2,436	2,277	2,129	2,032	1,987
x/m	12,141	12,195	12,215	12,233	12,245	12,251
$\ln[(x/m)1-(x/m)2]$	-2,207	-2,882	-3,32	-4,035	-5,1821	
t/(x/m)	0.411	1.229	2.455	4.904	7.349	9,794
t0,5	2,236	3,872	5,477	7,745	9,486	10,954
CARD						
temps (min)	5	15	30	60	90	120
Abs	0,666	0,625	0,609	0,605	0,482	0,385
Ceq (mg/l)	3,781	3,549	3,458	3,435	2,737	2,186
x/m	12,027	12,056	12,067	12,07	12,157	12,226
$\ln[(x/m)1-(x/m)2]$	-1,615	-1,774	-1,843	-1,861	-2,686	
t/(x/m)	0,415	1,244	2,485	4,97	7,402	9,814
t0,5	2,236	3,872	5,477	7,749	9,486	10,954
PRUN						
temps (min)	5	15	30	60	90	120
Abs	0,245	0,233	0,232	0,23	0,226	0,22
Ceq (mg/l)	1,391	1,323	1,3174	1,306	1,283	1,249
x/m	12,326	12,334	12,335	12,3365	12,339	12,343
$\ln[(x/m)1-(x/m)2]$	-4,033	-4,689	-4,77	-4,953	-5,467	
t/(x/m)	0,405	1,216	2,432	4,863	7,293	9,721
t0,5	2,236	3,872	5,477	7,745	9,486	10,954

Tableau 63. Etude cinétique de la Fuchsine

PRUN						
temps (min)	5	15	30	60	90	120
Abs	0,666	0,466	0,206	0,793	0,733	0,579
Ceq (mg/l)	44,728	31,296	13,834	5,325	4,922	3,888
x/m	19,408	21,087	23,270	24,334	24,384	24,513
$\ln[(x/m)1-(x/m)2]$	1,630	1,231	0,217	-1,716	-2,046	
t/(x/m)	0,257	0,711	1,289	2,465	3,690	4,895
t0,5	2,236	3,873	5,477	7,746	9,486	10,954
Lnt	1,609	2,708	3,401	4,094	4,499	4,787
CARD						
temps (min)	5	15	30	60	90	120
Abs	0,76	0,686	0,559	0,251	0,142	0,105
Ceq (mg/l)	51,041	46,071	37,542	16,857	9,536	7,052
x/m	18,619	19,241	20,307	22,892	23,808	24,118
$\ln[(x/m)1-(x/m)2]$	1,704	1,584	1,337	0,203	-1,169	
t/(x/m)	0,268	0,779	1,477	2,62	3,780	4,975
t0,5	2,236	3,872	5,477	7,745	9,486	10,954
Lnt	1,609	2,708	3,4018	4,094	4,499	4,787
EUCA						
temps (min)	5	15	30	60	90	120
Abs	0,84	0,76	0,601	0,529	0,425	0,404
Ceq (mg/l)	56,414	51,04	40,362	35,527	28,542	27,132
x/m	17,948	18,619	19,954	20,559	21,432	21,608
$\ln[(x/m)1-(x/m)2]$	1,297	1,094	0,503	0,048	-1,735	
t/(x/m)	0,278	0,805	1,503	2,918	4,199	5,553
t0,5	2,236	3,872	5,477	7,745	9,486	10,954
Lnt	1,609	2,708	3,401	4,094	4,499	4,787

2. Etude thermodynamique

Tableau 64. Etude thermodynamique de Bleu de Méthylène

EUCA			
T	35	40	45
T(k)	308	313	318
1/T	0,00324	0,00319	0,00314
Abs	0,505	0,535	0,593
Ceq	2,867	3,038	3,367
x/m	24,641	24,620	24,579
k=Ceq/(x/m)	8,592	8,103	7,299
ln(k)	2,150	2,092	1,987
CARD			
T	35	40	45
T(k)	308	313	318
1/T	0,00324675	0,00319489	0,00314465
Abs	0,685	0,711	0,752
Ceq	3,889	4,037	4,270
x/m	24,513	24,495	24,46
k=Ceq/(x/m)	6,302	6,066	5,729
ln(k)	1,840	1,802	1,745
PRUN			
T	25	30	40
T(k)	298	303	313
1/T	0,0033557	0,00330033	0,00319489
Abs	0,303	0,337	0,418
Ceq	1,803	2,005	2,488
x/m	24,774	24,749	24,688
k=Ceq/(x/m)	13,736	12,337	9,922
ln(k)	2,620	2,512	2,294

Tableau 65. Etude thermodynamique de la fuchsine

EUCA

T	22	30	40
T(k)	295	303	313
1/T	0,00338983	0,00330033	0,00319489
Abs	0,811	0,653	0,451
Ceq	5,44660846	4,385	3,028
x/m	11,8191739	11,951	12,121
$k=(x/m)/Ceq$	2,17000617	2,725	4,001
ln(k)	0,77473001	1,002	1,386
CARD			
T	22	30	40
T(k)	295	303	313
1/T	0,0034	0,0033	0,0032
Abs	0,4	0,323	0,249
Ceq	2,686	2,169	1,672
x/m	12,164	12,229	12,291
$k=(x/m)/Ceq$	4,528	5,637	7,350
ln(k)	1,510	1,729	1,995
PRUN			
T	22	30	40
T(k)	295	303	313
1/T	0,0034	0,0033	0,0032
Abs	0,195	0,232	0,309
Ceq	1,310	1,558	2,075
x/m	12,336	12,305	12,241
$k=(x/m)/Ceq$	9,420	7,898	5,898
ln(k)	2,243	2,067	1,775

Abstract

Three biosorbents: the leaves of *Eucalyptus globulus*, *Cynara cardunculus* and *Prunus cerasifera* were tested to remove Methylene Blue, Fuchin, Zn (II) and Ni (II) from aqueous solutions. Three biosorbents were characterized by the determination of accessible surface methylene blue, iodine number, BET specific surface area of nitrogen adsorption at 77 K, morphological analysis by scanning electron microscopy, pH_{zpc} and FTIR analysis. The adsorption capacities of biosorbents were studied as a function of pH, biosorbent dose, stirring speed, ionic strength and contact time. The optimum conditions for extracting the maximum pollutants: methylene blue, Fuchin and both heavy metals (nickel and zinc) were determined for three media studied: *Eucalyptus globulus*, *Cynara cardunculus* and *Prunus cerasifera*. Langmuir model determined from experiments recorded a maximum capacity of adsorption by biosorbent prepared from the leaves of *Eucalyptus globulus* 250 mg g⁻¹ against 333 mg g⁻¹ and 143 mg g⁻¹ for biosorbents prepared from *Cynara cardunculus* and *Prunus cerasifera* respectively. Fuchsin for each gram of biosorbents adsorbed: 121.95, 111 and 135.14 mg succession. The experimental data can be also performed by the Temkin equation and Freundlich. The adsorption was spontaneous and exothermic to Methylene Blue, endothermic for the pollutant Fuchin for both adsorbent EUCA and CARD.

Retention of two heavy metals (zinc and nickel) was checked under optimal conditions the equilibrium is reached after 60 to 120 minutes for the Ni (II), Zn (II) respectively to acidic pH. the removal performance of the materials prepared are different, the kinetics is second order for the two metals Ni (II) and Zn (II). The adsorption isotherm for the two metals has been studied over a range of low concentrations, the experimental data are well interpreted by the Langmuir, Freundlich and Temkin model with high correlation coefficient. The thermodynamic study for Ni (II) and Zn (II) showed that the retention process is spontaneous (negative free energy) and Exothermic for the three system studied.

Keywords: Biosorption, kinetics, pH, temperature, Methylene Blue, Fuchsin, Nickel, Zinc, ionic strength, *Eucalyptus globulus*, *Cynara cardunculus*, *Prunus cerasifera*.

Résumé

Trois biosorbants: les feuilles d'*Eucalyptus globulus*, *Cynara cardunculus* et *Prunus cerasifera* ont été testés pour enlever le Bleu de Méthylène, fuchsine, Zn (II) et Ni (II) à partir de solutions aqueuses. Les trois biosorbants ont été caractérisés par la détermination de la surface accessible au bleu de méthylène, l'indice d'iode, la surface spécifique BET d'adsorption d'azote à 77 K, l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage, pHpzc et l'analyse IRTF. Les capacités d'adsorption des biosorbants ont été étudiées en fonction du pH, de la dose de biosorbant, la vitesse d'agitation, la force ionique et le temps de contact. Les conditions optimales pour extraire le maximum des polluants: bleu de méthylène, fuchsine et les deux métaux lourds (zinc et nickel) ont été déterminés pour les trois supports étudiés: *Eucalyptus globulus*, *Cynara cardunculus* et *Prunus cerasifera*. Le modèle de Langmuir appliqué au résultat d'expériences a enregistré une capacité maximale d'adsorption par le biosorbant préparé à partir des feuilles d' *Eucalyptus globulus* 250 mg g⁻¹ contre 333 mg g⁻¹ et 143 mg g⁻¹ pour les biosorbants préparés à partir de *Cynara cardunculus* et *Prunus cerasifera* respectivement. Pour la fuchsine, chaque gramme de biosorbants adsorbe: 121.95, 111 et 135.14 mg successivement. Les données expérimentales peuvent être aussi interprétées par l'équation de Freundlich et Temkin. L'adsorption a été spontanée et exothermique pour le Bleu de Méthylène et endothermique pour le polluant fuchsine avec les deux adsorbants EUCA et CARD.

La rétention des deux métaux lourds(Zinc et Nickel) a été vérifiée sous des conditions optimales; l'équilibre est atteint au bout de 60 à 120 minute pour le Ni(II), Zn(II) respectivement à des pH acides. les performances d'élimination des matériaux préparés sont différentes, la cinétique est de pseudo deuxième ordre pour le Ni(II) et Zn(II). L'isotherme d'adsorption pour les deux métaux a été étudié sur un intervalle de faibles concentrations; les données expérimentales sont bien interprétés par le modèle de Langmuir Freundlich et Temkin avec des coefficients de corrélation élevés. L'étude thermodynamique pour le Ni(II) et Zn(II) a montré que le processus de rétention est spontané (l'énergie libre négative) et Exothermique pour les trois systèmes étudiés.

Mots clés: Biosorption, Cinétique, pH, température, Bleu de Méthylène, Fuchsine, Nickel, Zinc, force ionique, *Eucalyptus globulus* *Cynara cardunculus*, *Prunus cerasifera*.

الملخص

اختبرت ثلاثة مدمصات: اوراق الكاليتوس ، الخرشوف واوراق البرقوق لإزالة الصبغات أزرق المثلين ، فوشين ، النيكل والزنك من محاليل مائية.

أجريت عدة تشخيصات للمدمصات الثلاثة باستعمال:المساحة المخصصة لأزرق المثلين،المعامل اليودي، المساحة المخصصة لادمصاص الازوت عند درجة حرارة 77 كالفن(BET)، و الكشف عن المرفلوجيا باستعمال المجهر الالكتروني للمسح (MEB) ، الكشف عن كمون الهيدروجين المنعدم وطريقة الاشعة الحمراء.

درست عملية الادمصاص الكاتيوني ، الأيوني والمعادن بواسطة أوراق البرقوق، الكاليتوس و الخرشوف عن طريق عدة عوامل هي : كمون الهيدروجين، وزن المدمصات ، درجات الملوحة ،سرعة التخليط والزمن.

لدراسة عملية الادمصاص استعملت عدة نماذج منها نموذج لوجمير و فروندليتش وتامكن و قد تبين بأن أفضل نموذج في هذا المجال هو نموذج لوجمير.

لدراسة حركية الادمصاص استعملت عدة نماذج من الرتبة الأولى و الثانية وتوزيع الجسيمات و قد أدت الحالة الثانية إلى أحسن النتائج.

المعلمة الحرارية تدل على أن الادمصاص هومادي الطبيعة مطلق و ماص للحرارة فقط بالنسبة فوشين. قد أظهرت النتائج أن هذه المواد الطبيعية تمثل أحسن بديل للقضاء على الأصباغ في المحلول المائي.

الكلمات الدالة: الادمصاص، الحركية، أزرق المثلين، فوشين ، النيكل، الزنك ، القوة الأيونية ورق البرقوق ورق