

THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTORAT EN SCIENCES

Par

CHERGUI Yamina

SEQUÉSTRATION DE POLLUANTS ORGANIQUES
ET MINÉRAUX PAR DES BIO-ADSORBANTS
MODIFIÉS: EFFET DU TRAITEMENT CHIMIQUE

Soutenue le : 08/10/ 2020

Devant La Commission d'Examen :

Pr. BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	Univ. Mostaganem	Président
Dr. DJAFER Abderrahmane	MCA	Univ. Chlef	Examineur
Dr. DRIOUCH Aouatef	MCA	Univ. Mostaganem	Examineur
Dr. BENHAMADI Samia	MCA	U.S.T - Oran	Examineur
Pr. IDDOU Abdelkader	Professeur	Univ. Adrar	Dir. de thèse
Pr. AZIZ Abdallah	Professeur	Univ. Mostaganem	Co-Directeur

Résumé

La pollution des eaux et des sols par certains produits chimiques d'origine industrielle ou agricole constitue une source de dégradation de l'environnement. Actuellement, la pollution suscite un intérêt particulier à l'échelle internationale.

La dépollution des eaux contaminées par les colorants et les métaux lourds s'avère nécessaire pour la protection de l'environnement. A cette fin, beaucoup de techniques de traitement ont été développées, mais malheureusement, ces technologies sont coûteuses. Il faut noter qu'il existe une méthode simple pour le traitement des eaux de rejet industriel et qui est l'adsorption. Cette technique est très attrayante pour sa simplicité et son faible coût. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif, car il possède des propriétés d'adsorption et de sélectivité exceptionnelles. Ce type d'adsorbant étant onéreux a poussé les scientifiques à développer de nouveaux matériaux biologiques. Le marc de raisin constitue une source importante de déchets agricoles. En fait, ces sous-produits sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique. A cette fin nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un adsorbant à base de ce déchet par activation chimique et physique. Des tests d'adsorption réalisés sur des solutions synthétiques de plomb et de colorant après l'optimisation des paramètres analytiques, montrent que l'adsorption du plomb n'est pas réalisable avec notre matériaux par ailleurs avec le colorant rouge Bemacid RB-ETL, est possible. Les isothermes d'adsorptions obtenues sont parfaitement décrites par les modèles de Langmuir et Freundlich pour les matériaux brut (MRL₅₀₀) et activés : thermiquement et thermiquement-chimiquement (MRMB, MRMA, MRFB, MRFA, MRZnMA, MRZnFB et MRZnFA). Excepté le MRZnMB qui est parfaitement décrit par le modèle de BET. La capacité maximale d'adsorption du colorant RB-ETL à température ambiante vaut 91,12 mg/g pour le matériau MRZnMB à pH 1.

La modélisation des cinétiques du colorant rouge Bemacid RB-ETL montre que la cinétique de pseudo-second ordre décrit mieux les résultats expérimentaux pour les différents matériaux, et l'étude révèle un processus endothermique, spontané pour le colorant rouge Bemacid RB-ETL.

L'étude comparative des capacités maximales d'adsorption par rapport à d'autres adsorbants montre que les résultats sont satisfaisants et que l'adsorbant élaboré pourrait contribuer dans la dépollution des effluents industriels.

Mots-Clé: Adsorption; marc de raisin; colorant; modélisation.

Summary

Pollution of water and soil by certain chemicals of industrial or agricultural origin constitutes a source of environmental degradation. Currently, pollution is of particular interest internationally.

The remediation of water contaminated with dyes and heavy metals is necessary for environmental protection. To this end, many treatment techniques have been developed, but unfortunately, these technologies are expensive. It should be noted that there is a simple method for the treatment of industrial wastewater and that is adsorption. This technique is very attractive for its simplicity and low cost. The most widely used adsorbent is activated carbon because it has exceptional adsorption and selectivity properties. This type of adsorbent being expensive has pushed scientists to develop new biological materials. Grape marc is an important source of agricultural waste. In fact, these by-products are nevertheless likely to be of economic interest. To this end we are interested in the development of an adsorbent based on this waste by chemical and physical activation. Adsorption tests carried out on synthetic lead and dye solutions after optimization of the analytical parameters, show that the adsorption of lead cannot be achieved with our materials, moreover with the red dye Bemacid RB-ETL, is possible. The adsorption isotherms obtained are perfectly described by the Langmuir and Freundlich models for raw materials (MRL₅₀₀) and activated: thermally and thermally-chemically (MRMB, MRMA, MRFB, MRFA, MRZnMA, MRZnFB and MRZnFA). Except for the MRZnMB which is perfectly described by the BET model. The maximum adsorption capacity of the RB-ETL dye at room temperature is 91.12 mg / g for the MRZnMB material at pH 1.

The modeling of the kinetics of the Bemacid RB-ETL red dye shows that the pseudo-second order kinetics better describes the experimental results for the different materials, and the study reveals a spontaneous endothermic process for the Bemacid RB-ETL red dye. A comparative study of the maximum adsorption capacities compared to other adsorbents shows that the results are satisfactory and that the adsorbent developed could contribute to the depollution of industrial effluents.

Keywords: Adsorption; grape marc; dye; modelization.

المخلص

يشكل تلوث المياه والتربة بواسطة مواد كيميائية معينة ذات منشأ صناعي أو زراعي مصدرًا للتدهور البيئي. حاليًا، التلوث ذو أهمية خاصة على الصعيد الدولي. إن معالجة المياه الملوثة بالأصبغ والمعادن الثقيلة ضرورية لحماية البيئة. تحقيقًا لهذه الغاية، تم تطوير العديد من تقنيات العلاج، ولكن للأسف، هذه التقنيات باهظة الثمن. وتجدر الإشارة إلى أن هناك طريقة بسيطة لمعالجة مياه الصرف الصناعي وهي الامتزاز. هذه التقنية جذابة للغاية لبساطتها وتكلفتها المنخفضة. أكثر المميزات المستخدمة على نطاق واسع هو الكربون المنشط، لأنه يتميز بامتصاص استثنائي وخصائص انتقائية. هذا النوع من المميزات باهظ الثمن دفع العلماء إلى تطوير مواد بيولوجية جديدة. يعتبر عنب مارك مصدرًا هامًا للنفايات الزراعية. في الواقع، من المحتمل أن تكون هذه المنتجات الثانوية ذات أهمية اقتصادية. تحقيقًا لهذه الغاية، كنا مهتمين في تطوير المميزات على أساس هذه النفايات عن طريق التنشيط الكيميائي والفيزيائي. تُظهر اختبارات الامتزاز التي يتم إجراؤها على حلول الرصاص والصبغة الاصطناعية بعد تحسين المعلمات التحليلية، أن امتزاز الرصاص لا يمكن تحقيقه بموادنا، علاوة على الصبغة الحمراء للمواد Freundlich و Langmuir الامتزاز التي تم الحصول عليها بشكل مثالي من قبل نماذج isotherms، هو ممكن. يتم وصف Bemacid RB-ETL (MRZnMA و MRZnFB و MRZnFA و MRFA و MRFB و MRMA و MRMB) وتنشيطها: حراريًا وكيميائيًا كيميائيًا (MRL₅₀₀) الخام في درجة حرارة الغرفة هي 91.12 ملغ / RB-ETL قدرة الامتصاص القصوى لصبغة BET. الموصوف بشكل مثالي من قبل نموذج MRZnMB باستثناء عند الرقم الهيدروجيني 1 MRZnMB جم لمواد.

إن حركيات المرتبة الثانية الزائفة تصف بشكل أفضل النتائج التجريبية للمواد المختلفة، وتكشف Bemacid RB-ETL تظهر نمذجة حركية الصبغة الحمراء أظهرت دراسة مقارنة للسعات القصوى للامتصاص مقارنة بالمميزات. الدراسة ماصة للحرارة وتلقائية للصبغة الحمراء. الأخرى أن النتائج مرضية وأن المميزات المطورة يمكن أن تساهم في تلوث النفايات السائلة الصناعية.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز; مارك العنب; صبغ; تصميم.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience pour mener à bon terme ce travail.

Une vive pensée au professeur Feu M. S. OUALI.

Un grand merci à mon directeur de thèse, Monsieur le Pr. IDDOU Abdelkader, et mon co-directeur Pr. AZIZ Abdallah.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'Université Abdelhamid Ibn Badis. Mostaganem, dirigé par le professeur BENTOUAMI Abdelhadi. Merci de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

J'associe à ces remerciements Monsieur le professeur Jean Claude JUMAS du laboratoire des Agrégats et des Interfaces des matériaux pour l'Energie à l'institut Charles Guerart à l'université de Montpellier II, ainsi que toute son équipe pour les caractérisations. Je remercie aussi Dr. Hafida HENTIT pour son aide quant à la caractérisation des matériaux.

Merci au Dr. A. BAGHDAD de l'université de Mostaganem, Dr. A. DJAFAR de l'université de Chlef et Dr. A. BENHAMMADI de l'UST-Oran qui me font honneur en acceptant de participer au jury.

Je tiens à remercier Mme. DAOUD Meriem Ingénieur au laboratoire de valorisation des matériaux et les collègues : Dr. F.OUAZANI. Dr. H. AGUEDAL, pour leurs aide.

Dédicaces

Je tiens à remercier en premier lieu Dieu le tout Puissant qui nous a donné les capacités physiques et morales ainsi que le courage et la santé pour la réalisation de ce travail.

Je dédie ce travail à la mémoire de :

Mon Frère

Je remercie toute ma famille pour son aide inestimable, en particulier mes parents.

À mon frère

À mes sœurs

Ainsi que tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail;

À mes meilleures amies : Fouzia, Soumia

À l'équipe de recherche de laboratoire de valorisations des matériaux.

À Merieme, Imene, Bahia, Sarah, Hassiba et Hakim. . .

Sommaire

Titres	page
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I :POLLUTION DES ECOSYSTEMES	
I.1.POLLUTION DE L' AIR.....	7
I.1.1. Différents types de pollutions atmosphériques	8
I.1.2. Polluants atmosphériques, gaz à effet de serre et changement climatique	8
I.1.3. Sources de pollution	9
1. Polluants primaires	9
2. Polluants secondaires.....	10
I.1.4. Impact de la pollution atmosphérique	10
1. A l'échelle sanitaire	10
2. A l'échelle planétaire	11
I.2. POLLUTION DES SOLS	11
I.2.1 Causes possibles	12
I.2.2. Conséquences possibles sur la santé	12
I.2.3 Indicateurs de toxicité ou qualité des sols	13
I.3. POLLUTION DE L'EAU	13
I.3.1. Les sources de la pollution	13
1. Source urbaine	13
2. Source industrielle	14
I.3.2. Principaux polluants rencontrés dans les eaux industrielles	14
1. Matières en suspension	15
2. Matières colloïdales	15
3. pollution dissoute	16
4. Pollution non-miscible	18
I.3.3. Source agricole	19
1. Source naturelle	19
2. Source microbiologique	19
I.3.4. Les types de polluants	19
1. polluants organiques	20

2. Polluants inorganiques	21
I.3.5. Paramètres de pollution des eaux	21
1. Matières en suspension (MES)	21
2. Sels minéraux	22
3. Éléments nutritifs	22
4. Microorganismes	22
5. Phénols	22
I.3.6. Métaux lourds	23
1. Définition	23
2. La toxicité des métaux lourds	23
3. Sources d'émission	23
4. Normes de rejets	24
I.3.7. Les matières colorantes	24
1. Origine de matières colorantes	24
2. Toxicité des colorants	25
3. Utilisation des colorants	25
4. Composition chimique des colorants	25
<hr/> CHAPITRE IIEPURATION DES EAUX APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE <hr/>	
II.1. EPURATION DES EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES	32
II.1.1. Prétraitements	32
1. Dégrillage	32
2. Dessablage	32
3. Déshuilage-dégraissage	33
II.1.2. Traitement physicochimique	33
1. Coagulation-Floculation	33
2. Décantation	33
3. Flottation	34
II.2. TRAITEMENTS BIOLOGIQUES	34
II.2.1. Les procédés biologiques extensifs	34
II.2.2. Les procédés biologiques intensifs.....	34
1. Disques biologiques	35
2. Lits bactériens	35
3. Boues activées	35

II.3. ADSORPTION	35
II.3.1. Adsorption chimique	35
II.3.2. Adsorption physique	36
II.3.3. Facteurs influençant l'adsorption	36
II.4. ADSORBANTS CONVENTIONNELS	37
II.4.1. Charbons actifs	38
II.4.2. Zéolithes	38
II.4.3. Alumines activées	38
II.4.4. Gels de silice	39
II.5. ADSORBANTS NON CONVENTIONNELS (BIOSORBANTS)	39
II.5.1. Cellulose	40
II.5.2. Lignine	40
II.5.3. Chitine	41
II.6. MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION	42
II.6.1. Modèle pseudo- premier ordre	42
II.6.2. Modèle pseudo-second ordre (Blanchard)	42
II.6.3. Modèle d'Elovich	43
II.6.4. Modèle de la diffusion intra particulaire	43
II.7. ISOTHERMES D'ADSORPTION	44
II.7.1. Modélisation des isothermes d'adsorption en mode Batch (statique)	45
<i>Modèle linéaire (de NERNST)</i>	46
<i>Modèle de Langmuir</i>	46
<i>Modèle de Freundlich</i>	47
<i>Modèle de Temkin</i>	47
<i>Modèle de B.E.T (Brunauer Emmett et Teller)</i>	48
II.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption en mode dynamique	50
Chapitre IIIMATÉRIELS, MÉTHODES ET CARACTÉRISATIONS	
III.1 ORIGINE DES MATERIAUX	57
III.2. PREPARATION DES MATERIAUX	57
III.2 1. Séchage	57
III.2 2. Broyage et Tamisage	57
III.2.3. Traitement thermique	58
III.2.4. Traitement physique/chimique	58

III.3. SOLUTIONS ANALYTIQUES	58
III.4. ELIMINATION DU COLORANT RB-ETL PAR LES MATERIAUX	60
III.4.1. Effet du pH	60
III.4.2. effet du temps de contact	60
III.4.3. Étude de l'équilibre d'adsorption du colorant RB-ETL	60
III.5. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES SUPPORTS TESTÉS.....	60
III.5.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	61
III.5.2 Microscope électronique à balayage (MEB)	64
III.6. ELIMINATION DU PLOMB EN SOLUTION AQUEUSE	67
III.6.1. Effet de la cinétique sur l'adsorption du plomb	67
III.6.2. Étude de l'équilibre d'adsorption du plomb	68

Chapitre IV :ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

IV.1. EFFET DU pH SUR L' ADSORPTION DU COLORANT RB-ETL	72
IV.2. EFFET DE LA CINETIQUE SUR L' ADSORPTION DE RB-ETL	74
IV.3. DETERMINATION DE L'ORDRE CINETIQUE	76
IV.3.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)	76
IV.3.2 Modèle cinétique pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mc Kay)	77
IV.3.3. Modèle cinétique d'Elovich	83
IV.3.4. Diffusion intra particulaire (Modèle de Weber et Morris)	86

**Chapitre V : ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVÉS
THERMIQUEMENT**

V.1. EFFET DU pH SUR L'ELIMINATION DU COLORANT RB-ETL	92
V.2. EFFET DE LA CINETIQUE SUR L'ELIMINATION DU COLORANT RB-ETL.....	94
V.2.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre (Lagergren).....	96
V.2.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre (Ho et McKay).....	96
V.2.3 Modèle d'Elovich	100
V.2.4. Modèle de diffusion intra particulaire (Weber et Morris)	100
V.3. ETUDE DE L'EQUILIBRE D' ADSORPTION DU COLORANT RB-ETL SUR LES MATERIAUX THERMIQUEMENT ACTIVES	104
V.3.1 Modélisation des Isothermes	104

**Chapitre VI :ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX
ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT**

VI.1. EFFET DU pH SUR L' ADSORPTION DU COLORANT RB-ETL	119
VI.2. EFFET DE LA CINETIQUE SUR L' ADSORPTION DU COLORANT RB-ETL.....	121
VI.2.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)	123
VI.2.2 Modèle cinétique pseudo-second ordre (Ho et Mc Kay)	125
VI.2.3 Modèle d'Elovich	127
VI.2.4. Modèle de diffusion intra particulaire Weber et Morris	129
VI.3. ETUDE DE L'EQUILIBRE D' ADSORPTION DU COLORANT RB-ETL SUR LES MATERIAUX THERMIQUEMENT ACTIVES	131
VI.3.1 Modélisation des Isothermes	133
Conclusion générale	145

Liste des figures

Figures	Titres	pages
Figure 1.	Comportement des polluants dans le milieu aquatique	12
Figure 2.	Structure de cellobiose	40
Figure 3.	Structure partielle de la lignine	41
Figure 4.	Structure de la chitine	42
Figure 5.	Classification des isothermes	45
Figure 6.	Diagramme schématique de traitement du matériau brut (MR)	59
Figure 7.	Spectre infrarouge (FTIR) du matériau brut MRL ₅₀₀ .	61
Figure 8.	Spectres infrarouge (FTIR) des matériaux traités thermiquement (MRMA, MRMB, MRFA et MRFB)	62
Figure 9.	Spectres infrarouge (FTIR) des matériaux traités chimiquement et thermiquement (MRZnMA, MRZnMB, MRZnFA et MRZnFB)	62
Figure 10.	Photos MEB de MRL500	64
Figure 11.	Photos MEB des matériaux : a) MRMA b) MRMB c) MRFA d) MRFB	65
Figure 12.	Photos MEB de matériaux : a) MRZnFA b) MRZnFB c) MRZnMA d) MRZnMB	66
Figure 13.	Cinétique d'élimination du Plomb sur le matériau MRL ₅₀₀	67
Figure 14.	Isotherme d'adsorption du Plomb sur les matériaux MRL ₅₀₀ et MRFB.	68
Figure 15.	Modélisation selon Langmuir I de l'adsorption du Plomb.	69
Figure 16.	Effet du pH sur l'efficacité des matériaux à différentes granulométries	73
Figure 17.	Évolution de la quantité adsorbée de RB-ETL sur les matériaux MRL et MRNL à différentes granulométries	75
Figure 18.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de pseudo-premier ordre sur les matériaux MRNL ₂₅₀ , MRNL ₅₀₀ et MRNL ₁₀₀₀ .	79
Figure 19.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de pseudo-premier ordre sur les matériaux MRL ₂₅₀ , MRL ₅₀₀ et MRL ₁₀₀₀ .	80
Figure 20.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de pseudo-second ordre sur les matériaux MRNL ₂₅₀ , MRNL ₅₀₀ et MRNL ₁₀₀₀ .	81
Figure 21.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de pseudo-second ordre sur les matériaux MRL ₂₅₀ , MRL ₅₀₀ et MRL ₁₀₀₀ .	82
Figure 22.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle d'Elovich sur les matériaux MRNL ₂₅₀ , MRNL ₅₀₀ et MRNL ₁₀₀₀	84

Figures	Titres	pages
Figure 23.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle d'Elovich sur les matériaux MRL ₂₅₀ , MRL ₅₀₀ et MRL ₁₀₀₀ .	85
Figure 24.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de diffusion intra particulaire sur les matériaux MRNL ₂₅₀ , MRNL ₅₀₀ et MRNL ₁₀₀₀	87
Figure 25.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de diffusion intra particulaire sur les matériaux MRL ₂₅₀ , MRL ₅₀₀ et MRL ₁₀₀₀ .	88
Figure 26.	Effet du pH sur l'efficacité des matériaux thermiquement activé : MRL ₅₀₀ , MRFA, MRFB, MRMA et MRMB, dans l'élimination du colorant RB-ETL.	93
Figure 27.	Évolution de la quantité adsorbée de RB-ETL sur les matériaux MRL ₅₀₀ , MRFA, MRFB, MRMA et MRMB	95
Figure 28.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle pseudo-premier ordre sur les matériaux MRMB, MRL ₅₀₀ , MRMA, MRFA et MRFB.	97
Figure 29.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL par les matériaux MRMB, MRL ₅₀₀ , MRMA, MRFA et MRFB, selon le modèle pseudo-second ordre.	99
Figure 30.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL par les matériaux MRMB, MRL ₅₀₀ , MRMA, MRFA et MRFB, selon le modèle d'Elovich.	101
Figure 31.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL par les matériaux MRMB, MRL ₅₀₀ , MRMA, MRFA et MRFB, selon le modèle de diffusion intra particulaire.	103
Figure 32.	Isotherme d'adsorption du colorant RB-ETL sur MRL ₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB.	105
Figure 33.	Modélisation selon Langmuir I du colorant RB-ETL sur MRL ₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB	107
Figure 34.	Modélisation selon Langmuir II du colorant RB-ETL sur MRL ₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB	108
Figure 35.	Modélisation selon Freundlich du colorant RB-ETL sur MRL ₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB	111
Figure 36.	Modélisation selon Temkin du colorant RB-ETL sur MRL ₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB.	112
Figure 37.	Effet du pH sur l'efficacité des matériaux activés chimiquement et thermiquement: MRL ₅₀₀ , MRZnFA, MRZnFB, MRZnMA et MRZnMB, dans l'élimination du colorant RB-ETL.	120
Figure 38.	Évolution de la quantité éliminée de RB-ETL sur les matériaux MRL ₅₀₀ , MRZnFA, MRZnFB, MRZnMA et MRZnMB	122

Figures	Titres	pages
Figure 39.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle pseudo-premier ordre sur les matériaux MRZnMB, MRL ₅₀₀ , MRZnMA, MRZnFA et MRZnFB	124
Figure 40.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle pseudo-second ordre sur les matériaux MRZnMB, MRL ₅₀₀ , MRZnMA, MRZnFA et MRZnFB	126
Figure 41.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle d'Elovich sur les matériaux MRZnMB, MRL ₅₀₀ , MRZnMA, MRZnFA et MRZnFB	128
Figure 42.	Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de diffusion intra particulaire sur les matériaux MRZnMB, MRL ₅₀₀ , MRZnMA, MRZnFA et MRZnFB	130
Figure 43.	Isotherme d'équilibre de l'adsorption du colorant RB-ETL sur MRL ₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB ; MRZnMA et MRZnMB	132
Figure 44.	Modélisation selon Langmuir I du colorant RB-ETL sur MRL ₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB et MRZnMA	134
Figure 45.	Modélisation selon Langmuir II du colorant RB-ETL sur MRL ₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB et MRZnMA	135
Figure 46.	Modélisation selon Freundlich du colorant RB-ETL sur MRL ₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB et MRZnMA	137
Figure 47.	Modélisation selon Temkin du colorant RB-ETL sur MRL ₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB et MRZnMA	138
Figure 48.	Modélisation selon BET du colorant RB-ETL sur MRZnMB.	141

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau 1.	Seuil de toxicité de polluants organiques.	20
Tableau 2.	Seuil de toxicité des polluants minéraux	21
Tableau 3.	Normes de rejets en métaux lourds en Algérie.	24
Tableau 4.	Différents modèles d'isothermes à deux paramètres et à trois paramètres.	49
Tableau 5.	Modèles d'adsorption mono-composé de type Langmuir-Freundlich	50
Tableau 6.	Modélisation des isothermes d'adsorption en mode dynamique	51
Tableau 7.	Paramètres du modèle cinétique pseudo-premier ordre	76
Tableau 8.	Paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre	77
Tableau 9.	Paramètres cinétique du modèle d'Elovich	83
Tableau 10.	Paramètres du Modèle cinétique de diffusion intra particulaire	86
Tableau 11.	Paramètres du modèle cinétique pseudo-premier ordre	96
Tableau 12.	Modèle cinétique pseudo-second ordre	98
Tableau 13.	Paramètres du modèle cinétique d'Elovich	100
Tableau 14.	Paramètres du modèle cinétique de diffusion intra particulaire	102
Tableau 15.	Paramètres d'équilibres des différents modèles testés	110
Tableau 16.	Capacité d'adsorption de quelques matériaux	113
Tableau 17.	Paramètres du modèle cinétique pseudo-premier ordre	123
Tableau 18.	Paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre	125
Tableau 19.	Paramètres du modèle cinétique d'Elovich	127
Tableau 20.	Paramètres du modèle cinétique diffusion intra particulaire	129
Tableau 21.	Paramètres d'équilibres des différents modèles testés	139
Tableau 22.	Paramètres du modèle BET	140

Introduction générale

INTRODUCTION

Le thème de l'environnement a commencé à prendre une importance en 1992 lors de la conférence des Nations Unies pour l'environnement. Cela a permis aux cours des dernières années une évolution des attitudes et de la réflexion, et les différents débats ont dégagé un consensus sur la nécessité d'intégrer à la croissance économique la protection de l'environnement, sur la base d'un concept nouveau «le développement durable». [1]

En Algérie, la situation en matière de dégradation de l'environnement constitue des menaces tangibles contre les ressources naturelles et la santé publique. Depuis l'indépendance, l'Algérie a investi considérablement dans les différents secteurs économiques. Malheureusement, ces derniers ne bénéficièrent d'aucune stratégie qui permette la création d'un harmonieux équilibre avec la nature. L'essor industriel, qui a amélioré le mode de consommation, et l'augmentation exponentielle de la population, sont parmi les facteurs qui ont amplifié la crise environnementale. Ceci a contribué, d'une part à surexploiter les ressources naturelles, et d'autre part à une augmentation substantielle des déchets, qui a été estimée à 10,3 millions de tonnes par an. [2]

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité. Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. Les eaux résiduaires de ce type d'industrie, sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles, des nappes souterraines, des terres agricoles, de la faune et de la flore [3]. En fait, les différents colorants, utilisés dans cette industrie, causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils ne soient déversés dans le milieu récepteur [4]. Les colorants issus de ces industries, sont synthétiques organiques. Ce sont des composés qui présentent une grande affinité avec le textile sur lesquelles ils sont appliqués. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique [5].

La décoloration des rejets textile a fait l'objet de très nombreuses études. Les procédés physico-chimiques tels que la coagulation-floculation, l'oxydation avancée, l'adsorption et la filtration membranaire ont largement été étudiés et ont révélé une grande efficacité de décoloration des eaux [6].

INTRODUCTION

En revanche, les procédés de traitement biologique sont très peu utilisés dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de leur faible biodégradabilité ; A l'échelle industrielle, on utilise le traitement mixte (physico-chimique/biologique) [7]. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, de fonctionnement et du coût [8,9]. Le manque ou l'insuffisance des systèmes de traitement mène ainsi à leur accumulation dans le cycle de l'eau. La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur car tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce [10]. L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasse, résidus agricoles, sous produits industriels, en particulier sur le charbon actif) a fait l'objet de beaucoup de travaux [11-13]. Les recherches sont axées sur l'utilisation adsorbants de faible coût, disponible localement, fabriqué à partir des sources naturelles. Parmi ces matériaux, les charbons synthétisés à partir des résidus d'agriculture sont les plus utilisés pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché : peau de pomme [14], les noyaux des dattes [15], les noyaux d'olives [16, 17], les noyaux de pêches [18], les épis de maïs [19] et les marc de café [20-22], les déchets de thé [23], la bagasse [24], les coquilles de noix de coco [25] et les noyaux d'abricot [26]... peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial [27].

L'objectif de notre étude à pour but de synthétiser des charbons à partir de déchets de l'industrie agro-alimentaire. Il s'agit de la transformation du raisin *Vitis labrusca* qui aboutit à un déchet appelé Marc de Raisin. Ces charbons sont préparés par carbonisation au microonde et au four avant et après activation au chlorure de zinc. Ces matériaux sont utilisés dans l'élimination d'un colorant industriel (Rouge Bemacid (RB-ETL)) et d'un métal lourd (le plomb).

INTRODUCTION

Pour une bonne compréhension de notre étude nous l'avons présenté sous six chapitres :

- Le chapitre I, portera sur une synthèse bibliographique qui sera axée sur la pollution où nous détaillerons les différents types ainsi que leurs sources ;
- Le chapitre II, rassemblera des généralités sur les traitements classiques des eaux et on décrira les phénomènes de surface en focalisant notre intérêt sur le phénomène d'adsorption, les adsorbants et les biosorbants ;
- Dans le chapitre III, on présentera les protocoles de préparation des adsorbants à partir du Marc de Raisin ainsi que leurs caractérisations par différentes techniques physico chimiques à savoir, l'infrarouge (IR), la microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- Les résultats relatifs à l'adsorption du rouge Bemacid-ETL sur les adsorbants bruts à différentes granulométries lavés et non lavés, en mode Batch feront objet dans le chapitre IV ;
- Le chapitre V, est consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus après l'adsorption du colorant RB-ETL sur les matériaux activés thermiquement en mode batch ;
- Le chapitre VI rassemblera les résultats de l'élimination du colorant étudié par les matériaux obtenus après activation chimique par $ZnCl_2$ et thermique par microonde et le four.

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

INTRODUCTION

Références

1. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE). État de l'environnement et politiques suivies. Alger. Algérie, 2003.
2. Rapport sur la gestion des déchets solides en Algérie. ANGED. Algérie. 2014.
3. L.A. Ramírez-Montoya, V. Hernández-Montoya, M.A. Montes-Morán. (2014). «Gestión para la innovación de los ambientes de aprendizaje: Recursos, experiencias e innovaciones en Iberoamérica» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 109. 9-20.
4. Z. Emami, S. Azizian. (2014). «Preparation of activated carbon from date sphate using Microwave irradiation and investigation of its capability for removal of dye pollutant from aqueous media». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 108 176–184.
5. H. Ben Mansour. (2012). «Colorants textiles - Biodégradation et toxicité». Ed. Universitaires Européennes. Sarrebruck. Allemagne.
6. N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee. (2003). «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 157. 111-116.
7. J. Paya, M.V. Borrachero, J. Monzo, E. Peris-Mora, F. Amahjour. (2000). «Acomparative Study for Removal of Dyes from Textile Effluents by Low Cost Adsorbents». *Cement Concrete Research*. 31. 41-49.
8. Article L220-2 du Code de l'environnement.2010.
9. S. Pannuzo, J.M. Rovel. (2000). «*L'eau, l'industrie, les nuisances*». Ed. Johanet. Paris. France.
10. A. Bes-Pia, J.A. Mendoza-Roca, L. Roig-Alcover, A. Iborra-Clar, M.I. Alcaina-Miranda. (2003). «Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry». *Desalination*. 157. 81-86.
11. K.K.H. Choy, G. McKay, J.F. Porter. (1999). «Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon». *Resources Conservation and Recycling*. 27. 57–71.
12. P.P.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira. (2004). « Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries». *Water Research*. 38. 2043-2052.
13. V. Gomez., M.S. Larrechi, M.P. Callao. (2007). «Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon». *Chemosphere*. 69. 1151-1158.

INTRODUCTION

14. F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. (2001) «Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp». *Carbon* 39 1103-1116.
15. M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. (2012) «Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons». *Fluids Phases Equilibrium*. 317. 9-14.
16. M. Berrios, M. A. Martin, A. Martin. (2012). «Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18. 780-784.
17. A. Aziz, E. Elandaloussi, B. Belhalfaoui, M. Said Ouali, L.C. De Ménorval. (2009). «Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions». *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 73. 192-198.
18. A.A. Attia, B.S. Girgis, N.A. FathyRole. (2008). «Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies». *Dyes and Pigments*. 76. 282 -289.
19. A-N.A. El-Hendawy, S.E. Samra, B.S. Girgis. (2001). «Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 180. 209–221.
20. M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascón. (2003). «Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid». *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*. 70. 779-784.
21. G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.C. Mitropoulos. (2012). «Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach». *Chemical Engineering Journal*. 189-190. 148-159.
22. A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. (2005). «Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds bychemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄». *Journal Hazardous Materials*. B.119. 189-194.
23. E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas. (2008). «A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave». *Fuel*. 87. 3278-3285.
24. M. Valix, W.H. Cheung, G. McKay. (2004). «Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption». *Chemosphere*. 56. 493–501.

INTRODUCTION

25. J. Laine, A. Calafat, M. Labady. (1989). «Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated». *Carbon*. 27(2). 191-195.
26. Y. Onal. (2006). «Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot». *Journal Hazardous Materairls*. B137. 1719-1728.
27. A.L. Cazetta, A.M.M. Vargas, E.M. Nogami, M.H. Kunita M.R. Guilherme, A.C. Martins, T.L. Silva, J.C.G. Moraes, V.C. Almeida. (2011). «NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption». *Chemical Engineering Journal*. 174. 117-125.
28. N.M. Mahmoodi, O. Masrouri, A.M. Arabi, (2014). «Synthesis of porous adsorbent using microwave assisted combustion method and dye removal» *Journal of Alloys and Compounds*. 602. 210-220.
29. H. Wang, Y. Shi, G. Le. (2014). «Rapid microwave-assisted synthesis of polydextrose and identification of structure and function». *Carbohydrate Polymers*. 113 225–230.

CHAPITRE I

CHAPITRE I

POLLUTION DES ECOSYSTEMES

La pollution est la dégradation d'un écosystème par l'introduction, généralement humaine, de substances ou de radiations altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de cet écosystème [1]. Par extension, le mot désigne aussi parfois les conséquences de phénomènes géologiques comme une éruption volcanique [2]. La pollution d'origine humaine peut avoir un impact très important sur la santé et dans la biosphère. C'est après la seconde guerre mondiale qu'une prise de conscience des répercussions des activités humaines sur l'environnement voit le jour, parallèlement à la naissance de l'écologisme et de l'écologie.

Pollution vient du latin *polluere* (= por + luo) qui signifie « souiller en mouillant », « salir » et surtout « profaner » [3]. Historiquement, la pollution est la profanation ou la souillure d'un objet ou d'une demeure sacrée par des substances impures [4]. C'est clairement un mot d'origine cultuelle [5]. Au sens large, la pollution peut être anthropique (c'est-à-dire induite par l'Homme) ou d'origine naturelle [6]. La notion de pollution appelle donc celle de contamination d'un ou plusieurs composants des écosystèmes (air, eau, sol), d'un organisme (qui peut être l'être humain) ou d'un groupe d'organismes, ou ayant une incidence sur l'écosystème, au delà d'un seuil ou norme. La contamination peut notamment s'étendre ou se modifier via le réseau trophique (chaîne alimentaire : bioconcentration, bioturbation). [7]

I.1. POLLUTION DE L'AIR

La pollution de l'air (ou pollution atmosphérique) est une altération de la qualité de l'air pouvant être caractérisée par des mesures de polluants chimiques, biologiques ou physiques- gazeux, particuliers, radiologiques et parfois liquides - présents dans l'air, ayant des conséquences préjudiciables à la santé humaine, aux êtres vivants, au climat, ou aux biens matériels [8]. Ces polluants peuvent être d'origine naturelle ou anthropique et concerner l'air atmosphérique et/ou l'air intérieur des espaces clos (véhicules, maisons, usines, bureaux).

Ils constituent généralement des cocktails de polluants tels que des particules en suspension, ou autres substances dont la concentration et les durées de présence suffisent à produire un effet toxique et/ou écotoxique. Ils peuvent interagir avec la lumière (pollution photochimique). [2, 9]

I.1.1. Différents types de pollutions atmosphériques

On compte aujourd'hui des dizaines de milliers de molécules différentes, polluants avérés ou suspectés qui, pour beaucoup, agissent en synergie entre eux et avec d'autres paramètres (ultraviolets solaire, hygrométrie, acides, etc.). Les effets de ces synergies sont encore mal connus. Cette pollution atmosphérique (ou intérieure) est un enjeu de santé publique, au niveau mondial comme individuel [10].

Cette pollution peut revêtir de multiples formes et être :

- brève ou chronique ;
- visible (fumée) ou invisible (pesticides dans l'air [11], benzène de l'essence) ;
- émise massivement ou en faible dose ;
- émise en quantité dispersée (exemple : pollution émise par les centaines de millions de pots d'échappement) ;
- locale et émise par une source fixe (exemple : cheminée, usine), ou émise par des sources mobiles (épandeurs de pesticides, transport routier, maritime ou aérien), l'ensemble de ces sources contribuent à une pollution globale intérieure ou extérieure (exemple : augmentation de l'effet de serre due au CO₂ ou composés organiques volatils dans l'espace domestique) ; [12]
- naturelle (exemple : gaz volcaniques) ou d'origine anthropique.

I.1.2. Polluants atmosphériques, gaz à effet de serre et changement climatique

Les pollutions de l'air et les gaz à effet de serre ne doivent pas a priori être confondus, mais ce sont parfois les mêmes et le dérèglement climatique pourrait avoir des conséquences, souvent aggravantes et synergiques, sur la plupart des pollutions de l'air. [13-16]

Les espèces polluantes émises ou transformées dans l'atmosphère sont très nombreuses. Même si leurs concentrations sont très faibles (mesurées en général en µg/m³), elles peuvent avoir des effets notamment sur la santé :

- soit au contraire en surfavorisant certaines expressions (exemple : nitrates ou phosphates agricoles, favorisant une flore nitrophile au détriment des autres espèces, voire l'eutrophisation ou la dystrophisation des zones humides, baies marines, évoluant vers des zones mortes dans les cas les plus graves) ;

- Il peut aussi s'agir d'introduction d'espèces ou de pollution génétique pouvant perturber le fonctionnement des écosystèmes, c'est à dire l'introduction d'espèces ou de gènes dans un biotope d'où ils étaient absents (exemple. rat musqué ou OGM) ou de pollution par des gaz à effet de serre tels que le gaz carbonique ou le méthane, CFC.

Des pollutions d'origine environnementale peuvent être dues :

- aux conséquences directes ou indirectes de catastrophes naturelles, tels que le volcanisme ;
- à une pollution liée à des phénomènes naturels, tels que les éruptions solaires ;
- à une pollution d'un captage d'eau potable par un animal qui fera ses besoins à proximité, ou qui serait mort et en décomposition dans l'eau ;
- à la production de toxines lors du phénomène d'efflorescence algale.

I.1.3. Sources de pollution

Les sources de polluants atmosphériques peuvent être divisées en 2 catégories : les sources anthropiques et les sources biogéniques [2]. Par définition, une source anthropique est une source de pollution liée à l'activité humaine ; elle se subdivise en 3 catégories : secteur industriel, secteur résidentiel et transport. Les sources biogéniques sont les sources associées aux émissions d'origines naturelles liées à la biosphère [17-19] comme la formation des nuages de cendres associées aux éruptions volcaniques. [2]

Les polluants peuvent être classés comme primaires ou secondaires. Par définition, les polluants primaires sont ceux qui proviennent directement d'une source polluante identifiée [20] et les polluants secondaires sont ceux qui ne sont pas émis directement par des sources connues et identifiées. Au contraire, ils se forment dans l'air à la suite de réactions mettant en jeu les composés émis par les sources primaires [11,12].

1. Polluants primaires

Le monoxyde de carbone(CO) :il résulte de la combustion incomplète des combustibles fossiles (charbons, fuels, ...). Ce gaz est toxique (pour les êtres vivants) et peut causer des asphyxies mortelles à hautes concentrations. [21]

Le dioxyde de soufre (SO₂) : Ce gaz est produit naturellement par les volcans, il peut également être produit par différents procédés industriels comme les industries métallurgiques et les raffineries de pétrole. Ce gaz, toxique pour tous les êtres [9].

Les oxydes d'azote (NO_x) : ils comprennent notamment le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Ce sont des gaz fortement toxiques qui résultent de l'oxydation de l'azote de l'air par l'oxygène à température élevée, c'est dans les zones ayant une forte circulation automobile que nous observons de fortes concentrations en NO et NO₂ [2]. Dans ce contexte, les composés organiques volatiles issus de la combustion incomplète dans les moteurs, de l'évaporation des produits raffinés et de l'usage des solvants dans l'industrie des peintures [22] sont classés comme étant une source de polluants primaire ainsi que les particules en suspension qui sont d'une manière générale les fines particules solides ou liquides en suspension dans l'air [23].

2. Polluants secondaires

L'Ozone: sous des conditions climatiques particulières (comme une augmentation de l'irradiation solaire), en zone urbaine, beaucoup d'ozone se formera en fonction des oxydes d'azote qui sont donc présents en grande quantité [9].

Tous les polluants cités précédemment présentent des concentrations variables dans l'atmosphère et contribuent d'une façon directe ou indirecte à la pollution atmosphérique. [3]

I.1.4. Impact de la pollution atmosphérique

La pollution de l'air ne touche pas seulement la plus basse couche de l'atmosphère Certains polluants sont rejetés encore plus haut dans l'atmosphère. La pollution de l'air a un impact négatif sur la santé, et les écosystèmes.

1. A l'échelle sanitaire

La santé est intimement liée à l'exposition de l'homme à son environnement. Les effets sanitaires de la pollution atmosphérique peuvent varier en fonction de plusieurs paramètres nature et la concentration des polluants émis, la durée, le lieu et le niveau d'exposition à ces polluants. [24]

L'exposition chronique à faibles doses sur une longue période est suspectée d'être responsable, en particulier, de l'augmentation des cancers, de l'asthme et de maladies cardiovasculaires. [25]

2. A l'échelle planétaire

Pluies acides : Elles sont dues à la formation d'acides nitriques et sulfuriques formés par combinaison de pluie et d'oxydes d'azote et de soufre. Ces polluants proviennent des rejets en zones urbaines. Les pluies acides sont l'une des causes du dépérissement des lacs et des forêts [26].

Destruction de la couche d'ozone : La diminution de la couche d'ozone stratosphérique provient de l'action du chlore et du brome gazeux issus des activités domestiques. En diminuant, la couche d'ozone, pourrait engendrer des pathologies telles que des cancers de la peau, car les radiations U.V. ne sont plus filtrées par cette couche [27]

Modification de l'effet de serre: L'effet de serre est causé par l'accumulation de certains gaz comme le vapeur d'eau et le gaz carbonique en grande quantité, ce qui entraîne un échauffement de l'atmosphère [14].

I.2. POLLUTION DES SOLS

La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain...). Un sol est dit pollué quand il contient un ou plusieurs polluants ou contaminants susceptibles de causer des altérations biologiques, physiques et chimiques de l'écosystème [28]. Le sol est à l'interface de l'hydrosphère et de l'atmosphère. Généralement la pollution de ce dernier conduit à des implications diverses comme l'accumulation et le transfert d'un polluants dans la chaîne alimentaire à travers les organismes en contact direct ou indirect avec le sol (plantes, champignons, bactéries) [29].

Les principaux polluants des sols sont :

- les métaux lourds (arsenic, chrome, cuivre, cadmium, mercure, nickel, plomb, zinc...);
- les hydrocarbures (essences, fioul, huiles...);
- les solvants chlorés ou aromatiques ;
- les produits phytosanitaires (pesticides, herbicides).

I.2.1 Causes possibles

La pollution anthropogénique des sols a différentes origines : les industries, l'agriculture, les activités domestiques ou urbaines [27]. Les produits conçus pour améliorer les propriétés physico-chimiques des sols sont souvent riches en éléments traces métalliques (ETM) [30].

En conséquence, de nombreuses substances chimiques peuvent se retrouver dans les sols après transfert depuis les compartiments air et eau en interaction [31]. Les polluants organiques peuvent être en partie biodégradés mais les ETM sont persistants dans les sols. Les déchets miniers et industriels sont une source particulièrement importante de pollution des sols en plomb, cadmium et zinc.

I.2.2. Conséquences possibles sur la santé

L'Homme peut assimiler les contaminants présents dans les sols par trois voies majeures d'exposition : inhalation, absorption cutanée et ingestion [32]. Certains métaux lourds et métalloïdes sont connus pour leur pouvoir neurotoxique ou cancérigène par ingestion et/ou inhalation. L'ingestion de végétaux et de poussières contaminés est la voie d'exposition prédominante en ce qui concerne les ETM non volatils [30].

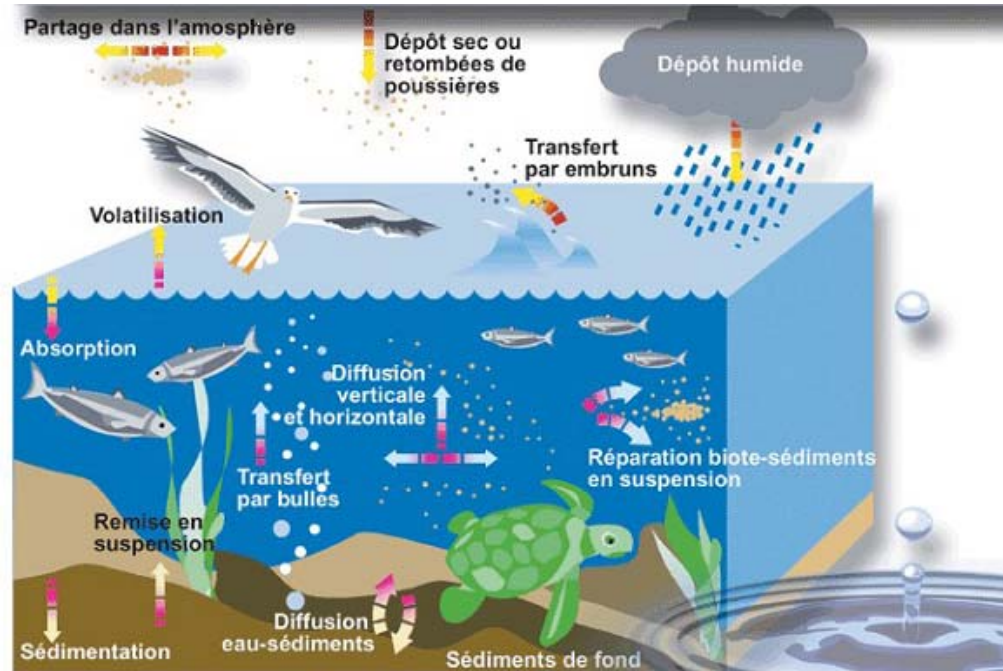


Figure 1. Comportement des polluants dans le milieu aquatique. [33]

I.2.3 Indicateurs de toxicité ou qualité des sols

Les bio indicateurs sont un ensemble d'organismes qui permet de façon pratique et sûre de caractériser l'état d'un système et de mettre en évidence leurs modifications naturelles ou provoquées [32,34]

Quelques organismes animaux du sol sont déjà utilisés comme bio-indicateurs. Leur vitesse de croissance et leurs capacités reproductives sont affectés par la pollution à titre d'exemple l'escargot, sont facile à suivre, semble être un indicateur intéressant, pour l'évaluation de la teneur en chrome bio-assimilable d'un sol par exemple ou de pesticides organo-phosphorés. [35]

I.3. POLLUTION DE L'EAU

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines. [36]

I.3.1. Les sources de la pollution

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états: solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux. [37]

1. Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les $\frac{3}{4}$ des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [38].

2. Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [39].

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité).

La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/L [17].

I.3.2. Principaux polluants rencontrés dans les eaux industrielles

Un polluant peut être soit insoluble dans un rejet (on a alors des matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension donnant des mélanges hétérogènes), soit soluble (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Dans le premier, on parle de pollution particulaire et dans le second de pollution dissoute. La pollution particulaire (MES et colloïdes) est, par exemple, émise par les filières agroalimentaires (abattoirs, fromageries, laiteries...), l'industrie chimique, les filières papetières ou encore les stations d'épuration. Néanmoins, la majorité des rejets sont des mélanges très complexes, constitués à la fois de pollutions particulaire et dissoute, et dont la composition varie selon leur provenance [40,41].

L'évaluation de la pollution peut être basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent. La classification la plus évidente est de répertorier les composés présents dans l'eau en fonction de leur taille. En effet, les eaux à traiter contiennent de nombreux composés qui forment quatre grandes catégories : les matières en suspension ou MES, les matières colloïdales et/ou supra-colloïdales, les matières dissoutes ou solubles et les matières non-miscibles [36].

Une autre classification est fondée sur la capacité des substances à être dégradées. On distingue deux classes principales : les matières biodégradables et les matières non biodégradables. Enfin, la structure chimique des composés présents dans l'eau permet également de distinguer les matières organiques des matières inorganiques. La caractéristique de la matière organique est de posséder au moins un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène (matière grasses, huiles, pesticides, phénols, azote organique...). La matière minérale ne contient pas de carbone (métaux, nitrates, nitrites, azote ammoniacal, phosphates, sulfates, chlorures...). [42]

1. Matières en suspension

Les matières en suspension ou MES ont une taille supérieure à 100 μm et peuvent être d'origine minérale, organique et/ou biologique. En général, les MES représentent l'ensemble des matières solides visibles à l'œil nu : on parle de composés « grossiers ». Cependant, les matières colloïdales floculées, organiques ou minérales, pouvant être retenues par filtration ou centrifugation font parties des MES. Les matières sèches (MS) sont composées de matières minérales (MM) et de matières organiques appelées matières volatiles sèches (MVS). La concentration des MVS est généralement exprimée en pourcentage par rapport aux MS : on parle de taux de matières volatiles sèches [43]. L'excès de MES peut être à l'origine d'une dégradation de la qualité biologique des cours d'eau par la production de sédiments et le colmatage des habitats au fond des cours d'eau ; par la constitution d'une réserve de pollution potentielle dans les sédiments (accumulation et transfert de pollution) ; ou par leur effet obscurcissant par la formation d'un écran empêchant la lumière de pénétrer (les MES présentes dans les rivières diminuent la photosynthèse qui contribue à l'oxygénation des eaux). L'excès de MES peut avoir également un effet sur les organismes aquatiques : colmatage des branchies des poissons, problème d'oxygénation pour les organismes vivants du fait de la diminution de la photosynthèse, etc. [17]

2. Matières colloïdales

En général, on distingue deux types de particules. Si la taille est comprise entre 1 et 100 μm , on parle de particules supra-colloïdales : ce sont des matières fines en suspension et visibles à l'œil nu. Si la taille est inférieure ou proche de 1 μm , on parle de particules colloïdales. L'ensemble constitue les matières colloïdales [44].

Les matières colloïdales sont des MES de même origine mais dont la décantation est extrêmement lente : ce sont, en effet, des très fines particules qui se trouvent sous forme de suspensions colloïdales très stables pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité. La stabilité de ces suspensions est liée à des phénomènes d'interface qui les soumettent à deux types de force :

- une force d'attraction dite de van der Waals, dépendante de la structure et de la forme du colloïde, et du milieu ;
- une force de répulsion électrostatique dépendante des charges superficielle du colloïde. La charge des colloïdes est généralement négative. L'ensemble des matières colloïdales est responsable de la turbidité et de la couleur des eaux. [40].

3. pollution dissoute

La pollution dissoute est due à la présence de substances organiques et/ou minérales solubles de moins de quelques nanomètres. Ces matières peuvent être des molécules (composés organiques, substances biologiques...), des ions, des polymères ou encore des gaz.

En général, la pollution dissoute dans un effluent industriel peut être due à la présence de : charge organique, Colorants, ETM, Ou encore de composés azotés et phosphorés [38]. La quantification de l'ensemble des composés organiques (on utilise souvent l'expression de charge organique), présents sous forme solide, colloïdale ou dissoute ainsi que celle des minéraux oxydables, peut se faire par la mesure de la demande chimique en oxygène ou DCO. Les composés biodégradables sont généralement peu toxiques. En revanche, dans le milieu naturel, ils sont consommateurs d'oxygène, et donc les conséquences de la DCO sur l'environnement peuvent être très variables. Il existe un autre paramètre qui permet de caractériser la charge organique : c'est la DBO ou demande biochimique en oxygène. La DBO permet de quantifier la matière organique, dissoute ou particulaire, pouvant être consommée par la biomasse dans un échantillon [45]. Comme dans le cas des MES et des colloïdes, les principaux secteurs industriels émetteurs de DCO sont les filières agroalimentaires (abattoirs, fromageries, laiteries...), l'industrie chimique, les papeteries, les traitements de surface et les stations d'épuration.

Cependant, certains effluents (traitement de surface, eaux de cokerie...) posent de sérieux problèmes de pollution organique, alors que d'autres comme ceux des secteurs agroalimentaires sont des rejets, biodégradables. D'autres, comme les eaux chargées en DCO provenant des industries du papier ou du textile, ont un impact visuel important du fait de leur coloration. De plus, il est connu que les effluents papetiers contiennent des substances qui apportent un surcroît de matières organiques aux milieux aquatiques, créant ainsi un dysfonctionnement trophique favorisant l'accroissement des végétaux (algues) au détriment des autres espèces habitant ces milieux. [46].

Les niveaux élevés de DCO peu ou pas biodégradables sont souvent un problème lors du traitement d'eaux usées industrielles car il est difficile de l'éliminer dans des conditions technico-économiques satisfaisantes. En effet, aucun des traitements, ni la voie physicochimie classique, ni la voie biologique, tels qu'ils sont conçus dans leur mode classique, ne sont en mesure d'éliminer la part de DCO dite dure.

Les filières industrielles les plus concernées par cette problématique sont le traitement de surfaces, les producteurs de produits phytosanitaires ou de lixiviat, la filière textile et le secteur des tanneries. Des solutions existent comme l'utilisation du charbon actif, d'évaporateurs, de systèmes d'osmose inverse ou d'oxydation avancée.

De nombreuses industries utilisent des colorants organiques, solubles ou pigmentaires, pour colorer leurs produits. Les substances colorantes sont classées en deux grandes familles : les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau (on parle alors de pigments). Il existe actuellement plus de 40000 formulations commerciales fabriquées à partir de 8000 colorants synthétiques [40,43].

Ces colorants synthétiques sont responsables de la coloration des eaux et sont susceptibles de présenter une toxicité. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agent fixant. Il en résulte alors des eaux colorées qu'il est nécessaire de traiter avant rejet. Or, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme dangereux, alors que la présence de cette couleur n'est nécessairement pas liée à une toxicité. Cependant, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables (structures aromatiques très stables) et peuvent donc constituer des risques pour la santé et des nuisances pour l'environnement. [47]

Des études sur la toxicité (mortalité, effets muta-génique et cancérigène) de plusieurs types de colorants sur des organismes aquatiques (poissons, algues, bactéries, etc.) ont été publiées. [48-50]

Une étude sur un test de mortalité des poissons effectuée sur 3000 colorants commerciaux a montré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille du triphénylméthane, sont parmi les plus toxiques [51].

Les colorants dispersés peuvent également causer des réactions allergiques et dermatologiques. Dans l'industrie du traitement de surfaces, les problèmes de coloration proviennent non seulement des peintures utilisées mais également des produits chimiques (aide-précipitants, décomplexants, coagulants...) utilisés dans les stations de décontamination. [50]

De multiples activités industrielles sont à l'origine de pollution métallique. On peut citer les rejets des tanneries, des papeteries, des usines de fabrication de chlore, ou encore les effluents des filières chimiques et métallurgiques. Parmi les métaux souvent rencontrés, on peut citer l'aluminium, l'arsenic, le chrome, le cuivre, le nickel, le zinc, le cadmium, ou encore le mercure et le plomb.

Ce type de pollution pose un problème particulier car les métaux ne sont pas biodégradables et certains comme Hg, Cd et Pb sont connus pour être fortement toxiques [38].

La pollution due aux composés azotés et aux composés phosphorés est également une problématique importante. L'azote est présent dans les eaux, et en particulier dans les eaux industrielles, sous différentes formes : azote organique, azote ammoniacal, nitrate (NO_3^-) et nitrite NO_2^- [51].

4. Pollution non-miscible

La pollution non-miscible est due à la présence d'huiles et de solvants utilisées dans les procédés industriels. Les huiles (huiles de coupe, dégraissants, hydrocarbures...) se dissolvent très peu. Les effets de toxicité des huiles, outre leur origine intrinsèque, sont souvent en grande partie liés aux additifs qui y ont été incorporés au stade de leur fabrication industrielle (phénols, amines aromatiques...). Dans le secteur industriel, il est courant d'utiliser des systèmes de déshuilage pour prétraiter les eaux usées avant leur traitement.

En général, cette étape a lieu en même temps que la séparation des particules insolubles. Ce prétraitement est indispensable car il permet notamment de limiter l'action perturbatrice des huiles sur les traitements physico-chimique et biologique des eaux. En effet, ces composés peuvent encrasser les matériels et ont également une action néfaste sur la chimie des traitements (exemple. sur la floculation). [42]

I.3.3. Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [46].

Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [46].

1. Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 .

On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [44].

2. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [43].

I.3.4. Les types de polluants

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes.

La pollution chimique (minérale) libre dans ces eaux, divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [47].

1. polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérogènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les microorganismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [47].

Le seuil de toxicité de polluants organiques est présenté dans le tableau 1.

Tableau 1. Seuil de toxicité de polluants organiques [47].

Polluants	Procédé aérobie	Nitrification	Procédé anaérobie
	<i>(valeur limite en mg/L)</i>		
Hydrocarbures	50	50	50
Phénol	50*	10	(*)
Dinitrophénol	5	(*)	5
Pentachlorophénol	5	(*)	5
Chloroforme	20	20	10
Chlorure de méthylène	50	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants.

2. Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [41]. Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes. A titre indicatif, le tableau 2 présente le seuil de toxicité des polluants minéraux. [47]

I.3.5. Paramètres de pollution des eaux

1. Matières en suspension (MES)

Elles désignent toutes les matières organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau pour donner une eau trouble. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [47].

Tableau 2. Seuil de toxicité des polluants minéraux [47]

Polluants	Procédé aérobie	Nitrification	Procédé anaérobie
	<i>(valeur limite en mg/L)</i>		
Cuivre	2	1	1
Zinc	5	0,5	5
Plomb	1	0,5	5
Chrome	5	2	5
Nickel	1	0,5	2
Cadmium	0,2	0,5	(*)
Sulfures	20*	(*)	100
Cyanures	1*	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants

2. Sels minéraux

Les sels minéraux représentent des polluants majeurs de par les masses mises en jeu ainsi que par leurs effets biologiques. Ils affectent la potabilité des eaux superficielles, même pour usages industriels si leur concentration est assez importante [47].

3. Éléments nutritifs

L'agriculture n'est pas la seule responsable des rejets dans l'environnement d'azote, de phosphates et d'autres éléments nutritifs bien que dans les pays développés, elle joue un rôle majeur à cet égard et est d'environ les 2/3 des rejets d'azotes dans les masses superficielles d'eau douce et de mer et d'environ 1/3 de phosphore [41].

L'azote est déjà présent en abondance dans la nature comme résidu de la vie des végétaux (humus du sol), des animaux (lisiers) et des hommes (rejets d'eaux usées industrielles ou domestiques). Il peut aussi être apporté par des engrais minéraux de synthèse. Les nitrites sont rarement présents dans les eaux de surface (moins de 1mg/l), mais leur présence peut être suspecte car elle est souvent liée à une détérioration microbiologique de l'eau.

En revanche, les nitrates (stade final de l'oxydation de l'azote) sont beaucoup plus abondants. Ils sont très solubles et peuvent s'infiltrer dans le sol et dans les eaux souterraines ou se déverser dans les cours d'eau par ruissellement. Les limites imposées en 2001 sont de 50 mg/L et de 0,1 à 0,5 mg/L pour les nitrates et nitrites, respectivement [52].

4. Microorganismes

L'origine de la pollution microbiologique peut être au niveau de la ressource (eau brute, ouvrage de captage), mais elle peut être aussi dans le réseau ou dans les ouvrages de stockage. Aussi comme mentionné auparavant, au cours de son transport, l'eau peut subir des dégradations et notamment des contaminations microbiologiques. Ce sont, par exemple, les intrusions de pollutions extérieures par des retours d'eau ou des fuites, des phénomènes de corrosion ou de perméabilisation liés à la nature des matériaux [52].

5. Phénols

Le phénol est un polluant organique de l'eau, sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (OH). A température ordinaire, Il se présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant.

Une dose de 1mg/L est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0,1µg/L [51].

I.3.6. Métaux lourds

1. Définition

On appelle métal lourd, l'élément naturel (métal ou métalloïde dans certains cas) caractérisé par une masse volumique assez élevée, supérieure à 5 g/cm³. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés [53]. Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à causer des problèmes même présents sous formes de traces de l'ordre du microgramme par litre [54].

2. La toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés: émissions atmosphériques rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc.

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Par exemple celle du mercure est connue depuis l'antiquité. Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes [47].

3. Sources d'émission

a. Sources agricoles : Les métaux traces sont présents dans deux types d'intrants agricoles: les engrais minéraux et, de façon plus localisée, dans certains amendements organiques. Ainsi les engrais phosphates sont obtenus à partir de minerais riches en potassium qui contiennent aussi du cadmium en concentrations variables selon les sources.

b. Sources industrielles : De très nombreuses industries utilisent des métaux. Les poussières et fumées ainsi que les rejets de sites industriels, assez contrôlés actuellement, ont pu conduire par le passé, sur de longues périodes, à des contaminations notables [44].

4. Normes de rejets

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des métaux lourds présents. Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes (tableau 3) établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution [55].

Tableau 3. Normes de rejets en métaux lourds en Algérie. [55]

Polluant	Valeur limite (mg/L)	Polluant	Valeur limite (mg/L)
Phosphate	30	Nickel	0,01
Cyanures	2	Plomb	0,5
Aluminium	0,1	Zinc	0,5
Cadmium	3	Cuivre	0,5
Fer	0,2	Chrome (+3)	0,5
Manganèse	3	Chrome (+6)	3
Mercuré	1		

I.3.7. Les matières colorantes

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [55]. En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

1. Origine de matières colorantes

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel: plantes, animaux et minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle.

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en générale. Les matières colorantes modifient la transparence et l'éclairement du milieu; l'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies [38].

2. Toxicité des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Les effets cancérogènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. Selon l'Agence de Protection de l'Environnement (EPA), (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [51].

3. Utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants:

- textiles 60% ;
- papiers 10% ;
- matières plastiques et élastomères 10% ;
- cuire et fourrures 3%.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [51].

4. Composition chimique des colorants

a. Les colorants azoïques : Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $N=N$. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, il est distingué les mono-azoïques, les bis azoïques et les poly azoïques. La molécule de l'azobenzène est la plus petite dans la famille des colorants azoïques. Le méthyle orange est aussi un colorant commercial largement utilisé dans l'industrie du textile. Le test d'adsorption pour ce colorant a été réalisé [56].

C'est un indicateur coloré utilisé surtout pour l'impression de la coloration des textiles.

b. Les colorants anthraquinoniques : Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le groupe de matières colorantes le plus important. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires [56]

c. 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. Le bleu de méthylène peut être considéré comme un exemple de cette famille de colorant parce qu'il contient d'un atome de soufre [51].

Références

1. C. Bliefert, R. Perraud. (2008). «Chimie de l'environnement : Air, eau, sols, déchets». Ed. De Boeck Supérieur. Bruxelles. Belgique.
2. P. Arquès. (1998). «La Pollution De L'Air : Causes, Conséquences, Solutions». Éd. EDISUD. France.
3. D.J. Spengler, K. A.Sexton. (1983) «Indoor Air Pollution: A Public Health Perspective». Science. 221(4605). 9-17.
4. S. Hong, J.P Candelone, C.C. Patterson, C.F. Boutron. (1996). «History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice». Science. 272(5259). 246-249.
5. A.G. Tansley. (1935). «The Use and Abuse of Vegetational Concepts and Terms». Ecology. 16(3). 284-307.
6. J.N. Beisel, C. Lévêque. (2010). «Introduction d'espèces dans les milieux aquatiques». Éd. Quae. France.
7. P. Blandin. (2014). «La diversité du vivant avant (et après) la biodiversité: repères historiques et épistémologiques». Éd. Matériologiques Paris. France.
8. Article L220-2 du Code de l'environnement.
9. C. Elichegaray. (2008). «La Pollution De L'air : Sources, Effets, Prévention». Éd. Dunod. Paris. France.
10. J.R. Mcneill. (2001) «Something New Under the Sun An Environmental History of the Twentieth Century World». Éd. W. W. Norton & Company. New York. USA.
11. P. Le Cloirec. (2016). «Procédés de dépollution des émissions gazeuses industrielles». Technique de l'Ingénieur Journal. 84-88
12. S. Takahashi, K. Tsuji, K. Fujii, F. Okazaki, T. Takigawa, A. Ohtsuka, K. Iwatsuki. (2007). «Prospective study of clinical symptoms and skin test reactions in medical students exposed to formaldehyde gas: Formaldehyde-induced symptoms and patch test results». Journal Dermatology. 34. 283-289.
13. E. Schreck, Y. Foucault, G. Sarret, S. Sobanska, L. Cécillon, M. Castrec-Rouelle, G. Uzu, C. Dumat. (2012). «Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: Mechanisms involved for lead», Science of The Total Environment. 253-262.

14. M. Le Bechek. (2016) «Pollution de l'air intérieur : mesure, impact sur la santé et traitement par méthodes photochimiques». Thèse de doctorat. Université de Pau et des Pays de L'adour. France
15. INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques). (2009). «Interactions entre pollution atmosphérique et changement climatique». 1-13.
16. B. Bessagnet, J-M. Brignon, A. Christine, Le Gall, F. Meleux, S. Schucht, L. Rouïl (2009). «Politiques combinées de gestion de la qualité de l'air et du changement climatique (partie 1) enjeux, synergies et antagonismes». Rapport d'étude. INERIS 1-91.
17. C. Ngô, A. Régent. (2008). «Déchets, effluents et pollution : Impact sur l'environnement et la santé». Éd. Dunod. Paris. France.
18. P. Patnaik. (1997). « Handbook of environmental analysis : chemical pollutants in air, water, soil, and solid wastes». Éd. Boca Raton : Lewis Publishers. USA.
19. D. Dieme, M.Cabral-Ndior, G.Garçon, A. Verdin, S. Billet, F. Cazier, D. Courcot, A. Diouf, P. Shirali. (2012). «Relationship between physicochemical characterization and toxicity of fine particulate matter (PM 2.5) collected in Dakar city (Senegal)». Environmental Research. 113. 1-13.
20. L. Marelli. (2007). «Contribution of natural sources to air pollution levels in the EU-a technical basis for the development of guidance for the Member States». Publications office of European Union. 1-102.
21. D. Toulorge. (2015). «Rôle du médecin généraliste dans le dépistage, la prise en charge et le suivi des intoxications au monoxyde de carbone chez l'enfant». Thèse de doctorat. Université DIDEROT Paris. France.
22. V. Desauzier. (2009). «Analyse des COV en traces dans l'air - Méthodes de prélèvement». Techniques de l'Ingénieur.
23. Z. Al Barakeh. (2012). «Suivi de pollution atmosphérique par système multi-capteurs méthode mixte de classification et de détermination d'un indice de pollution». Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. France.
24. A. Baulig, M. Sourdeval, M. Meyer, F. Marano et A.Baeza-Squiban. (2003). «Biological effects of atmospheric particles on human bronchial epithelial cells, Comparison with diesel exhaust particles». Toxicology in Vitro. 17. 567-573.

25. L. Schriver-Mazzuoli. (2009). «La pollution de l'air intérieur Sources, Effets-sanitaires-Ventilation». Éd. Dunod. Paris. France.
26. F. Dominici, A. McDermott, M. Daniels, S.L. Zeger, J.M. Samet. (2005). «Revised analyses of the National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study: mortality among residents of 90 cities». *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 68(A). 1071-1092.
27. P. Zhao, J.A Siegel, R.L. Corsi. (2007). «Ozone removal by HVAC filters». *Atmospheric Environment*. 41. 3151-3160.
28. F. Nési. (2010). «La pollution de sol». Ed. Bruylant Edition Bruxelles. Belgique.
29. E. Schreck, C. Laplanche, M. Le Guédard, J.J. Bessoule, A. Austruy, T. Xiong, Y. Foucault, C. Dumat. (2013). «Influence of fine process particles enriched with metals and metalloids on *Lactuca sativa* L. leaf fatty acid composition following air and/or soil-plant field exposure». *Environmental Pollution*. 179. 242-249.
30. A. Tremel-Schaub, I. Feix. (2005). «Contamination des sols Transferts des sols vers les plantes». Éd. Diffusion Presse (EDP) Sciences. Les Ulis. France.
31. V. Robitaille, D. Tremblay. (1997). «Mécanique des sols». Éd. Modulo. Québec. Canada
32. N. Lorenz, T. Hintemann, T. Kramarewa, A. Katayama, T. Yasuta, P. Marschner, E. Kandeler. (2006). «Response of microbial activity and microbial community composition in soils to long-term arsenic and cadmium exposure». *Soil Biology and Biochemistry*. 38. 1430-1437.
33. http://s2.e-monsite.com/2010/01/20/07/resize_550_550//pollution_eau_schema.gif.
15/03/2020. 11:13
34. N. Van den Brink, D. Lammertsma, W. Dimmers, M.C. Boerwinkel, A. van der Hout. (2010). «Effects of soil properties on food web accumulation of heavy metals to the wood mouse (*Apodemus sylvaticus*) ». *Environmental Pollution*. 158. 245–251.
35. P. Van Beelen, P. Doelman. (1997). «Significance and application of microbial toxicity tests in assessing ecotoxicological risks of contaminants in soil and sediment». *Chemosphere*. 34(3). 455-499.
36. G. Crini, P.M. Badot. (2007). «Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bio-adsorption et oxydation chimique». Éd. Presses Universitaire de Franche-Comté. Besançon. France.

37. B. Khalfaoui, A.H. Meniai, R. Borja. (1995). «Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 64. 153-156.
38. G. Groscaude. (1999). «L'eau». Tome 1, Ed. Institut national de recherche en agronomie (INRA). Éd. Quae. Paris. France
39. F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter. (1977). « Les eaux résiduaires industrielles». Éd. Dunod. Paris. France.
40. E. Koller. (2004). «Traitement de pollutions industrielles : Eau, Air, Déchet, Sol, Boues». Éd. Dunod. Paris. France.
41. K. Parris. (2001). «Indicateurs environnementaux pour l'agriculture : Méthodes et résultats». Éd. OCDE. Paris. France.
42. J. Ganoulis. (2009). « Risk Analysis of Water Pollution». Éd. Wiley-Blackwell. Oxford. Royaume-Uni.
43. G.P. Martineau. (1997). «Maladies d'élevage des porcs» Éd. France agricole. France.
44. O. Atteia. (2005). «Chimie et pollution des eaux souterraines». Éd. Lavoisier. France
45. M. Meybeck, V. Kimstach, R. Helmer. (1992). «Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring: Chapter 2: Strategies for water quality assessment» Éd. Deborah Chapman. London. Royaume-Uni.
46. F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter. (1970). «Les eaux résiduaires industrielles». Éd. Masson. Paris. France.
47. World Health Organization, UNESCO, United Nations Environment Programme. (1996). «Water quality assessments» Éd. Deborah Chapman. London. Royaume-Uni.
48. S. Kacha, M.S. Ouali, S. Elmaleh. (1997). «Élimination des colorants textiles par la bentonite et les sels d'aluminium». *Revue des Sciences de l'Eau*. 10(2). 233-248.
49. J.C. Greene, G.L. Baughman. (1996). «Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*». *Textile Chemist and Colorist*. 28(4). 23-30.
50. P.S. Vankar. (2017). « Natural Dyes for Textiles: Sources, Chemistry and Applications». Éd. Woodhead Publishing Ltd. Cambridge. Royaume-Uni.
51. R. Perrin, J-P. Scharff. (2002). «Chimie industrielle». Éd. Dunod. Paris. France.
52. J. Graindorge, E. Landot. (2007). «La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités». Éd. Territorial. Antony. France.

53. P-M Badot, G. Crini. (2007). «Traitement des eaux industrielles». Presses universitaires de Franche-Comté. France.
54. F. Valiron. (1989). «Gestion des Eaux : Alimentation en eau, assainissement». Éd. École nationale des ponts et chaussées.
55. M. Tamez Uddin, M.A. Islam, S. Mahmud, M. Rukanuzzaman. (2009). «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste». Journal of Hazardous Materials. 164. 53-60.
56. S Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H Kabli, A Lacherai, A. Albourine. (2006). «Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels». Comptes Rendus chimie. 9. 1314-1321.

CHAPITRE II

EPURATION DES EAUX. APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE

Les effluents urbains ou industriels sont chargés de matières polluantes de différents types : organique, minérale. Ceci confère à ces effluents un caractère agressif et nuisible pour le milieu récepteur. Pour s'affranchir de la pollution responsable de nombreux dégâts infligés aux écosystèmes et à la ressource en eau dont les utilisations sont multiples (alimentation en eau potable, pisciculture, industries, agriculture, etc.), de nombreux procédés d'épurations sont mis en œuvre. [1, 2]

II.1. EPURATION DES EAUX RESIDUAIRES INDUSTRIELLES

L'épuration des eaux résiduaires industrielles (ERI) a pour objectif de réduire la charge polluante véhiculée, afin de rendre au milieu aquatique, qui est le milieu récepteur, une eau de qualité, respectueuse des équilibres naturels et de ses usages futurs. Dans une station d'épuration (STEP), l'épuration des eaux passe par différentes étapes : les prétraitements suivis des traitements physicochimiques puis les traitements biologiques et enfin les traitements d'affinage. [3]

II.1.1. Prétraitements

Les prétraitements constituent l'ensemble des opérations physique et mécanique: dégrillage, dessablage et dégraissage-déshuilage. Ils dépendent de la nature et des caractéristiques des rejets industriels et de la ligne d'épuration prévue en aval [4].

1. Dégrillage

Il permet de filtrer les objets ou les débris les plus grossiers véhiculés par les eaux usées. Son principe consiste à faire passer l'eau brute à travers des grilles composées de barreaux placés verticalement ou inclinés de 60° à 80° sur l'horizontal. Plus communément, l'espacement des barreaux est de 2,0 à 2,50 cm pour un dégrilleur mécanique et 3 à 4 cm pour un dégrilleur manuel. Les déchets récupérés sont compactés afin de réduire leur volume puis stockés dans une benne avant d'être envoyés vers une filière de traitement adapté. [5]

2. Dessablage

Les matières minérales grossières en suspension tels que les sables et les graviers, dont la vitesse de chute est inférieure à 0,3 m/s, susceptibles d'endommager les installations en aval, vont se déposer au fond d'un dessableur par décantation. [6]

3. Déshuilage-dégraissage

On peut considérer que le déshuilage-dégraissage se rapporte à l'extraction de toutes matières flottantes d'une densité inférieure à celle de l'eau. Ces matières sont de nature très diverses (huiles, hydrocarbures, graisses...).

II.1.2. Traitement physicochimique

Si la décantation se faisait directement après le prélèvement dans le milieu aquatique, le temps de décantation d'un gravier dans un mètre d'eau serait d'une seconde par la seule influence de son poids, on passerait à 2 minutes pour le sable fin, à 2 heures pour l'argile, à 8 jours pour une bactérie et de 2 à 200 ans pour un colloïde. Ces durées étant bien évidemment beaucoup trop grandes. Les colloïdes peuvent même traverser un filtre très fin, ils sont les principales causes de la turbidité et la couleur d'une eau. [5]

1. Coagulation-Floculation

L'opération de coagulation-floculation a pour but la croissance des particules (qui sont essentiellement colloïdales) par leur déstabilisation puis formation de floccs par absorption et agrégation.

a. Coagulation : Le mot coagulation vient du latin coagulare qui signifie « agglomérer ». La coagulation consiste à ajouter à l'eau un réactif permettant la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives qui sont à l'origine du maintien en suspension stable.

b. Floculation : La floculation est le processus de grossissement et d'uniformisation des petits flocons formés lors de l'introduction du coagulant. Elle a pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules colloïdales déstabilisées et leur agglomération, pour accroître son volume, sa masse et sa cohésion. [6]

2. Décantation

La décantation est utilisée dans pratiquement toutes les usines d'épuration et de traitement des eaux. C'est un procédé de séparation des matières en suspension et des colloïdes rassemblés en floc dont la densité est supérieure à celle de l'eau. Elle s'effectue selon un processus dynamique, en assurant la séparation des deux phases solide-liquide de façon continue. Les particules décantées s'accumulent au fond du bassin, d'où on les extrait périodiquement. L'eau récoltée en surface est dite clarifiée. [7]

3. Flottation

Une technique qui peut remplacer la sédimentation est la flottation. C'est un procédé de séparation liquide-solide basé sur la formation d'un ensemble appelé attelage, formé des particules à éliminer, plus léger que l'eau. Cette technique convient principalement pour éliminer les particules de diamètre compris entre 1 et 400 μm . Les solides sont transportés à la surface, fixés à des bulles d'air, et sont ensuite écumés. [7]

II.2. TRAITEMENTS BIOLOGIQUES

Les traitements biologiques reproduisent, artificiellement ou non, les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature. Elle regroupe l'ensemble des processus par lesquels un milieu aquatique parvient à retrouver sa qualité d'origine après une pollution. Son principe est de provoquer une prolifération de microorganismes aux dépens des matières organiques apportées par l'effluent, en présence ou non d'oxygène. Il s'agit en fait d'un véritable transfert d'une forme non préhensible (matières colloïdales et dissoutes) en un élément manipulable (suspension de microorganismes). [8-10].

Mat. Org. + Microorganismes + O₂ + N + P -> microorganismes + CO₂ + H₂O + résidu soluble non biodégradable

Selon que l'oxydation se produit grâce au gaz oxygène dissous dans l'eau (processus aérobie) ou qu'au contraire le processus se fasse sans oxygène (processus anaérobie), la nature des déchets sera différente : CO₂, H₂O ou NO₃ en aérobie, CO₂, CH₄, NH₃ et acides gras en anaérobie. [11].

En traitement biologique on distingue des procédés extensifs et d'autres intensifs :]

II.2.1. Les procédés biologiques extensifs

Une lagune aérée utilise le même principe que le lagunage simple dans lequel, l'apport d'oxygène est augmenté par la mise en place d'aérateurs mécaniques. Une lagune aérée est assimilée à un vaste bassin aérobie.

II.2.2. Les procédés biologiques intensifs

Les techniques les plus développées au niveau des stations d'épuration urbaines sont des procédés biologiques intensifs. Le principe de ces procédés est de localiser sur des surfaces réduites et d'intensifier les phénomènes de transformation et de destruction des matières organiques que l'on peut observer dans le milieu naturel.

Deux types d'installation sont utilisés : installations à "cultures fixées", installations à "cultures libres".

1. *Disques biologiques* : C'est une technique faisant appel aux cultures fixées est constituée par les disques biologiques tournants où se développent les microorganismes et forment un film biologique épurateur à la surface des disques. Les disques étant semi immergés, leur rotation permet l'oxygénation de la biomasse fixée.

2. *Lits bactériens* : Le principe de fonctionnement d'un lit bactérien consiste à faire ruisseler les eaux usées, préalablement décantées sur une masse de matériaux poreux ou caverneux qui sert de support aux micro-organismes (bactéries) épurateurs. Une aération est pratiquée soit par tirage naturel soit par ventilation forcée.

Les matières polluantes contenues dans l'eau et l'oxygène de l'air diffusent, à contre courant, à travers le film biologique jusqu'aux microorganismes assimilateurs. Le film biologique comporte des bactéries aérobies à la surface et des bactéries anaérobies près du fond. Les sous-produits et le gaz carbonique produits par l'épuration s'évacuent dans les fluides liquides et gazeux. [12]

3. *Boues activées* : Les procédés par boues activées comportent essentiellement une phase de mise en contact de l'eau à épurer avec un floc bactérien en présence d'oxygène (aération) suivie par une phase de séparation de ce floc (clarification). Ils sont en fait, une intensification de ce qui se passe dans le milieu naturel. [13]

II.3. ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide.

Selon la force d'interaction, tous les processus d'adsorption peuvent être classés en physisorption ou chimisorption. [14]

II.3.1. Adsorption chimique

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz (liquide) conduit à la formation de liaisons chimiques (covalente ou ionique). Il s'agit alors de chimisorption. C'est un phénomène irréversible. La chimisorption est nécessairement restreinte, au plus, à une monocouche d'adsorbât liée à la surface.

Un autre facteur important en chimisorption est que les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface. À cause de la formation d'un lien chimique entre la molécule d'adsorbât et un site spécifique sur la surface, l'adsorbât n'est plus libre de migrer sur la surface. Ceci permet de déterminer le nombre de sites actifs sur la surface de l'adsorbant. [14]

II.3.2. Adsorption physique

L'autre catégorie, la physisorption, réversible, offre des caractéristiques tout à fait intéressantes : la physisorption s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent ou structurel sur la surface.

Contrairement à la chimisorption, la physisorption peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche.

L'équilibre d'adsorption physique est rapidement atteint puisqu'il n'y a pas d'énergie d'activation comme c'est le cas en chimisorption.

La physisorption est entièrement réversible ce qui permet d'étudier à la fois l'adsorption et la désorption. Les molécules ainsi adsorbées ne sont pas limitées à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface. [14]

Les forces de physisorption sont de trois types :

- les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes ;
- les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores ;
- les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou amine.

II.3.3. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont voici les principaux [15] :

Température : l'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température.

Concentration : l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires. Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

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 à un adsorbât donné ; la molécule adsorbée doit la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

pH initial : Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus de biosorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption.

Temps de contact : La durée du contact entre le polluant et le biosorbant détermine le taux d'élément adsorbé. La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre le polluant et la surface de l'adsorbant.

Rapport solide/liquide : La masse de l'adsorbant est aussi une variable principale dans le processus de biosorption.

II.4. ADSORBANTS CONVENTIONNELS

Pour traiter les effluents industriels pollués (par des polluants organiques et/ou inorganiques) par le procédé de sorption, plusieurs matériaux conventionnels et non conventionnels ont été utilisés à petite et grande échelle. Hormis les adsorbants conventionnellement utilisés (adsorbants conventionnels), d'autres matériaux ont été testés ces dernières décennies en vue de rechercher les adsorbants les plus efficaces tout en étant moins coûteux et répondant aux exigences d'un développement durable. [16].

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 m^2/g$, atteignent même quelques milliers de m^2/g [17].

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : charbons actifs, zéolites, gels de silice et alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [17].

II.4.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits «chimiques», car actives à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur [18].

II.4.2. Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalinoterreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10^{10} V/m, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires. Ils ont un coût relativement plus intéressant que les charbons [16] et présentent également une excellente sélectivité mais des capacités d'adsorption limitées en raison notamment de surfaces spécifiques plus faibles que les charbons (~ 900 m²/g). Les zéolithes possèdent d'excellentes propriétés de complexations des composés soufrés et des molécules de colorants [19].

II.4.3. Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $Al_2O_3, 0,5 H_2O$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau.

La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [20].

II.4.4. Gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)_4 en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sel de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter, ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [21].

Les silices sont utilisés pour complexer les hydrocarbures dont les halogénés, et les colorants [22]. Les revues bibliographiques de Buvanewari et Kannan [23], Gaikwad et Misal [24] peuvent être consultées sur les adsorbants à base de silice commerciale.

II.5. ADSORBANTS NON CONVENTIONNELS (BIOSORBANTS)

En parallèle on trouve la biosorption [25], qui est un procédé bien connu par l'utilisation des matériaux biologiques (ou issue des matériaux biologique) ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Ce sont des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, biopolymères) utilisées pour le traitement des eaux. Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradable et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. [26-27]

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écales de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les algues et les plantes aquatiques. 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. [29]

II.5.1. Cellulose

La cellulose est polysaccharide, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) c'est principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur terre plus de 50 % de la biomasse [30].

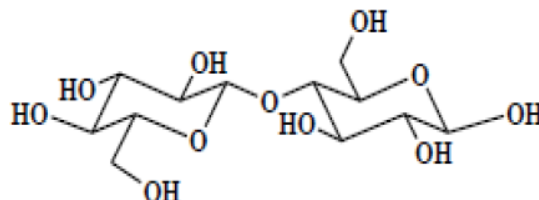


Figure2. Structure de cellobiose [31]

Le deuxième polysaccharide le plus abondant après la cellulose est les hémicelluloses, sont une classe de polysaccharides hétérogènes plus ou moins ramifiés.

II.5.2. Lignine

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. C'est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. La biomasse cumulée entre la cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse totale. La lignine est un polymère constitué par trois types de monomères :

Le coniféryle, le p-coumaryle et les alcools sinapiques. La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales de la solidité. 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 des polluants [32].

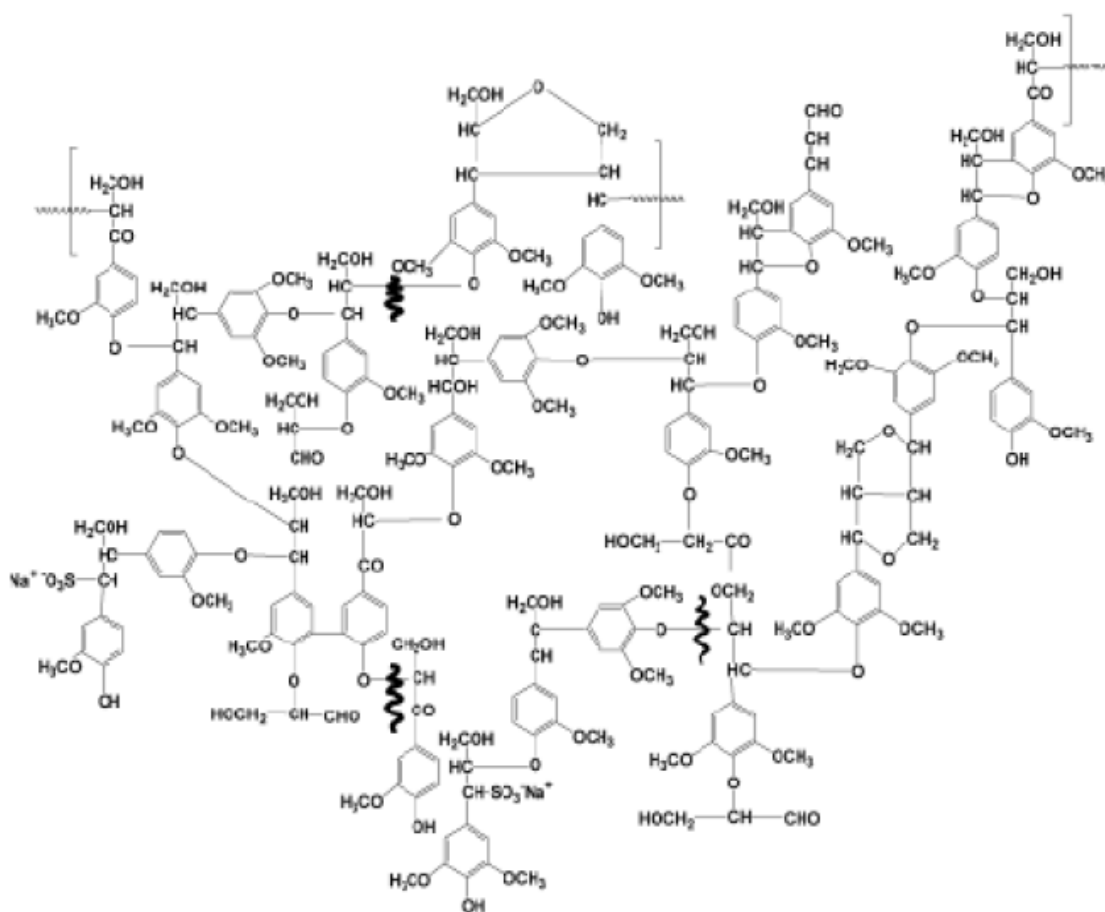


Figure 3. Structure partielle de la lignine [31]

II.5.3. Chitine

La chitine est un polymère linéaire contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [31]. Elle constitue le squelette de différents arthropodes, comme les crustacés et les insectes et dans la paroi des cellules de certaines espèces fongiques. 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 groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. Le chitosane est obtenu soit chimiquement ou naturellement dans les parois cellulaires [32].

Le bio-polymère chitosane fait l'objet de nombreuses études dans la littérature en raison notamment de sa grande capacité à complexer et à fixer une large gamme de polluants environnementaux, allant des matières en suspension aux ions métalliques en passant par des molécules organiques, ou encore des microorganismes [33].

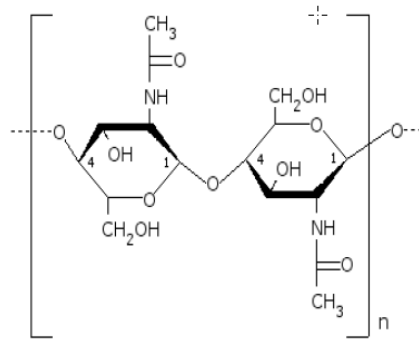


Figure 4. Structure de la chitine [33]

II.6. MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est adapter un modèle existant pour étudier la variation de la quantité d'un soluté adsorbé sur un support solide adsorbant en fonction du temps, cela a pour but d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Pour cela, trois modèles sont généralement utilisés: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire.

II.6.1. Modèle pseudo- premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques. Il a été proposé par Lagergren en 1898. Il considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. La loi de vitesse peut être exprimé par l'équation : [34]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Après intégration, on obtient l'équation :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

Où $q(t)$: quantité de soluté adsorbé au temps t , q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_1 : constante cinétique (min^{-1}).

II.6.2. Modèle pseudo-second ordre (Blanchard)

Développé par Ho et McKay [35] pour traduire l'existence d'un équilibre entre les espèces en solution et les espèces adsorbées, le modèle pseudo-second ordre suit l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Après intégration, on obtient l'équation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

q_t : quantité de soluté adsorbé au temps t , q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et k_2 : constante cinétique (g/(mg min)).

II.6.3. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est représenté par l'équation [19] :

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \text{Ln } \alpha \cdot \beta + \left(\frac{1}{\beta}\right) \text{Ln } t \quad (5)$$

α (mg.g⁻¹. min⁻¹) : taux d'adsorption initiale, β (mg.g⁻¹) : constante reliée à la surface et à l'énergie d'activation de la chimisorption.

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention.

Néanmoins, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes.

II.6.4. Modèle de la diffusion intra particulaire

Généralement il existe 3 étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux, comme il est déjà mentionné et qui sont les suivantes:

- le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macropores;
- interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra particulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif, où ils ont montré que la concentration en adsorbat (C_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t_{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (K_{ind}) [35].

Le modèle de diffusion intra- particulaire est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = K_{ind} \cdot t^{1/2} \quad (6)$$

Avec K_{ind} la constante de la diffusion intra- particulaire en (mg/g min^{1/2}), elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la taille des pores.

II.7. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Comme leurs noms l'indiquent, les isothermes n'ont de sens qu'à une température constante. Ce ne sont pas des modèles dynamiques car elles ne dépendent pas du temps. Les isothermes permettent de déterminer la capacité d'adsorption du solide pour un soluté donné. Les isothermes sont des courbes mettant en relation la quantité de polluants adsorbée par unité de masse de matériau ($x/m = q_e$) et la concentration de polluants restant en solution (C_e).

Gilles et al. ont proposés les types d'adsorption, parmi lesquels quatre sont principalement les quatre formes d'isothermes les plus observées [20].

Isothermes de type C : Les courbes sont sous formes de droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est la même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules pouvant pénétrer dans les pores pour y déplacer le solvant.

Isothermes de type L : (isotherme de Langmuir) Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant.

Isothermes de type H : (isotherme à haute affinité : forte interaction entre adsorbat-adsorbant) : C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très élevée.

Ce type d'isotherme est constaté généralement lors d'une affinité importante entre adsorbat-adsorbant. On le rencontre dans certains cas d'échange d'ion. L'adsorption initiale du soluté dans les pores, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer.

Isothermes de type S : (isotherme sigmoïde : adsorption coopérative avec prédominance de l'interaction adsorbat-adsorbat) : Ce type indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [20].

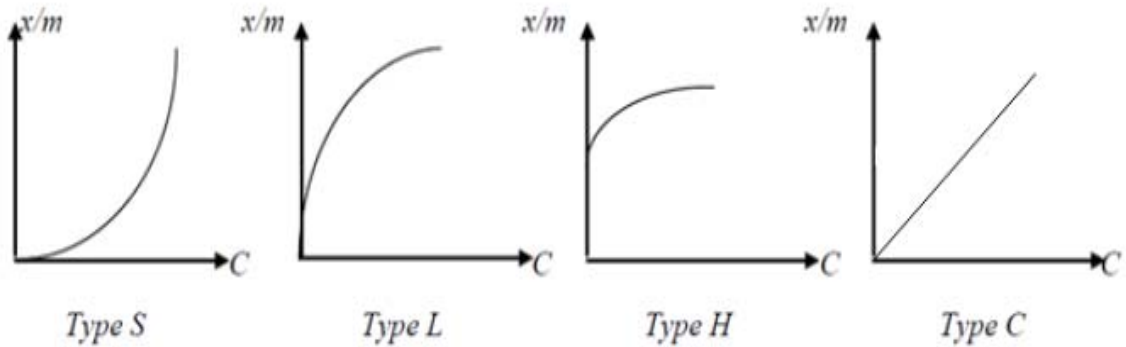


Figure 5. Classification des isothermes

De nombreuses relations permettent la description de ces isothermes à l'aide des modèles thermodynamiques ou cinétiques [36- 38]. Nous limiterons cependant à l'étude de modèles plus simples et largement utilisés grâce à leur qualité de description suffisante. Les types d'isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

II.7.1. Modélisation des isothermes d'adsorption en mode Batch (statique)

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la capacité d'adsorption ($x/m=q_e$) à l'équilibre et la concentration résiduelle de l'adsorbat (C_e).

$$q_e = X = (C_i - C_e) V/m \quad (7)$$

X : La masse adsorbée à l'équilibre (mg), C_i : Concentration initiale en mg/L,

C_e : Concentration à l'équilibre (résiduelle) en mg/L, V : volume de la solution en L. Parmi les modèles d'équilibre mono-soluté de deux paramètres les plus utilisées on cite :

Modèle linéaire (de NERNST) : Cette isotherme est décrite par la relation suivante :

$$\frac{\chi}{m} = K C_e \quad (8)$$

K présente le coefficient de partage entre la concentration adsorbée sur les particules et celle restée en solution.

Modèle de Langmuir : Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (1918) [38], dont les hypothèses initiales sont :

- le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m) ;
- tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) ;
- pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à l'équation suivante :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e (q_m - q_e)} \quad (9)$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (10)$$

Avec K_L la constante d'équilibre de Langmuir et θ le taux de recouvrement de la surface.

Des développements de l'équation (12) ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \quad \text{Langmuir I} \quad (11)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad \text{Langmuir II} \quad (12)$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg.g^{-1} et C_e en mg.L^{-1} , la constante K_L est exprimé en L.mg^{-1} . Il faut noter que K_L est souvent appelée b ou encore L. Certains auteurs ont défini le rapport R_L (15) suivant :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (13)$$

R_L est une grandeur sans unité qui indique que l'adsorption est d'autant plus favorable quand R_L tend vers zéro et d'autant plus défavorable quand R_L tend vers un.

Modèle de Freundlich : Le modèle simple et empirique de Freundlich (1909) [39], est le plus communément utilisé est comme suit :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

La forme la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad (15)$$

K_f est une constante relative à la capacité d'adsorption. C_e est souvent exprimé en mg. L⁻¹ et q_e en mg. g⁻¹. La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0.1 < 1/n < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$).

Modèle de Temkin : Le modèle de Temkin (1940) [40], repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbant décroît linéairement avec le taux de recouvrement, lors de l'adsorption en phase gazeuse. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Plusieurs auteurs [41, 42] ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant q_e ou q en fonction de $\ln C_e$ selon l'expression suivante:

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{R \cdot T}{\Delta Q} \ln(K_T C_e) \quad (16)$$

La forme linéarisée de l'équation (16) est la suivante :

$$q_e = \frac{R \cdot T \cdot q_m}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{R \cdot T \cdot q_m}{\Delta Q} \ln C_e \quad (17)$$

Où $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T : Température absolue (en K), ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en J.mol⁻¹) et K_T : constante de Temkin (en L.mg⁻¹).

Modèle de B.E.T (Brunauer Emmett et Teller) [20] : le modèle de BET admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Ce modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la concentration C_s de saturation. L'isotherme de BET est représentée par l'équation (18)

$$\frac{C}{q(C_0 - C)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K_{BET} - 1}{q_m K} \left[\frac{C}{C_0} \right] \quad (18)$$

C_e (mg.L-1) : concentration à l'équilibre, C_0 (mg.L-1) : concentration initiale, q_e (mg.g-1) : capacité d'adsorption à l'équilibre, q_{max} (mg.g-1) : capacité de rétention mono moléculaire, K_{BET} : constante de l'équation BET

Il existe d'autres modèles mono-soluté à deux paramètres et à trois paramètres (tableau 4).

Tableau 4. Différents modèles d'isothermes à deux paramètres et à trois paramètres.

Nombre des paramètres	Modèles	Équations	Paramètres	Références
Deux Paramètres	Elovich	$\text{Ln} \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \text{Ln}(K_E q_m)$	q_m, K_E	[26]
	Dubinin-Radushkevich	$\text{Ln} q_e = \text{Ln} q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \left(\text{Ln} \left(\frac{C_s}{C_e}\right)\right)^2$	q_{mDR}, E	[14]
Trois Paramètres	<i>Redlich-Peterson</i>	$\text{Ln} \left[\left(\frac{K_L C_e q_m}{q_e} \right) - 1 \right] = n \cdot \text{Ln}(C_e) + n \cdot \text{Ln}(K_L)$	K_L, n, q_m	[34]
	<i>Tòth</i>	$\left(\frac{C_e}{q_e}\right)^n = \left(\frac{1}{q_m K_L}\right)^n + \left(\frac{1}{q_e}\right)^n C_e^n$	K_L, n, q_m	[43]
	<i>Langmuir-Freundlich</i>	$\frac{q_m}{q_e} = \frac{1}{K_L C_e^n} + \frac{1}{K_L}$	K_L, n, q_m	[44]

D'autres modèles à plus de trois paramètres peuvent être rencontrés dans la littérature [26, 39]. Les modèles mathématiques listés au tableau 5, constituent des exemples d'isothermes de type Langmuir ou Freundlich. Selon les valeurs des constantes K, N, m ou s compris entre 1 et 0. A titre d'exemple, si $m = 1$, les équations de Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz et Sips sont réduites au modèle de Langmuir. Pour des concentrations élevées en phase liquide, les équations de Fritz-Schluender et Radke-Prausnitz sont réduites au modèle de Freundlich.

Tableau 5. Modèles d'adsorption mono-composé de type Langmuir-Freundlich

Modèles	Équations	Paramètres	Références
<i>Fritz-Schluender</i>	$q_e = \frac{KNC_e}{1 + NC_e^m}$	K, N, m	[41, 45]
<i>Radke-Prausnitz</i>	$q_e = \frac{KNC_e}{1 + KC^m}$	K, N, m	[46]
<i>Sips</i>	$q_e = \frac{KNC_e^m}{1 + KC_e^m}$	K, N, m	[47]

II.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption en mode dynamique

Les essais dynamiques sont réalisés dans des colonnes d'adsorption à hauteur et section connues. Le lit fixe de l'adsorbant d'une certaine hauteur est traversé par un courant d'adsorbat en continu avec un débit connu. Au cours du passage le soluté est retenu progressivement par l'adsorbant.

Ces essais permettent le tracé des courbes de fuite montrant la performance du lit adsorbant. Bohart et Adams [48-50], étaient les premiers qui ont exploité ces courbes, mais par la suite beaucoup d'autres scientifiques se sont inspirés de leurs équations en proposant à leur tour d'autres modèles tels que : le modèle de Thomas [51, 52], Clark [53, 54] et Yoon et Nelson [55]. L'exploitation de ces modèles a permis, à travers une étude cinétique, la détermination des capacités d'adsorption et du déplacement des fronts d'adsorption en fonction des vitesses d'écoulement (Tableau 6).

Tableau 6. Modélisation des isothermes d'adsorption en mode dynamique

Modèles	Équations	Paramètres	Références
<i>Modèle de Bed Depth Service Time (BDST)</i>	$t = \frac{N_0 Z}{C_0 V} - \frac{1}{K_0 C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right)$	K_0, N_0	[48]
<i>Modèle de Bohart- Adams</i>	$\frac{C_t}{C_0} = \text{Exp} \left(K_{BA} C_0 t \right) - \left(\frac{K_{AB} N_0 Z}{V} \right)$	K_{AB}, N_0	[50]
<i>Modèle de Thomas</i>	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \text{Exp} \left(\frac{K_{Th}}{Q} (q_0 m - C_0 t) \right)}$	K_{Th}, m, t	[51, 52]
<i>Modèle de Yoon et Nelson</i>	$\frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{1 + \text{Exp} \left(K_{YN} (t_{50} - t) \right)}$	K_{YN}, m, t	[55]
<i>Modèle de Clark</i>	$\left(\frac{C_t}{C_0} \right)^{1-n} - 1 = A \exp^{-rt}$	A, r, n	[53, 54]

Références

1. P. Costaz, J. Miquel, M. Reinbold. (1983). «Electro flottation et désinfection simultanée d'eaux résiduaires urbaines». *Water Res.* 17 (3), 255-262.
2. S. H. Lin, C.F. Peng. (1994). «Treatment of textile wastewater by electrochemical method Water» *Res*, 28 (2), 277-282
3. E. Koller. (2004). «Traitement des pollutions industrielles: Eau, Air, Déchets, Sols, Boues». Ed. Dunod. Paris.
- 4 J. P. Beadry. (1984). «Traitement des eaux». Editions le griffon d'argile. Québec. Canada.
5. A.Z. Bouyakoub, S. Kacha, R. Ouhib, S. Bellebia, B. Lartiges. (2010). «Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation-floculation et électroflottation». *Revue des sciences de l'eau.* 89-103.
6. L. Citeau. (2004).Thèse «Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés: relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)». Institut national agronomique Paris-Grignon. France
7. C. Cardot. (1999). «Génie de l'environnement, les traitements de l'eau». Éd. Ellipses Marketing. Paris.
8. J.L. Laurent. (1994). «L'assainissement des agglomérations techniques d'épuration actuelles et évolutions». Éd. Agence de l'eau Artois-Picardie. France.
9. A. Bachoc, G. Chebbo. (1992). «Caractérisation des solides en suspension dans les rejets pluviaux urbains». *Journée des Sciences et Techniques de l'Environnement.* Paris.
10. J. Bonnin. (1984). «Mémento Technique De L'eau and documentation». Éd. Dégremont.Paris
11. F. Valiron. (1989). «Gestion des eaux: alimentation en eau, assainissement». Presses de l'Ecole Nationale de Ponts et Chaussées. Paris. France
- 12 G. Crini, P. M. Badot. (2007). «Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bio-adsorption et oxydation chimique». Presses Univ. Franche-Comté. France.
13. R. Desjardins. (1997). «Le traitement des eaux». Éd. Presses International Polytechnique. Canada.

14. A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. (2005). «Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 » Journal of Hazardous Materials. B119 , 189-194.
15. F. Rouquerol, J Rouquerol, K.S.W. Sing, P. LLewllyn, G. Maurin. (2014). «Adsorption by powders and porous solids, principles, Methodology and Applications». Éd. Academic press Eselvier.
16. C. Derradji. (2012). «Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif. Algérie.
17. D.O. Cooney. (1998). «Adsorption design for wastewater treatment». Lewis Publisher CRC press.
18. V.C. Renge, S.V. Khedkar, S.V. Pande. (2012). «Removal Of Heavy Metals From Wastewater Using Low Cost Adsorbents». A Review: Scientific Reviews and Chemical Communication. 580-584.
19. C. Wang, J. Li, L. Wang, X. Sun, J. Huang. (2009). «Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies». Chinese Journal of Chemical Engineering. 513-521.
20. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller. (1938). «Adsorption of gases in multimolecular layers». Journal of the American Chemical Society. 60. 309.
21. H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D.Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati. (2011). «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». Revue des sciences de l'eau. 209-239.
22. Z. Salahshoor, A. Shahbazi. (2014). «Review of the use of mesoporous silicas for removing dye from textile wastewater». European Journal of Environmental Sciences. 4(2). 116-130.
23. N. Buvaneswari, C. Kannan. (2010). «Adsorption of cationic and anionic organic dyes from aqueous solution using silica». Journal of Environmental Science and Engineering. 52(4). 361-366.
24. R.W.Gaikwad and S.A.Misal. (2010). «Sorptions Studies of Methylene Blue on Silica Gel». International Journal of Chemical Engineering and Applications. 1(4). 342-345.

25. M. A. Slasli. (2002). «Modélisation de l'adsorption par charbons microporeux». Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel. France
26. O. Hamdaoui, E. Naffrechoux. (2007). «Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters». *Hazardous Materials*. 147. 381-394.
27. Y.S. Ho, G. McKay. (1998). «A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents». *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 76(B). 332-340.
28. B.I. Olu-owolabi, O.U. Oputu, K.O. Adebowale, O. Ogunsolu, O.O. Olujim. (2012). «Biosorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions onto mango stone and cocoa pod waste: Kinetic and equilibrium studies». *Scientific Research and Essays*. 7(15) 1614-1629.
29. Y.S. Ho, G. McKay. (1998). «Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood». *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 76(B). 183-191.
30. D-W. Cho, B-H. Jeon, C-M. Chon, F.W. Schwartz, Y. Jeong H. Song. (2015). «Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 28. 60-66.
31. H. Chen. (2014). «Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice ». Chemical Industry Press. Beijing and Springer Science.
32. V.K. Gupta, Suhas. (2009). «Application of low-cost adsorbents for dye removal». *Review. Journal of Environmental Management*. 90(8). 2313-2342.
33. Y.C. Wong, Y.S. Szeto, W.H. Cheung, G. McKay. (2004). «Adsorption of acid dyes on Chitosan-equilibrium isotherm analyses». *Process Biochemistry*. 39. 693-702.
34. Y.S. Ho, C.C. Wang. (2004). «Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern». *Process Biochemistry*. 34. 759-763
35. W.J. Weber, P. Mc Ginlet, L.E. KTZ. (1991). «Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport». *Water Research*. 25. 499-528.
36. W. Feng-Chin, T. Ru-Ling, J.Ruey-Shin. (2009). «Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems». *Chemical Engineering Journal*. 150. 366-373.

37. C-H.Yu, C-H.Wu, T-H. Ho, P.K. Andy Hong. (2010). «Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study». *Chemical Engineering Journal*. 158. 578-583.
38. I. Langmuir, (1918). «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum». *Journal of American Chemical Society*. 40. 1361-1403.
39. H.M. Freundlich. (1906). «Uber die adsorption in losungen». *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 57. 385-490.
40. M.J. Temkin, V. Pyzhev. (1940). «Recent modifications to Langmuir isotherms». *Acta Physicochimica. U.R.S.S.* 12. 217-222.
41. A.M. Aljeboree, A.N. Alshirifi, A.F. Alkaim. (2017). «Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon». *Arabian Journal of Chemistry*. 10. 3381-3393.
42. S Banerjee, M. C. Chattopadhyaya. (2017). «Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product». *Arabian Journal of Chemistry*. 10. 1629-1638.
43. K.Y. Foo, B.H. Hameed. (2010). «Insights into the modeling of adsorption isotherm systems». *Chemical Engineering Journal*. 156. 2-10.
44. Z.G. Kyzas, K.N. Lazaridis, M. Kostoglou. (2014). «Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling». *Chemical Engineering Journal*. 248. 327-336.
45. A.M. Behnajady, S.Y.N. Modirshahla. (2014). «Investigation on adsorption capacity of TiO₂-P25 nanoparticles in the Removal of a mono-azo dye from aqueous solution: a comprehensive isotherm analysis». *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 20(1). 97-107
46. D. Schimmel, K.C. Fagnani, J.B.O. Dos Santos, M.A.S.D. Barros, E.A. Da Silva. (2010). «Adsorption of turquoise blue g reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies». *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 27(2). 289-298.

47. G. McKay, A. Mesdaghinia, S. Nasser, M. Hadi, Me. Solaimany Aminabad. (2014). «Optimum isotherms of dyes sorption by activated carbon: Fractional theoretical capacity and error analysis». *Chemical Engineering Journal*. 251. 236-247.
48. H.C.B. Man, O.C. Akinbile, C.X. Jun. (2015). «Coconut husk adsorbent for the removal of methylene blue dye from wastewater». *Bio-Resources*. 10(2). 2859-2872.
49. V.K. Gupta, H. Suhas, I. Tyagi, S. Agarwal, R. Singh, M. Chaudhary, A. Harit, S. Kushwaha. (2016). «Column operation studies for the removal of dyes and phenols using a low cost adsorbent». *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2(1). 1-10.
50. M.M. Sekhula, O.J. Okonkwo, M.C. Zvinowanda, N.N. Agyei, J.A. Chaudhary. (2012). «Fixed bed Column Adsorption of Cu (II) onto Maize Tassel-PVA Beads». *Chemical Engineering and Process Technology*. 3(2). 1-5.
51. H. Nouri et A. Ouederni. (2013). «Modeling of the Dynamics Adsorption of phenol from an aqueous solution on activated carbon produced from olive stones». *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 4(4). 254-261.
52. O. Hamdaoui. (2009). «Removal of copper (II) from aqueous phase by purolite C100-MB, cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling». *Journal of Hazardous Materials*. 161. 737-746.
53. A. Zümriye, F. Gönen. (2004). «Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves». *Process Biochemistry*. 39(5). 599-613.
54. K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan. (2004). «Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column». *Journal of Hazardous Materials*. B113(1-3). 223-230.
55. N.K.E.M. Yahaya, I. Abustana, M.F.P.M. Latiff, O.S. Bello. M.A. Ahmed. (2011). «Fixed-bed column study for Cu (II) removal from aqueous solutions using rice husk based activated carbon». *International Journal of Engineering and Technology*. 11(1). 248-252.

CHAPITRE III

MATÉRIELS, MÉTHODES ET CARACTÉRISATIONS

Ce chapitre a pour but de présenter les différents matériaux adsorbants traités et activés à partir des résidus de l'agriculture. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons nous avons utilisé les techniques suivantes de caractérisation des matériaux et les protocoles exploités dans l'adsorption du polluant en mode batch sont présentés.

III.1 ORIGINE DES MATERIAUX

Dans le but de valoriser les biomasses d'origine végétale, considéré comme déchets et donc des matériaux abondants, moins coûteux et exploitables dans le traitement des eaux usées industrielles, nous avons opté pour un matériau provenant de l'industrie du vin algérien (Sotravit : Société de transformation viticole, Ex-ONCV) à l'ouest algérien dans la région d'Ain Témouchent. Il s'agit du résidu de la production du vin, composé essentiellement de pépins et des tiges des grappes de raisin, appelé « Marc de raisin ». Ce biomatériau a été testé, à l'état brut et après activations chimique et thermique, pour l'élimination d'un colorant anionique : le rouge Bemacide-ETL. L'élimination s'est effectuée à partir de solutions aqueuses en mode batch.

III.2. PREPARATION DES MATERIAUX

III.2 1. Séchage

Le matériau brut a été trié pour le débarrasser des résidus solides autres que ceux d'origine de la grappe du raisin (espèces *Vitis labrusca*) employé dans la fabrication du vin. Un séchage a été réalisé en premier lieu à l'air libre, ensuite à l'étuve, entre 40 et 50°C. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire. [1,2]

III.2 2. Broyage et Tamisage

Le matériau brut séché a été broyé et tamisé à 250, 500 et 1000 μm . Chaque fraction est divisée en deux parties dont l'une a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire. Les matériaux obtenus sont séché dans une étuve à 110°C pendant 24 h. les matériaux obtenus sont notés :

- MRL₂₅₀ ; MRL₅₀₀ et MRL₁₀₀₀ : pour les matériaux lavés et broyés à 250, 500 et 1000 μm ,
- MRNL₂₅₀ ; MRNL₅₀₀ et MRNL₁₀₀₀ : pour les matériaux non lavés et broyés à 250, 500 et 1000 μm .

III.2.3. Traitement thermique

Après avoir choisi la granulométrie adéquate (après étude d'élimination), notre matériau a subi un traitement physique. Une partie a été carbonisée dans un microonde à une puissance de 400 watts pendant 20 min (matériau noté MRM), et l'autre partie a été carbonisée dans un four à moufle à 300°C pendant 2 h (matériau noté MRF).

Les matériaux après carbonisation ont été lavés et divisés en deux lots : le premier est lavé avec HCl (3 N) [4] et l'autre avec NaOH (0,1 M) [5]. Après lavage à l'eau distillée jusqu'à pH neutre et filtration, les matériaux ont été séchés à l'étuve à 110°C pendant 24 h. Les matériaux sont notés MRMA, MRMB, MRFA et MRFB. (Figure 6)

III.2.4. Traitement physique/chimique

Du chlorure de zinc ($ZnCl_2$, analytical grade de Sigma-Aldrich) d'une pureté de 99,9% a été utilisé pour l'activation des charbons obtenus. Pour cela, 20 g de chaque échantillon brut ont été dispersés dans 250mL d'une solution de chlorure de zinc une fois molaire (1M), le mélange est mis dans un réacteur fermé. Le réacteur est ensuite, placé dans l'étuve à 85°C pendant 19h [3]. Le mélange réactionnel est refroidi et placé dans une capsule en verre pour un séchage à 105°C pendant 24h. Une partie de l'échantillon activé avec $ZnCl_2$ a été placée dans un four à moufle à 300°C, pendant deux heures (2 h) ; l'autre partie au microonde pendant 20 min à une puissance de 400 watts. Les matériaux obtenus sont lavés avec NaOH (0.1 N) [4], et HCl (3N) [5], puis filtrés, lavés et séchés dans l'étuve à 110°C pendant 24h.

Les matériaux obtenus sont notés MRZnMA, MRZnMB, MRZnFA et MRZnFB. (figure 6)

III.3. SOLUTIONS ANALYTIQUES

Tous les produits utilisés sont de qualité analytique. Les solutions mères à 1g/L pour le colorant rouge Bemacid-ETL (colorant industriel utilisé par le complexe textile de Tlemcen ex- entreprise SOITEX) sont préparées à partir de la dissolution de sa poudre. Les solutions étudiées ont été synthétisées par dilutions successives de la solution mère jusqu'à l'obtention des concentrations désirées. Les mesures d'absorption sont effectuées sur un spectrophotomètre type (HACH-DR 2000), à 504nm.

Le pH des solutions est ajusté avec de l'acide nitrique HNO_3 (0,1N ou 1N) et la soude caustique NaOH (0,1N ou 1N). Les mesures sont effectuées à l'aide d'un pH-mètre de type SCHOTT CG711.

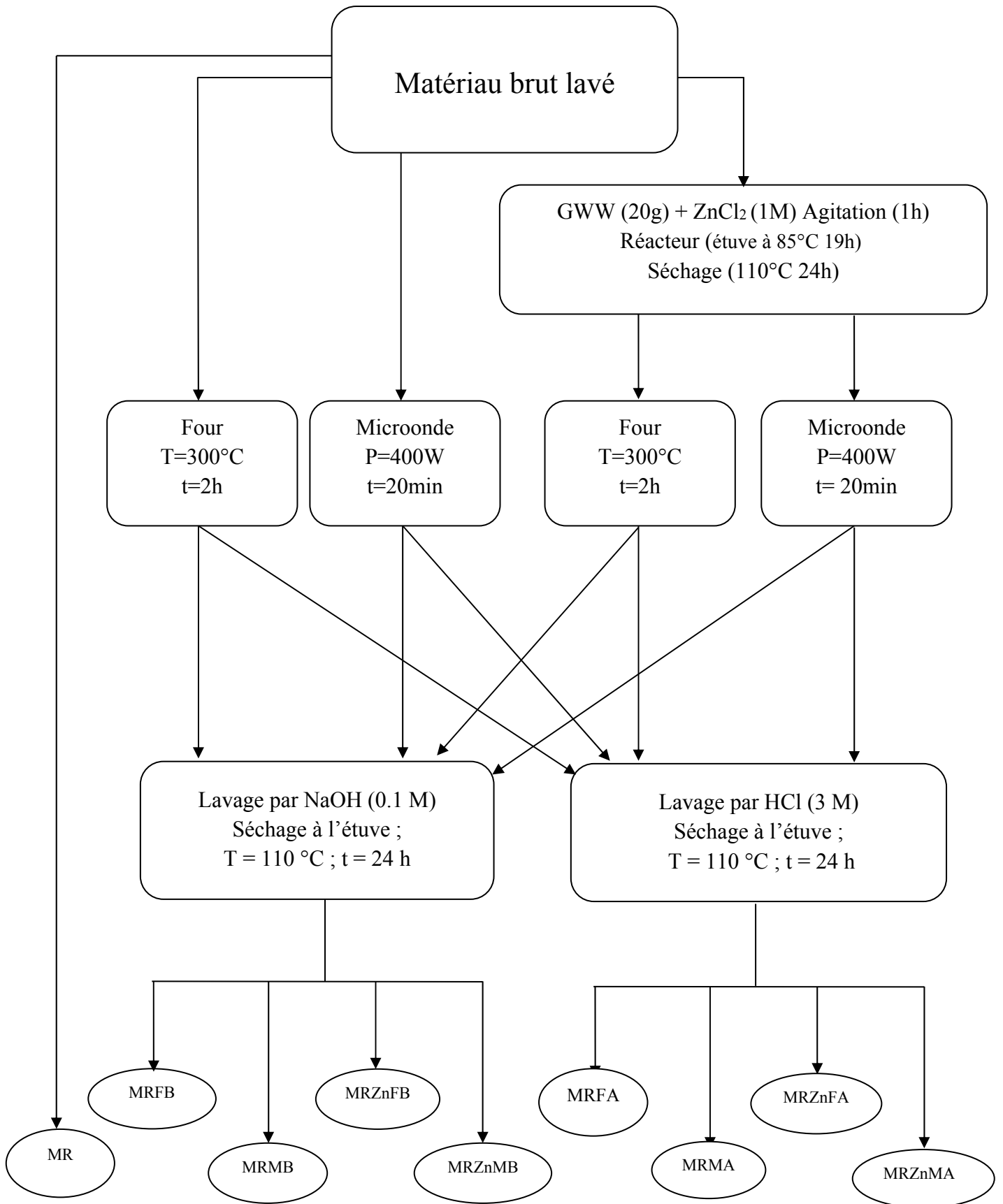


Figure 6. Diagramme schématique de traitement du matériau brut (MR)

III.4. ELIMINATION DU COLORANT RB-ETL PAR LES MATERIAUX**III.4.1. Effet du pH**

Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption du colorant RB-ETL à température ambiante, un volume de 50 mL de solution contenant le polluant à 25 mg/L est mis en contact (40 min) avec 500 mg de MR (Marc de Raisin) dans un flacon de 250mL. Une agitation magnétique est assurée avec une vitesse de 400 tours par minute.

Le pH de la solution est suivi à l'aide d'un pH-mètre et l'intervalle de pH étudié est pris entre 1 et 10.

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t). 100}{C_0} \quad (32)$$

R% : rendement de l'adsorption, C_0 : concentration initiale du colorant (mg/L), C_t : concentration du colorant à l'instant t (mg/L).

III.4.2. effet du temps de contact

Pour déterminer l'effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant RB-ETL, des volumes de 50mL de la solution du colorant à 25 mg/L, sont mis en contact avec une masse de 500 mg des différents matériaux à des intervalles de temps compris entre 0 et 60 minutes.

La concentration instantanée du polluant est déterminée immédiatement par analyse spectrale à une longueur d'onde (λ max) de 504 nm. Les quantités adsorbées sont déterminées par l'équation 7.

III.4.3. Étude de l'équilibre d'adsorption du colorant RB-ETL

Les échantillons (50 mL) de différentes concentrations en colorant (5 à 1000 mg/L) sont mis en contact avec 500mg de matériau sous agitation magnétique à une vitesse de 400 rpm pendant 40 min. La quantité adsorbée est déterminée par analyse de la quantité restante en solution, par spectrophotométrie à 504 nm, et elle est calculée en utilisant l'équation 7.

III.5. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES SUPPORTS TESTÉS

Les adsorbants préparés à base de marc de raisin, ont été caractérisé par différentes techniques d'analyse : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), à l'échelle atomique par microscopie électronique à balayage (MEB).

III.5.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les analyses par spectroscopie infrarouges ont été réalisées au sein du laboratoire AIME à l'université de Montpellier II ; et les spectres ont été obtenus en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier de type Nicolet Avatar 330. Les échantillons ont été préparés dans du KBr sous forme de pastilles. Les principales fonctions chimiques présentes à la surface des matériaux et donc les différents spectres sont obtenus dans une plage de longueur d'onde comprise entre 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

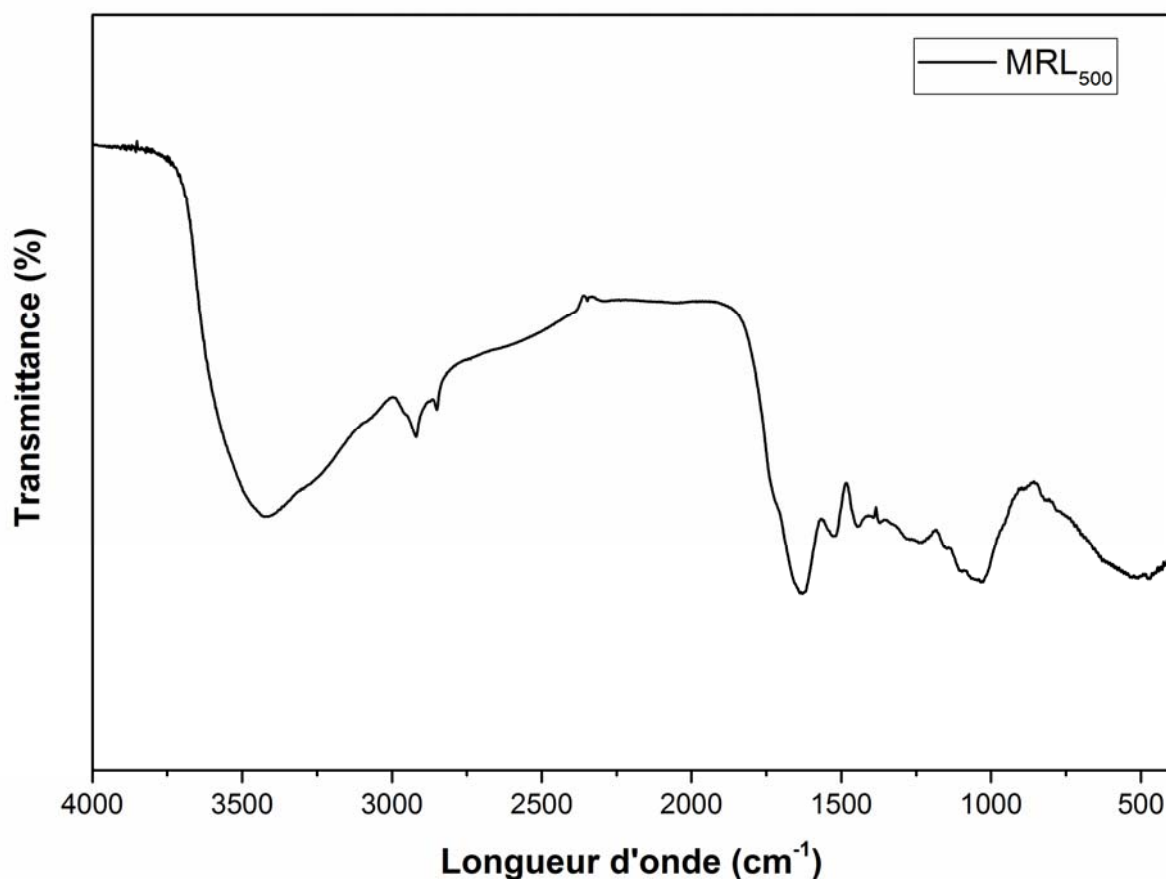


Figure 7. Spectre infrarouge (FTIR) du matériau brut MRL₅₀₀.

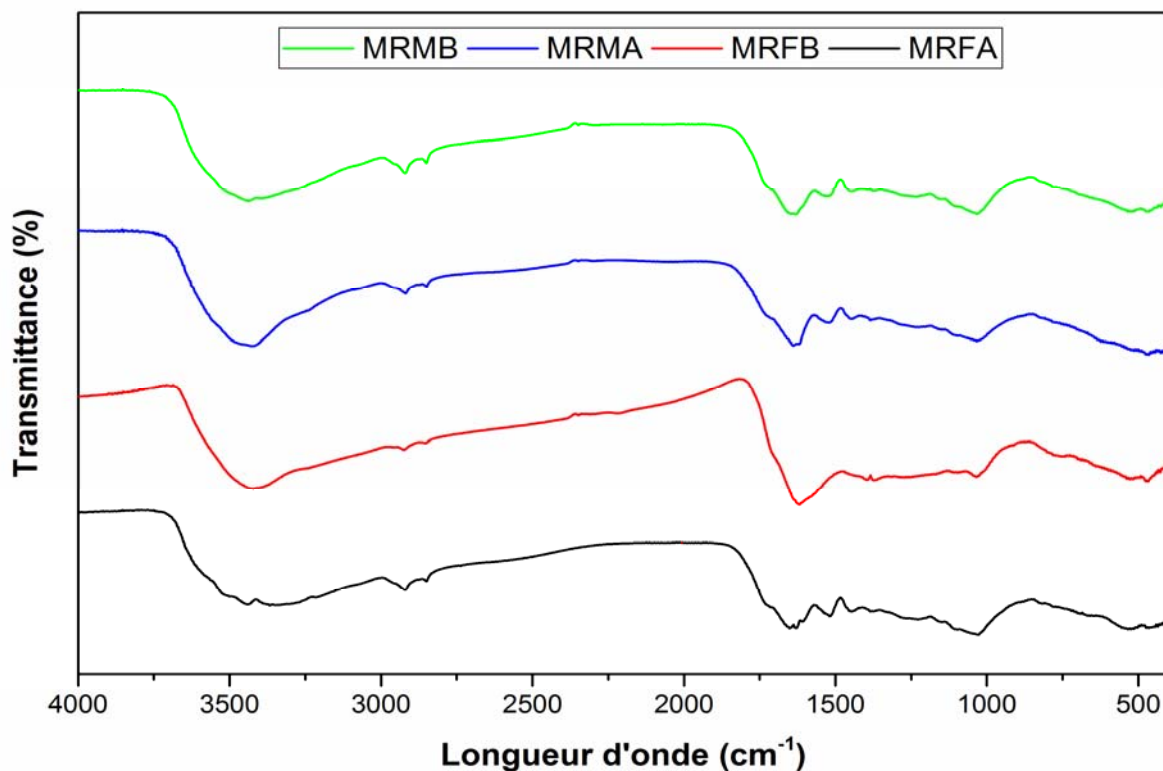


Figure 8. Spectres infrarouge (FTIR) des matériaux traités thermiquement (MRMA, MRMB, MRFA et MRFB)

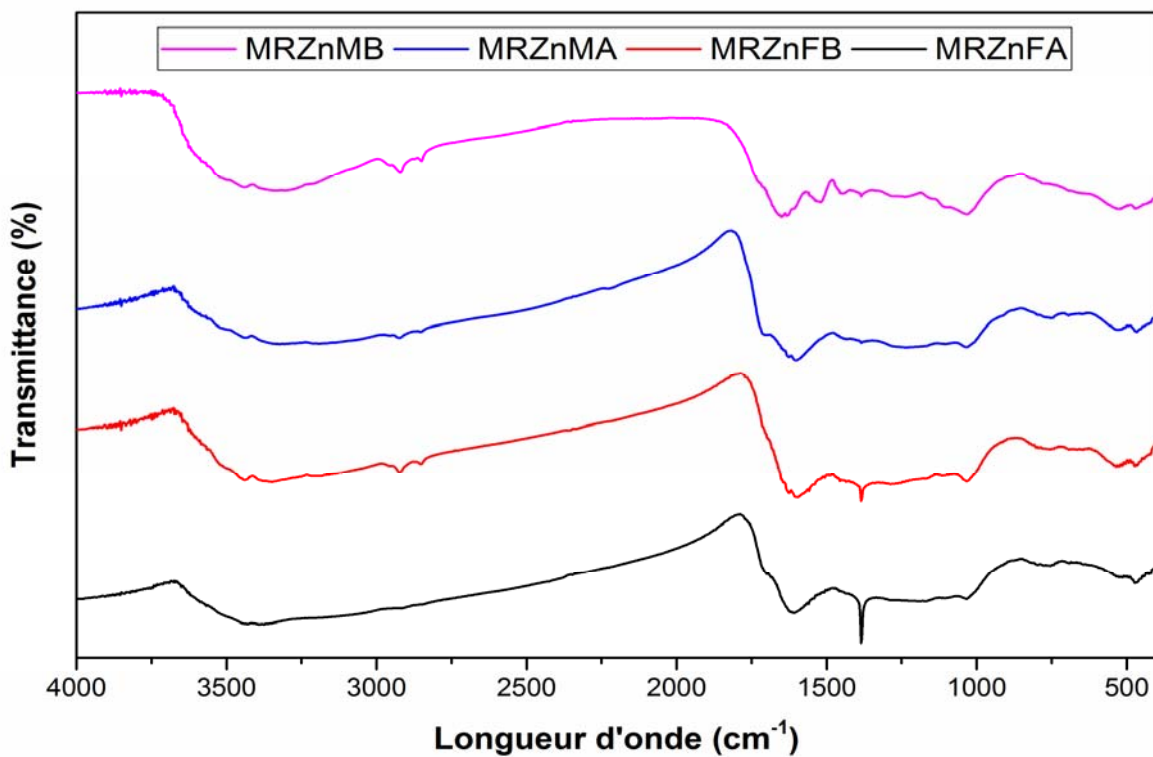


Figure 9. Spectres infrarouge (FTIR) des matériaux traités chimiquement et thermiquement (MRZnMA, MRZnMB, MRZnFA et MRZnFB)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. [6]

Les spectres infra-rouge des différents matériaux utilisés sont représentés sur les Figures 7-9. La large bande d'absorption comprise entre 3400–3375 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée [7]. Elle correspond aussi à la vibration d'élongation de O-H de la cellulose, la pectine et la lignine [8]. Entre 2916 et 2875 cm^{-1} les bandes des vibrations d'élongation qui correspondent aux vibrations d'étirage C–H asymétriques et symétriques des chaînes alkyles latérales [9]. Ces bandes (C–H) sont beaucoup faibles pour les matériaux activés thermiquement, et presque indétectables pour les matériaux activés chimiquement et thermiquement, Ces bandes ont diminué en intensité lors de l'activation avec ZnCl_2 , ce qui indique l'augmentation de l'aromaticité des carbones. [10]

L'apparition des bandes vers 1700 cm^{-1} pour les matériaux activés, qui sont attribuée aux vibrations d'élongation des groupes C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques, les spectres montrent également une bande entre 1650 et 1550 cm^{-1} qui devenus plus larges par rapport au MRL_{500} , due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C de la structure oléfinique, et correspondent aux vibrations d'étirement de l'anneau aromatique C-C. Les bandes comprises entre 1000 et 1350 cm^{-1} sont assignées aux vibrations des liaisons C-O [7].

On observe une diminution de l'intensité des bandes situées à 1740 et 1100 cm^{-1} des matériaux synthétisés. L'apparition d'un pic intense à 1375 cm^{-1} pour les matériaux activés thermiquement et chimiquement avec ZnCl_2 , cela est due à la présence de Zn [10].

La bande à 1620 cm^{-1} est prononcée pour les matériaux activés imprégnés, et est associée au mode d'étirement aromatique renforcé par la présence de groupes polaires [11]. De même, la petite bande à 1380 cm^{-1} est liée à l'étirement C-O des anneaux aromatiques polarisés par des atomes d'oxygène liés à proximité des atomes de carbone [12]. Enfin, une large bande comprise entre 1300 et 900 cm^{-1} est attribuée à l'étirement C=O dans les alcools [13], qui semble être le plus prononcé pour les carbones CN.

III.5.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des échantillons des matériaux a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) HITACHI S-4800.

Les micrographes des Figures 10-12, donne une idée générale sur la texture des matériaux selon le cas. C'est ainsi que la morphologie de la surface des matériaux traités thermiquement dans le four et au microonde est identique par rapport à celle des matériaux traités chimiquement par le $ZnCl_2$, et thermiquement au microonde. Les matériaux MRZnMB et MRZnMA présentent une surface plus poreuse que celle des matériaux MRZnFB et MRZnFA. Ces constatations sont probablement dues au fait que le traitement par microonde favorise la formation des pores en cause de la bonne distribution de la chaleur sur toute la surface des matériaux [14].

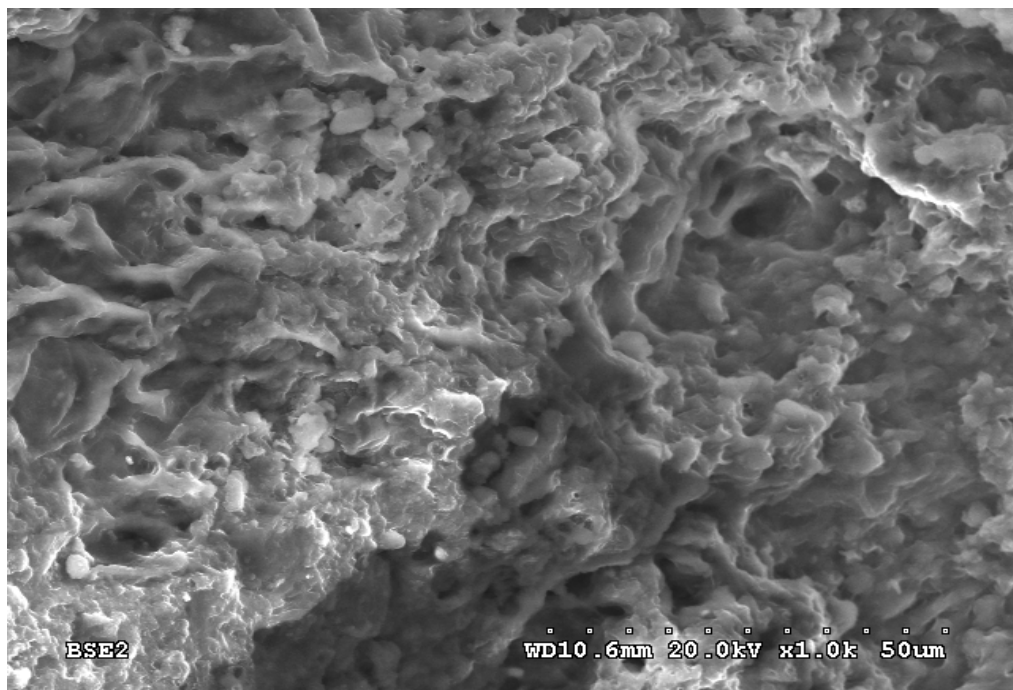


Figure 10. Photos MEB de MRL500

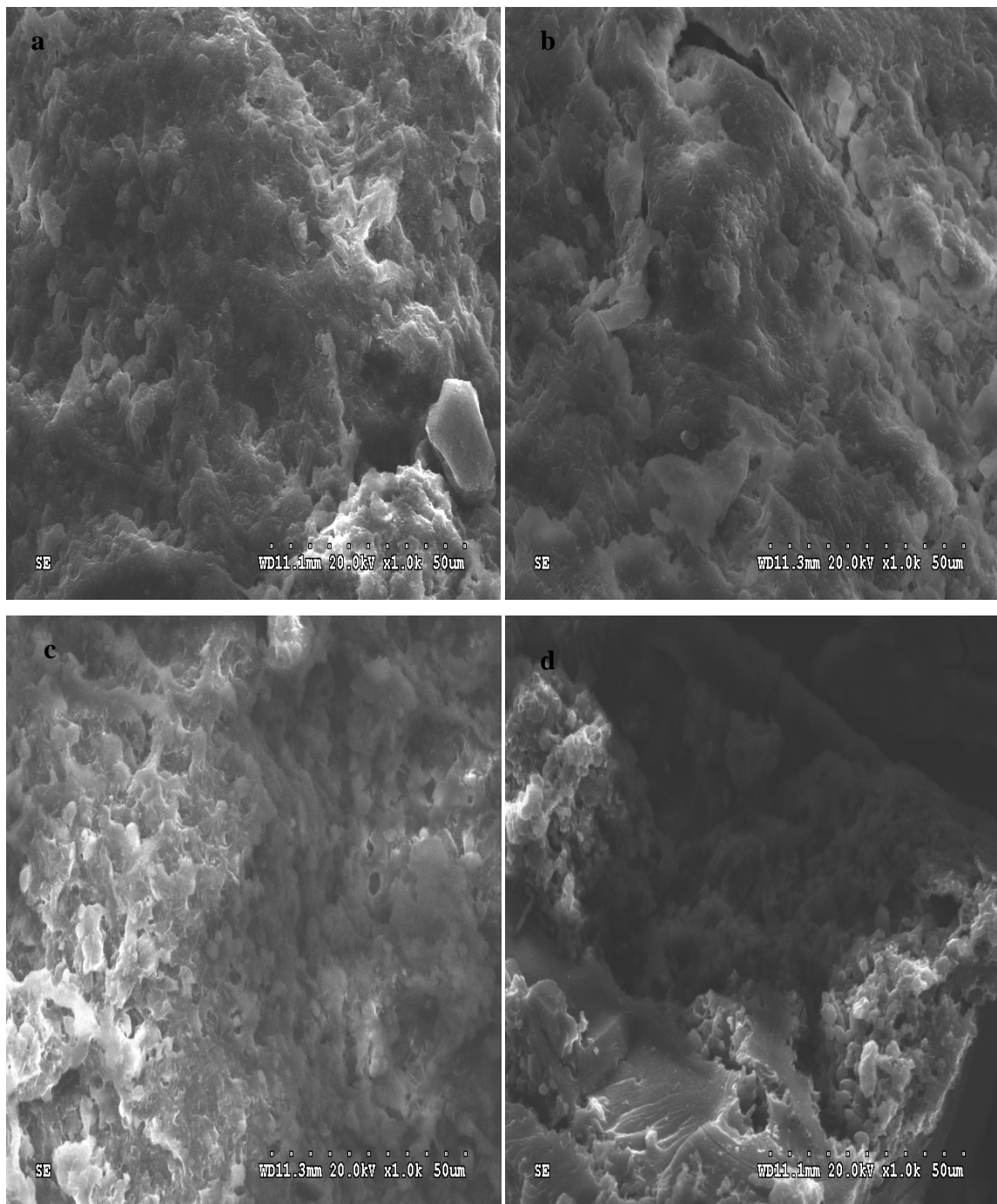


Figure 11. Photos MEB des matériaux : a) MRMA b) MRMB c) MRFA d) MRFB

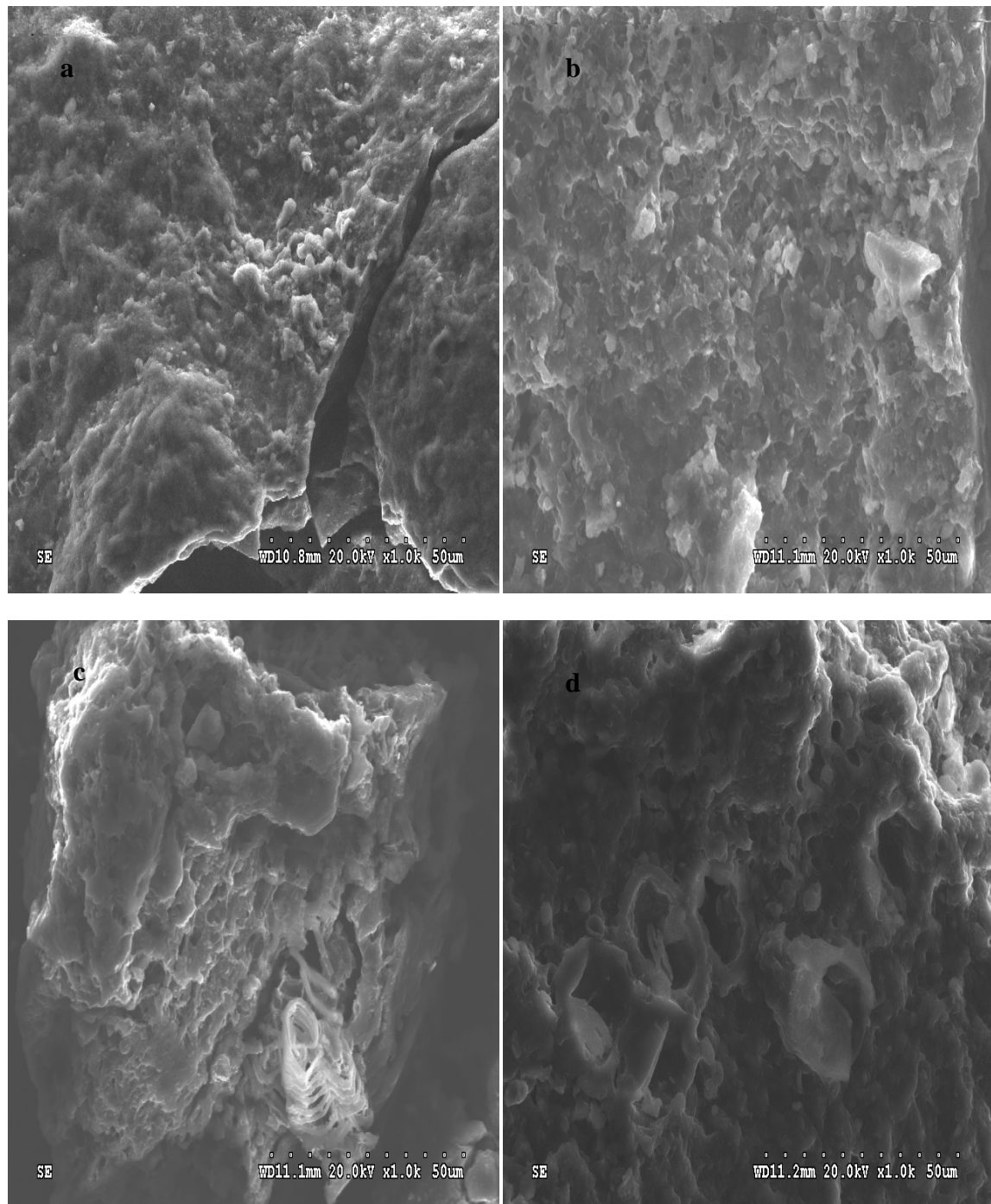


Figure 12. Photos MEB de matériaux : a) MRZnFA b) MRZnFB c) MRZnMA
d) MRZnMB

III.6. ELIMINATION DU PLOMB EN SOLUTION AQUEUSE

Le but de cette partie est d'étudier l'élimination du plomb par le matériau brut le Marc de raisin lavé, à une granulométrie de $500\mu\text{m}$ (MRL_{500}), et le matériau activé thermiquement et lavé par NaOH (MRFB). L'étude a été effectuée en mode batch sous contrôle de plusieurs paramètres : le temps de contact et la concentration initiale du plomb.

III.6.1. Effet de la cinétique sur l'adsorption du plomb

Un volume de 50 mL d'une solution à 25mg/L a été mis en agitation avec une masse de matériau de 25mg pendant des temps compris entre 10 et 480 minutes. Le pH de la solution a été ajusté à 2.

Après chaque temps, les échantillons sont filtrés et les filtrats analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique (flamme air/acétylène) type Unicam SP9, à une longueur d'onde de 283,3 nm.

Le graphe représentant la variation de la quantité adsorbée (q_e) du Plomb en fonction du temps (t) (Figure 13), permet d'estimer le temps d'équilibre adsorbant-adsorbé. En effet, sur cette figure et d'une manière globale, les résultats obtenus ne sont pas cohérents et la modélisation des résultats est quasiment impossible.

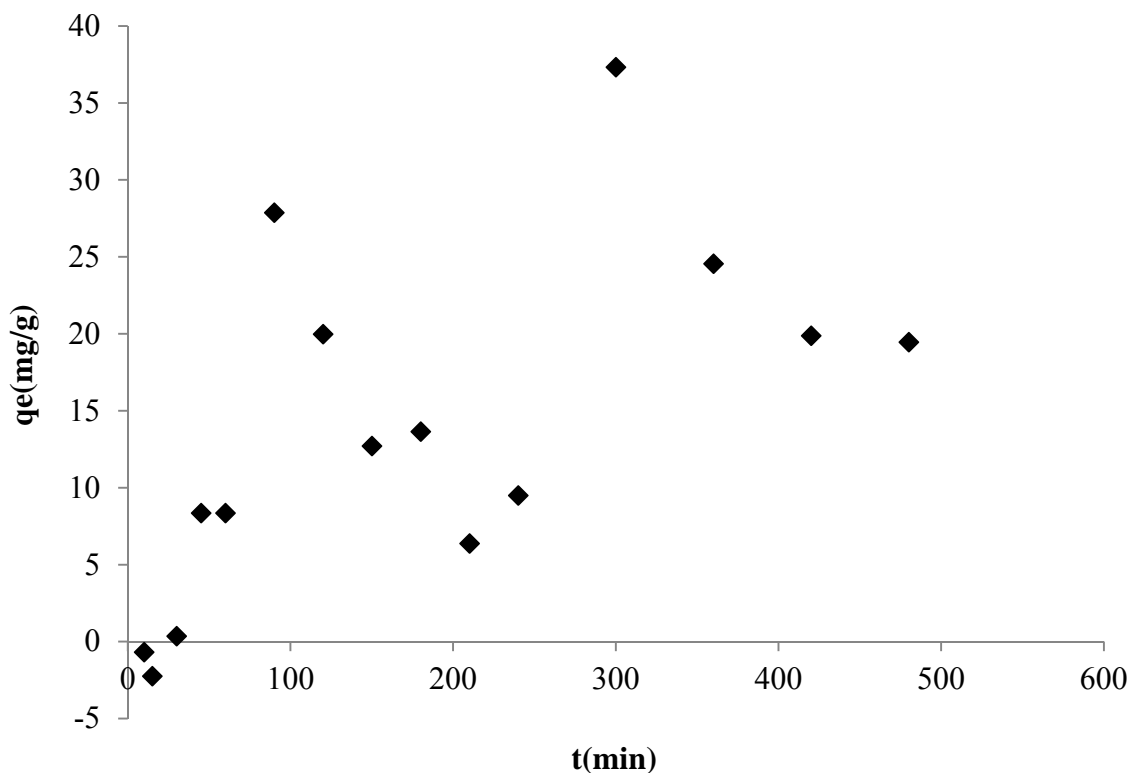


Figure 13. Cinétique d'élimination du Plomb sur le matériau MRL_{500}

III.6.2. Étude de l'équilibre d'adsorption du plomb

Des isothermes ont été établies à température ambiante. Pour cela, des échantillons de 50 mL de solution à des concentrations allant de 20 à 350 mg/L ont été mis en agitation magnétique avec 25 mg de matériau pendant un temps donné (préalablement déterminé dans l'étude de la cinétique). Le temps écoulé, les échantillons ont été filtrés, et les filtrats analysés à 283,3 nm. Dans le but de déterminer le type et la nature de l'isotherme d'adsorption du Plomb q_e (mg/g) sur les matériaux MRFB et MRL₅₀₀, nous avons tracé les courbes $q_e=f(C_e)$ (Figure 14).

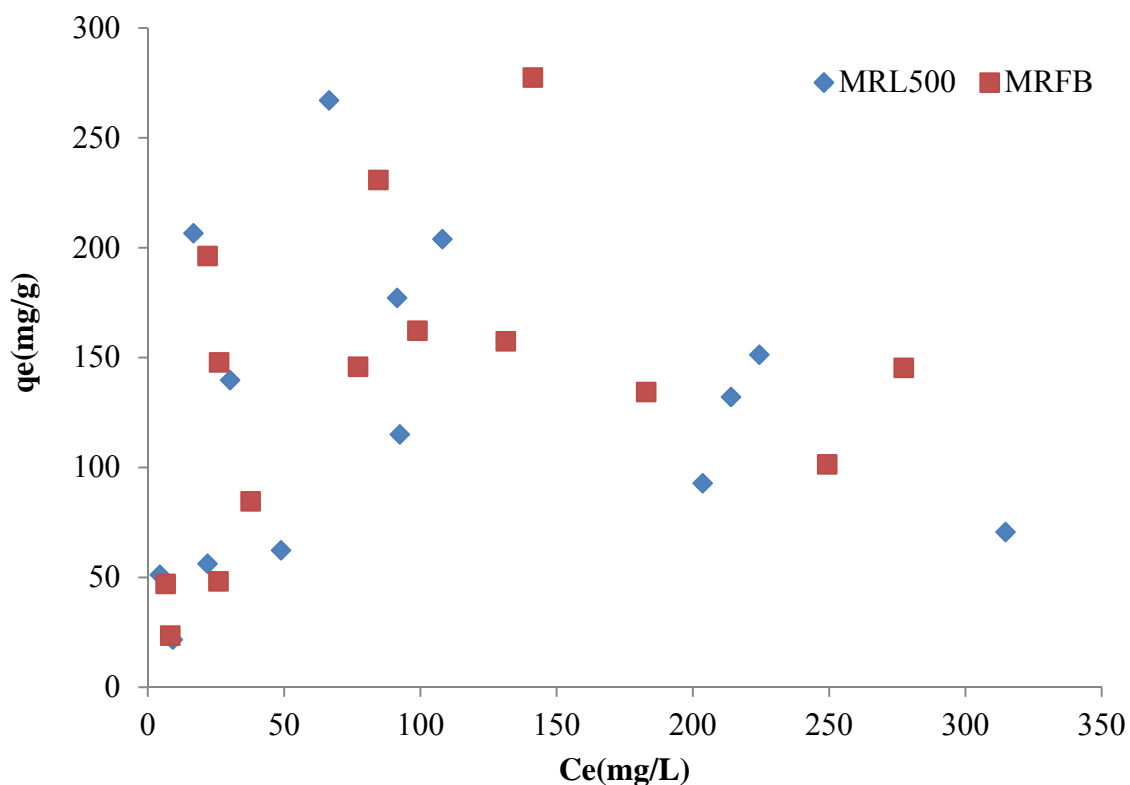


Figure 14. Isotherme d'adsorption du Plomb sur les matériaux MRL₅₀₀ et MRFB.

Les résultats ne peuvent être modélisés (figure 15). Rajouter à cela, les incohérences de lecture sur le spectrophotomètre d'absorption atomique. Cela, voudra dire que l'étude avec le plomb ne peut être poursuivie.

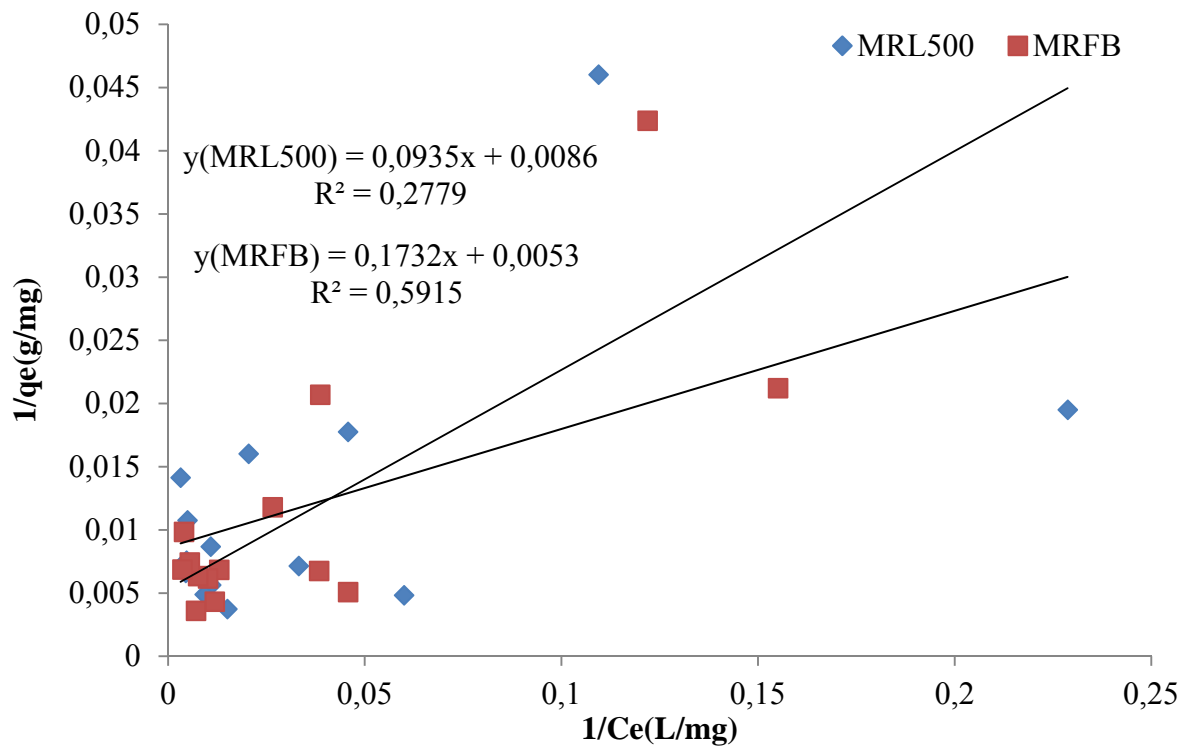


Figure 15. Modélisation selon Langmuir I de l'adsorption du Plomb

References

1. S.A. Ansari, F. Khan, A. Ahmad. (2016). «Cauliflower Leave, an Agricultural Waste Biomass Adsorbent, and Its Application for the Removal of MB Dye from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies». *International Journal of Analytical Chemistry*. 1-10
2. O.O. Olayebi, S.A. Olagboye, R.A. Olatoye, A.S. Olufemi. (2017). «Agricultural Waste Adsorbents for Heavy Metals Removal from Wastewater». *Journal of Physical and Chemical Sciences*. 5(2). 1-5.
3. I. Ozdemir, M. Şahin, R. Orhan, M. Erdem. (2014). «Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation». *Fuel Processing Technology*. 125. 200-206.
4. M. Khormaei, B. Nasernejad, M. Edrisi, T. Eslamzadeh. (2007). «Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue». *Journal of Hazardous Materials*. 149. 269–274.
5. T-H. Liou. (2010). «Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation». *Chemical Engineering Journal*. 158. 129-142.
6. A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. (2014). «Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*». *Journal of Saudi Chemical Society* 18(3). 200-207.
7. T-H. Liou. (2010). «Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation». *Chemical Engineering Journal*. 158. 129–142.
8. C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. (2012). «Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste». *Chemical Engineering Journal*. 189-190. 203-212.
- 9 N.V. Sych, S.I. Trofymenko, O.I. Poddubnaya, M.M. Tsyba, V.I. Sapsay, D.O. Klymchuk, A.M. Puziy. (2012). «Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob». *Applied Surface Science*. 261. 75–82.

10. A.A. Spagnoli, D.A. Giannakoudakis, S. Bashkova. (2017). «Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters». *Journal of Molecular Liquids* 229. 465–471.
11. E. Fuente, J.A. Menéndez, M.A. Díez, D. Suárez, M.A. Montes-Morán. (2003). «Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds» *The Journal of Physical Chemistry*. B107. 6350–6359.
12. V.O. Njoku, B.H. Hameed. (2011). «Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H₃PO₄ for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption». *Chemical Engineering Journal*. 173(2). 391–399.
13. J. Zawadzki. (1989). «Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbon, In: Thrower, P.A». Éd. *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker. New York. Basel. 21. 147–386
14. S.S. Karahancer, E. Eriskin, O. Sarioglu, B. Capali, M. Saltan, S. Terzi. (2016) «Utilization of Arundo-donax in Hot Mix Asphalt as a fiber». *Construction and Building Materials* 125. 981–986

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR

LE MARC DE RAISIN

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ÉLIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

Le but de cette partie est d'étudier l'élimination du colorant RB-ETL (colorant RB-ETL) par le matériau brut (Marc de raisin (MR) non lavé (NL) et lavé (L)) à différentes granulométries (250, 500 et 1000 μm). Les matériaux seront notés : MRNL₂₅₀ ; MRNL₅₀₀ ; MRNL₁₀₀₀ ; MRL₂₅₀ ; MRL₅₀₀ et MRL₁₀₀₀. L'étude a été effectuée en mode batch sous contrôle de plusieurs paramètres : concentration initiale du colorant, pH de la solution et le temps de contact.

IV.1. EFFET DU pH SUR L'ADSORPTION DU COLORANT RB-ETL

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'élimination. Le pH de la solution influe sur la charge de la surface des adsorbants, le degré d'ionisation, et la nature des espèces ioniques des adsorbats. [1, 2]

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH 1 à 10. Les quantités de colorant éliminées par les matériaux dépendent directement du pH des solutions (figure 16). En effet, les taux de rétention sont appréciables à des pH compris entre 1 et 3, avec des rendements compris entre 72 et 95%. Au-delà de pH 3, les pourcentages d'élimination chutent d'une manière appréciable et les taux sont compris entre 40 et 3%. Le pH des solutions influe donc sur la structure des molécules du colorant et agit sur les sites disponibles dans les matériaux et qui sont susceptibles de participer à l'élimination des polluants. Les travaux de Ouazani et al. (2017) [3], sur la drêche brute et traité ont aboutit aux mêmes conclusions quant à l'effet du pH sur l'élimination du colorant RB-ETL. Zamouche et al. (2012) [4], ont travaillé sur l'élimination d'un polluant organique (colorant basique Rhodamine bleu) sur des cônes de cèdre à pH 3. De même, Abdallah et al. (2016) [5], ont éliminé le bleu de méthylène par un biomatériau à base d'eucalyptus à différentes granulométries et à pH 4.

Pour le domaine du pH compris entre 4 et 10 on remarque la diminution de la quantité adsorbée jusqu'à 3% ; cela ne peut être expliqué que par le taux de protonation de la surface de l'adsorbant. En effet, dans l'intervalle de pH choisi et selon la nature du colorant, il paraît que la surface de l'adsorbant se charge négativement au fur et à mesure que le pH passe vers les milieux les plus basiques. C'est ainsi, et en raison de la répulsion électrostatique, l'attraction adsorbat-adsorbant est atténuée. [6]

L'adsorption du colorant RB-ETL a été rarement étudié par les chercheurs. L'étude du pH par Ouslimani et al. [7], en utilisant la bentonite, ont obtenus des résultats similaires par rapport à notre étude. Par ailleurs, Zahaf [8], ont rapporté un pH optimal égal à 2 dans le cas de l'élimination du jaune bemacid ETL par la bentonite.

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

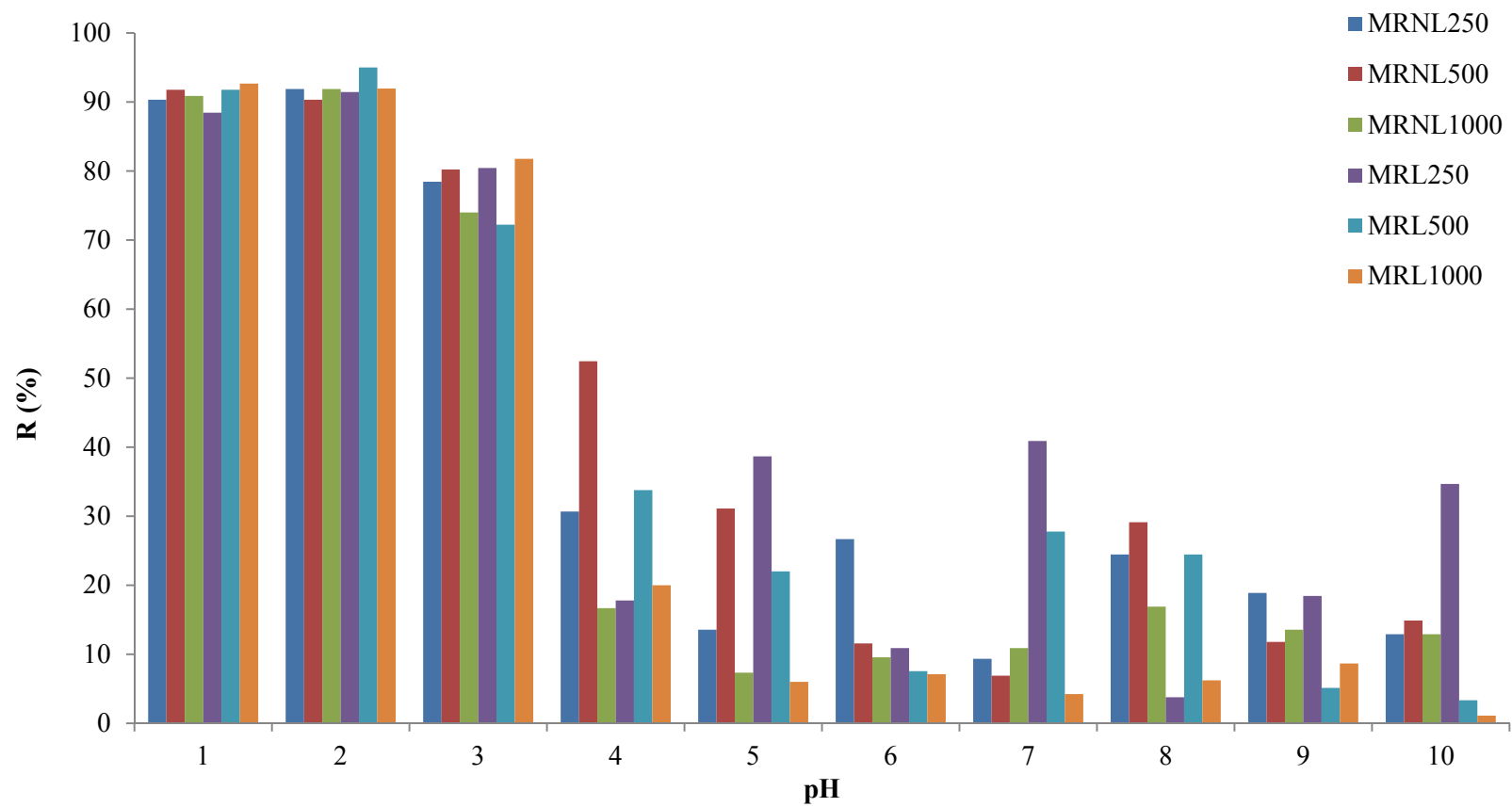


Figure 16. Effet du pH sur l'efficacité des matériaux à différentes granulométries

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

IV.2. EFFET DE LA CINETIQUE SUR L'ADSORPTION DE RB-ETL

Le graphe représentant la variation de la quantité adsorbée (q_e) du colorant RB-ETL en fonction du temps (t) (Figure.17), permet d'estimer le temps d'équilibre adsorbant-adsorbat. En effet, sur cette figure et d'une manière globale, nous observons deux phases, la première allant jusqu'à 30 minutes et la deuxième au-delà de 30 minutes. La quantité du colorant éliminé sur les différents matériaux et à différentes granulométries, augmente avec l'augmentation du temps de contact, jusqu'à atteindre un palier de saturation enregistré au-delà de 30 minutes. Il est à signaler que les matériaux présentent une efficacité équivalente. En réalité, le procédé d'adsorption passe par trois étapes essentielles :

- Une étape rapide durant les premières 5 minutes : au début, les sites sur les supports sont disponibles et favorisent une grande fixation des ions du colorants ;
- La fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant réduit le nombre de sites, d'où un ralentissement du processus d'adsorption jusqu'à 15 min ;
- Le nombre de sites de fixation diminue et atteint une saturation pour un temps d'équilibre au-delà de 30 min.

On prendra le temps d'équilibre adéquat, situé au-delà de 40 minutes, pour la suite de notre travail. Ce même temps a été signalé par Ozcan et al. (2007) [9], qui ont modifié la bentonite avec un tensioactif cationique pour l'élimination du Bleu Reactif 19 (RB19), et Kumar et Mohan (2016) [10] qui ont utilisé les écorces de noix activé pour éliminer le bleu de méthylène et le phénol. De même, Liu et al. (2011) [11], ont rapporté un même temps de contact dans le cas de l'élimination du colorant bleu de méthylène (MB), en utilisant un matériau à base de biotite (BT) et d'hydrogel de chitosane-g-poly(acide acrylique).

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

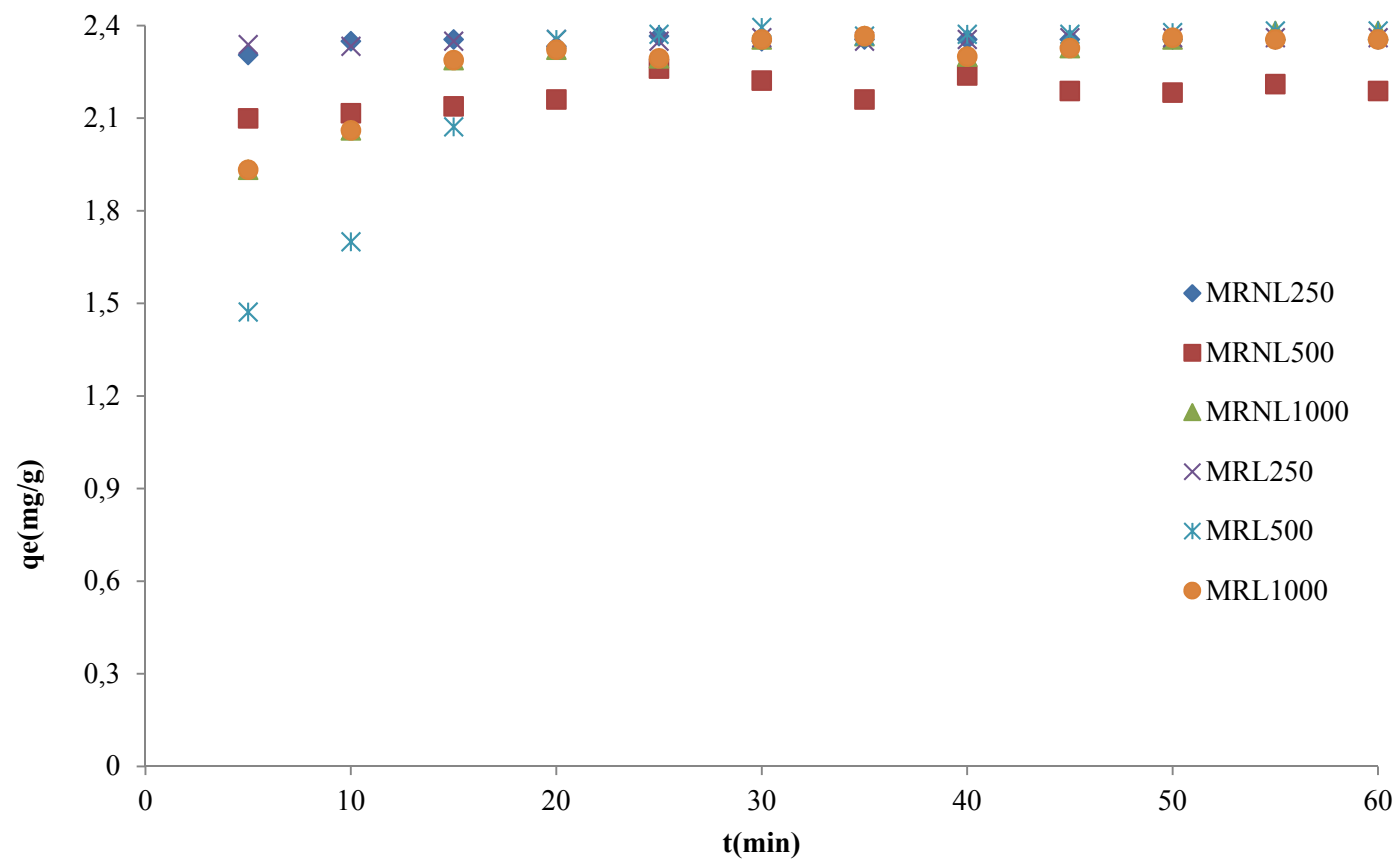


Figure 17. Évolution de la quantité adsorbée de RB-ETL sur les matériaux MRL et MRNL à différentes granulométries

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ÉLIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

IV.3. DETERMINATION DE L'ORDRE CINÉTIQUE

La cinétique d'élimination du colorant sur les différents matériaux testés est modélisée selon les modèles : pseudo-premier-ordre (modèle de Lagergren) [12], pseudo-second ordre (Ho et McKay) [13], Elovich [14] et celui de la diffusion Intra-particulaire (Weber et Morris) [15]. L'adéquation entre les données expérimentales et les modèles se base sur les valeurs des coefficients de détermination R^2 . Plus la valeur de R^2 se rapproche de l'unité, plus le modèle décrit correctement la cinétique d'élimination [16]. En plus de la valeur du coefficient de détermination, la validité du modèle cinétique est aussi basée sur la valeur calculée de la quantité éliminée à l'équilibre (q_e). En effet, plus cette valeur est similaire à la valeur expérimentale, plus le modèle est adéquat [16].

IV.3.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)

La validité de ce modèle est testée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) (Eq. 2), (Figures 18 et 19). Les pentes (négatives) des droites nous donnent les valeurs de la constante de vitesse k_1 pour les différents supports : MRL_{250} ; MRL_{500} ; MRL_{1000} ; $MRNL_{250}$; $MRNL_{500}$ et $MRNL_{1000}$. Parallèlement, les différentes ordonnées à l'origine (égales à $\ln(q_e)$) permettent de déduire la quantité calculée éliminée à l'équilibre (q_e). Les paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier ordre sont consignés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Paramètres du modèle cinétique pseudo-premier ordre

Matériaux	$q_e \text{ exp (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_e \text{ cal (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
MRNL₂₅₀	2,36	0,025	-0,036	0,639
MRNL₅₀₀	2,23	0,169	-0,018	0,881
MRNL₁₀₀₀	2,38	0,463	-0,082	0,881
MRL₂₅₀	2,36	0,029	-0,060	0,882
MRL₅₀₀	2,39	0,884	-0,089	0,888
MRL₁₀₀₀	2,36	0,406	-0,072	0,828

Le modèle cinétique pseudo-premier ordre ne décrit pas les résultats expérimentaux pour les différents matériaux étudiés ($MRNL_{250}$, $MRNL_{500}$, $MRNL_{1000}$, MRL_{250} , MRL_{500} et MRL_{1000}), (figures 18 et 19). Cela peut être confirmé par les faibles valeurs du coefficient de détermination R^2 qui varient entre 0,63 et 0,88.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

Les valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentales sont totalement différentes des valeurs des capacités maximales d'adsorption calculées (tableau 6).

De ce fait, nous pouvons conclure que le modèle cinétique pseudo-premier ordre ne peut pas être appliqué pour décrire nos résultats expérimentaux. Les mêmes observations ont été rapportées par Ouazani et al. [3] et Djafer et al. (2014) [17], pour le même colorant RB-ETL adsorbé respectivement sur la drêche et un film biologique supporté sur la pozzolane.

IV.3.2 Modèle cinétique pseudo-second ordre (modèle de Ho et Mc Kay)

Le modèle cinétique de pseudo-second-ordre suppose que la vitesse de disparition d'un soluté présent dans une phase liquide est proportionnelle au carré de sa concentration dans cette même phase. Ainsi, à partir de l'équation représentant cette cinétique sous sa forme linéaire (Eq. 4), la constante de vitesse k_2 de biosorption du colorant peut être déduite en traçant (t/q_e) en fonction de t . q_e est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine. Les représentations graphiques des données expérimentales pour les différents supports sont illustrées sur les Figure 20 et 21 et les paramètres du modèle sont rassemblés dans le Tableau 8.

Tableau 8. Paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre.

Matériaux	$q_e \text{ exp} (\text{mg g}^{-1})$	$q_e \text{ cal} (\text{mg g}^{-1})$	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	R^2
MRNL ₂₅₀	2,36	2,359	6,029	1
MRNL ₅₀₀	2,23	2,210	2,169	0,999
MRNL ₁₀₀₀	2,38	2,422	0,328	0,999
MRL ₂₅₀	2,36	2,364	3,983	1
MRL ₅₀₀	2,39	2,390	1,919	0,999
MRL ₁₀₀₀	2,36	2,400	0,394	0,999

A partir des paramètres déterminés (tableau 8), nous remarquons que les résultats sont adéquats au modèle testé avec des coefficients de détermination R^2 supérieur à 0,99. Cela suit la description donnée par Ho. (2006) [18]. Dans le même sens que nos résultats, Yu et al. (2014) [19], ont utilisé le charbon actif méso-poreux (MAC) à base de tige d'artichaut pour étudier l'élimination des colorants anioniques (méthyle orange, MO) et cationiques (bleu de méthylène, MB). Kushwaha et al. (2011) [20], ont étudié la capacité d'adsorption des déchets industriels de *Daucus carota* pour éliminer le colorant bleu de méthylène (MB) et le vert de malachite (MG).

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

Colak et al. (2009) [21], ont utilisé *Paenibacillus macerans* afin d'étudier sa capacité d'adsorption vis-à-vis de l'élimination des colorants acide Bleu 225 (AB 225) et Bleu 062 (AB 062). et Ahmed et al. (2012) [22], ont utilisé les déchets agricoles (les noyaux de dattes) pour éliminer le bleu de méthylène, et ont également montré que l'équation cinétique pseudo-second-ordre permet de simuler, avec un bon accord, l'adsorption du RB-ETL.

Les vitesses d'adsorption (k_2) diminuent lorsque la granulométrie des matériaux augmente. La raison de ce comportement peut être due au faible encombrement des molécules du colorant sur les sites de sorption à des granulométries plus élevées, la concurrence pour les sites d'actifs de surface sera forte à des valeurs de granulométries plus faible et par conséquent, des taux de sorption plus élevées seront obtenus. La constante de vitesse, k_2 a augmenté parallèlement à la diminution des valeurs des granulométries d'adsorbant. Des paramètres de modèle cinétique de type similaire ont été obtenus par Abdallah et al. (2016) [5], ont éliminé le bleu de méthylène par un biomatériau à base d'eucalyptus à différentes granulométries. De même, Dawood et al. (2012) [23], qui ont utilisé les cônes de pin brute et traité pour éliminer un colorant organique (rouge de Congo).

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

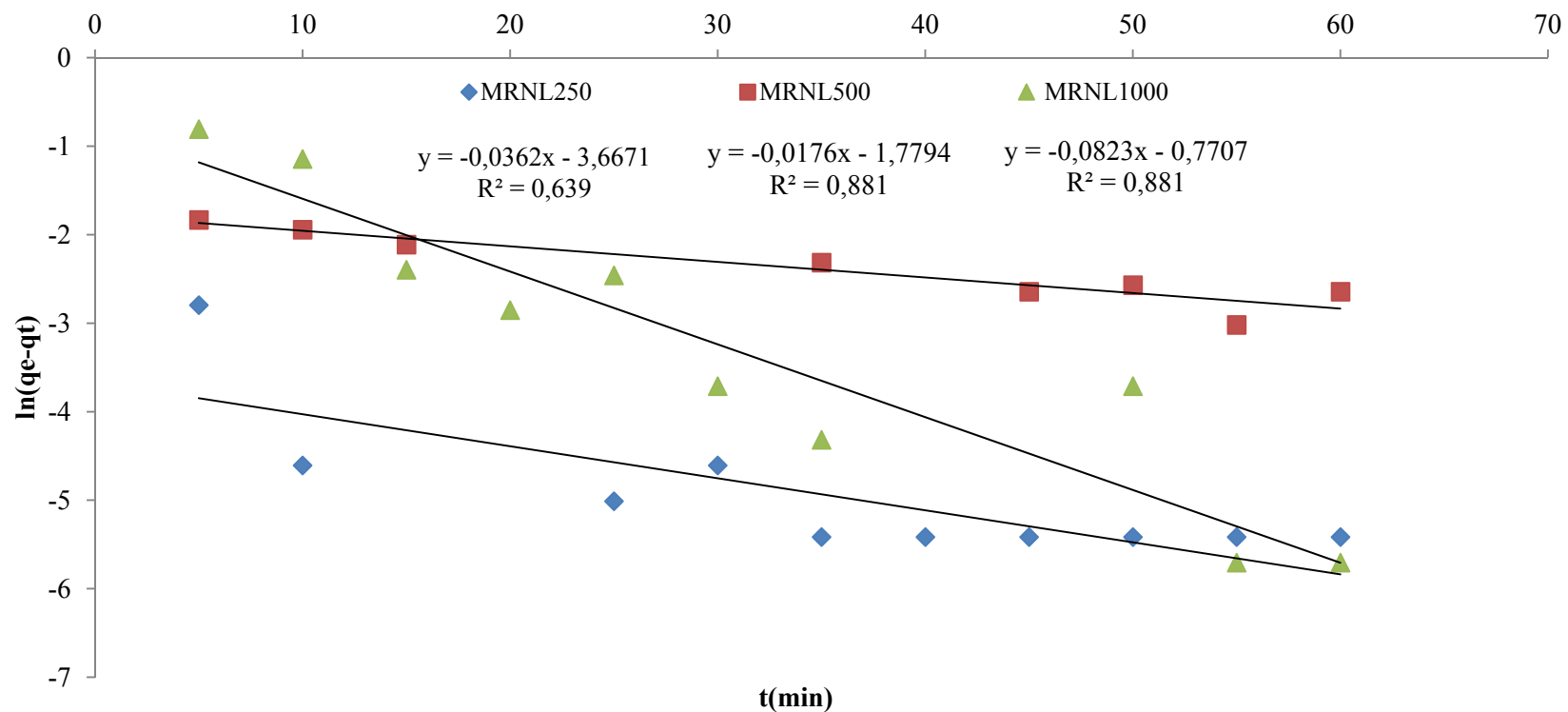


Figure 18. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de pseudo-premier ordre sur les matériaux MRNL₂₅₀, MRNL₅₀₀ et MRNL₁₀₀₀.

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

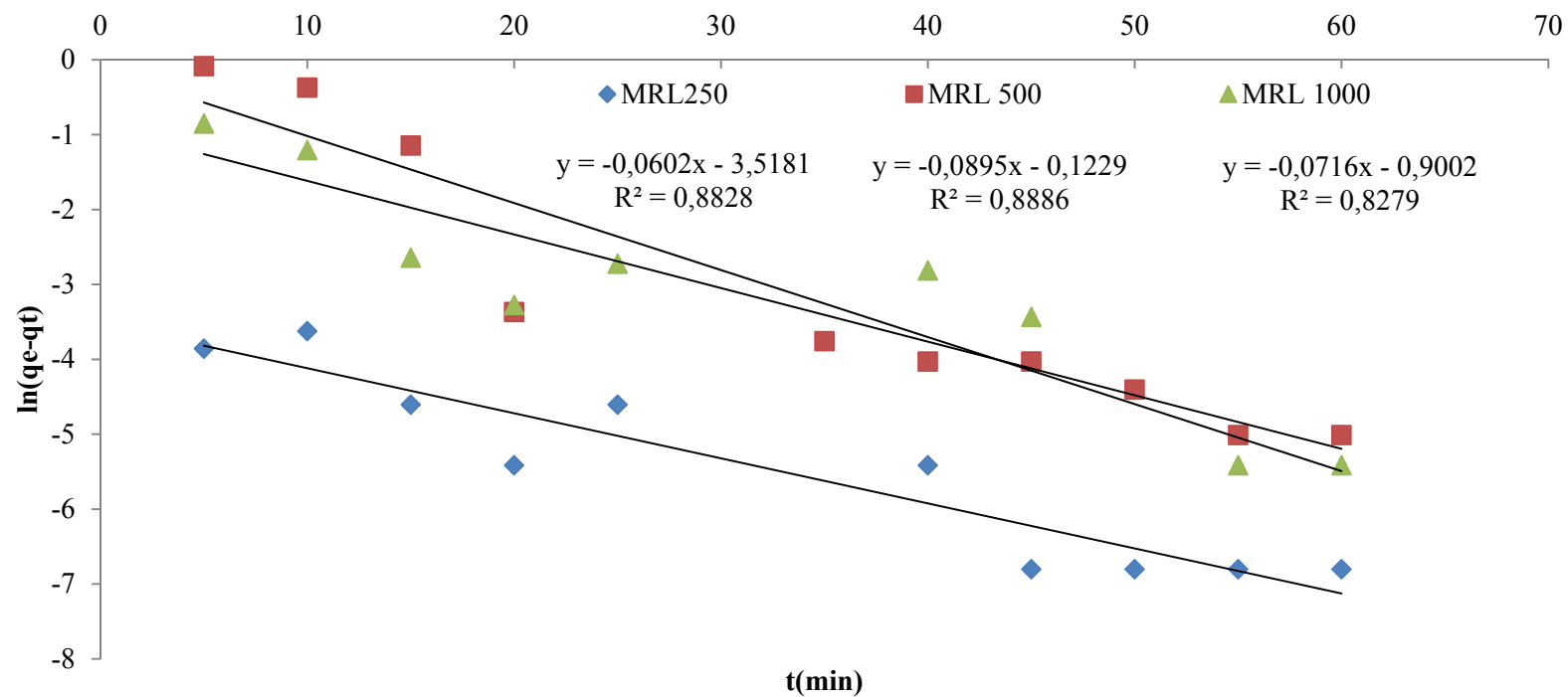


Figure 19. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de pseudo-premier ordre sur les matériaux MRL₂₅₀, MRL₅₀₀ et MRL₁₀₀₀.

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

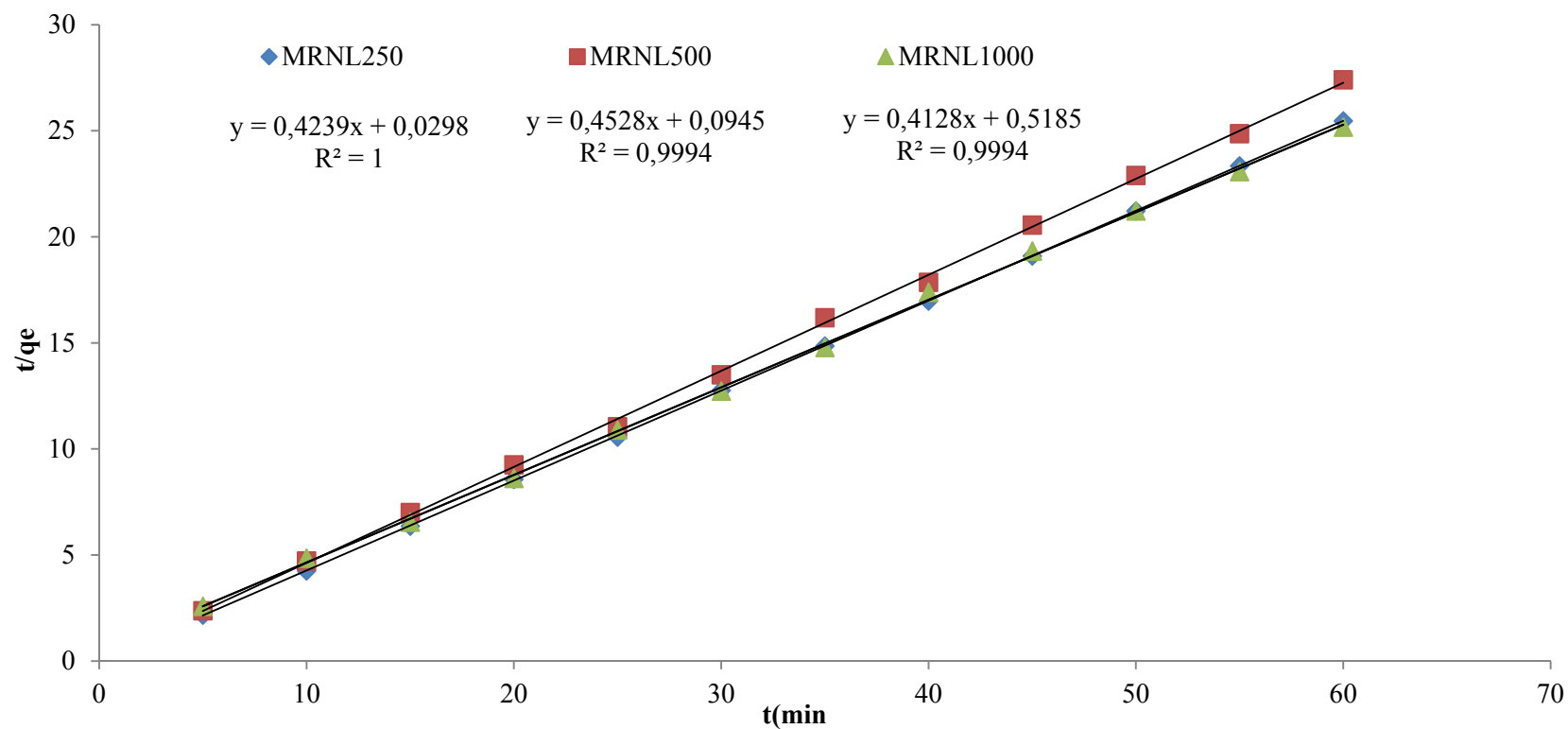


Figure 20. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de pseudo-second ordre sur les matériaux MRNL₂₅₀, MRNL₅₀₀ et MRNL₁₀₀₀.

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

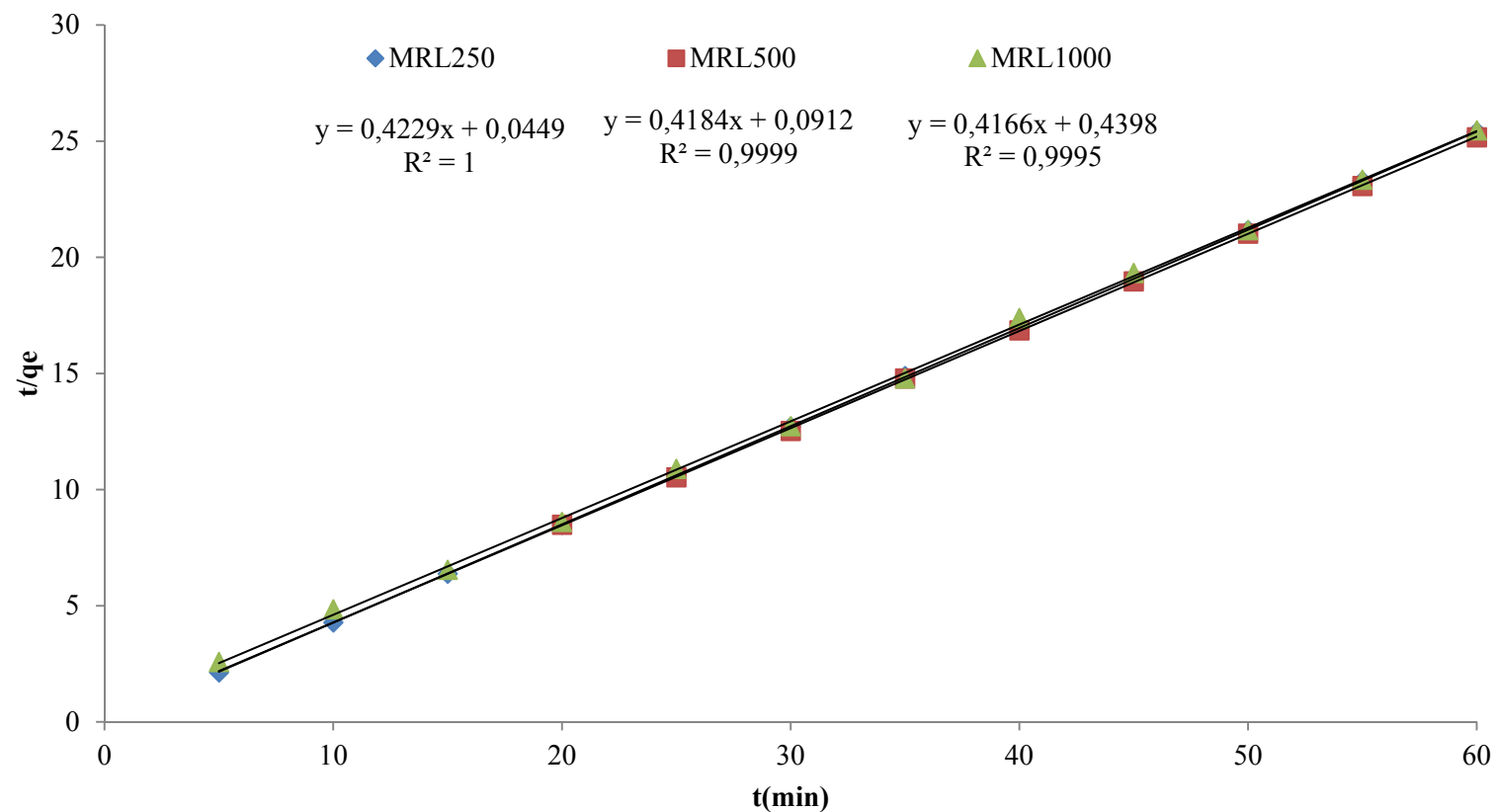


Figure 21. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de pseudo-second ordre sur les matériaux MRL₂₅₀, MRL₅₀₀ et MRL₁₀₀₀.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

IV.3.3. Modèle cinétique d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus souvent utilisés pour vérifier, puis décrire la chimisorption. L'équation d'Elovich (Eq. 5), est utilisée pour modéliser les données expérimentales relatives à la sorption du colorant RB-ETL sur les différents matériaux et à différentes granulométries, en traçant les courbes $q_t = f(Lnt)$ (Figure 22 et 23). Ceci permet de déterminer les constantes α (taux d'adsorption initiale) et β (constante de désorption) correspondant respectivement à l'ordonnée à l'origine et à la pente de la droite représentant la fonction.

Tableau 9. Paramètres cinétique du modèle d'Elovich.

Matériaux	Paramètres d'Elovich		
	α (mg/g.min)	β (g/mg)	R^2
MRNL ₂₅₀	$2,365.10^{41}$	43,668	0,969
MRNL ₅₀₀	$1,384.10^{12}$	15,504	0,921
MRNL ₁₀₀₀	853,738	5,138	0,954
MRL ₂₅₀	$3,267.10^{106}$	107,527	0,989
MRL ₅₀₀	2,162	2,247	0,991
MRL ₁₀₀₀	350,593	4,602	0,936

Les valeurs de R^2 obtenues pour les matériaux MRNL₂₅₀, MRNL₅₀₀ et MRNL₁₀₀₀ sont comprises entre 0,921 à 0,969, et entre 0,9362 à 0,991 pour les matériaux MRL₂₅₀, MRL₅₀₀ et MRL₁₀₀₀ (tableau 9). Par ailleurs, il en ressort que le taux d'adsorption initiale α calculé, donne des valeurs très élevées pour tous les matériaux excepté pour MRL₅₀₀ où on enregistre une valeur de 2,16 mg/g.min. Les mêmes observations ont été rapportées par Tseng et al. (2006) [24].

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

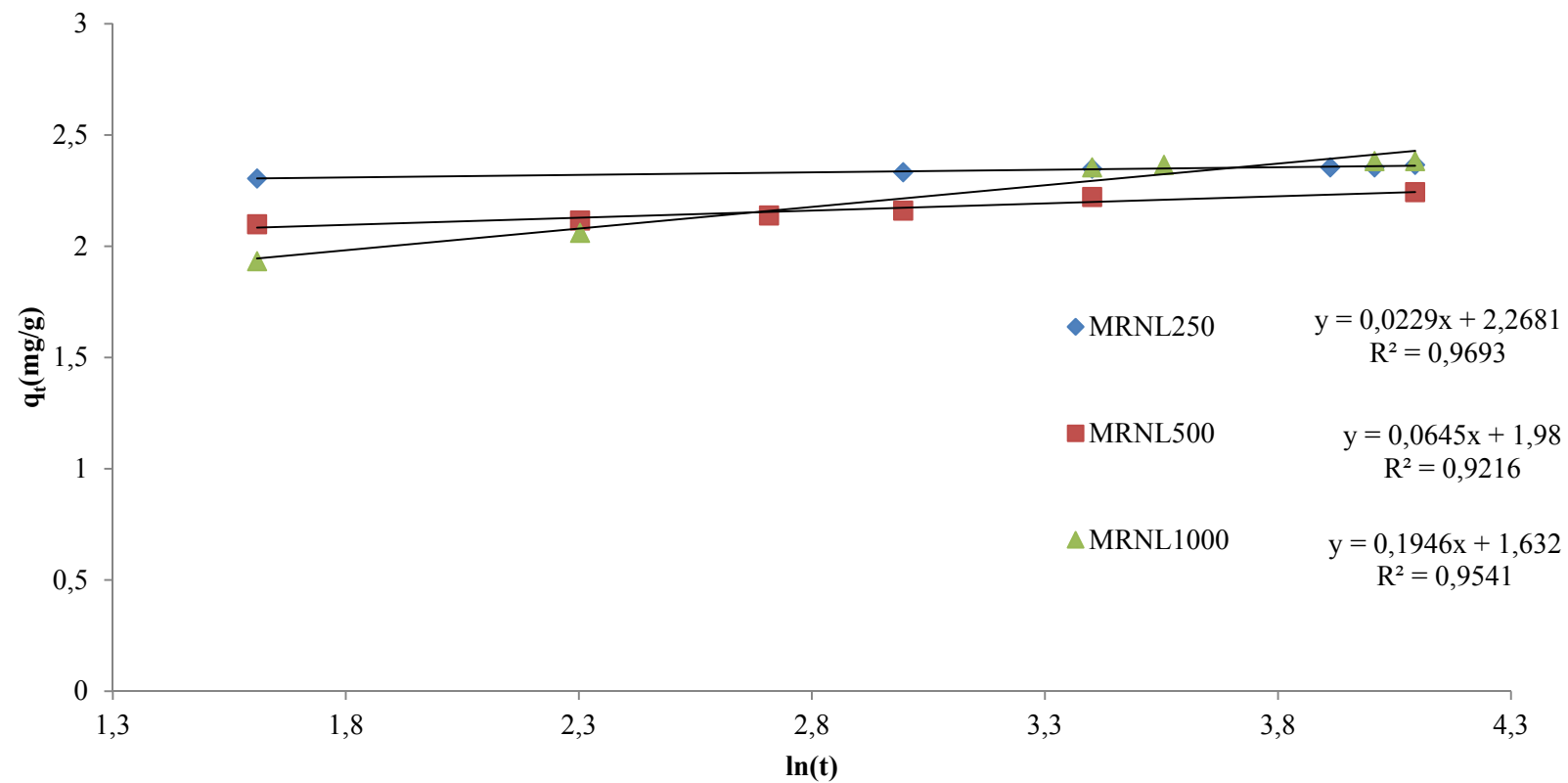


Figure 22. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle d'Elovich sur les matériaux MRNL₂₅₀, MRNL₅₀₀ et MRNL₁₀₀₀

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

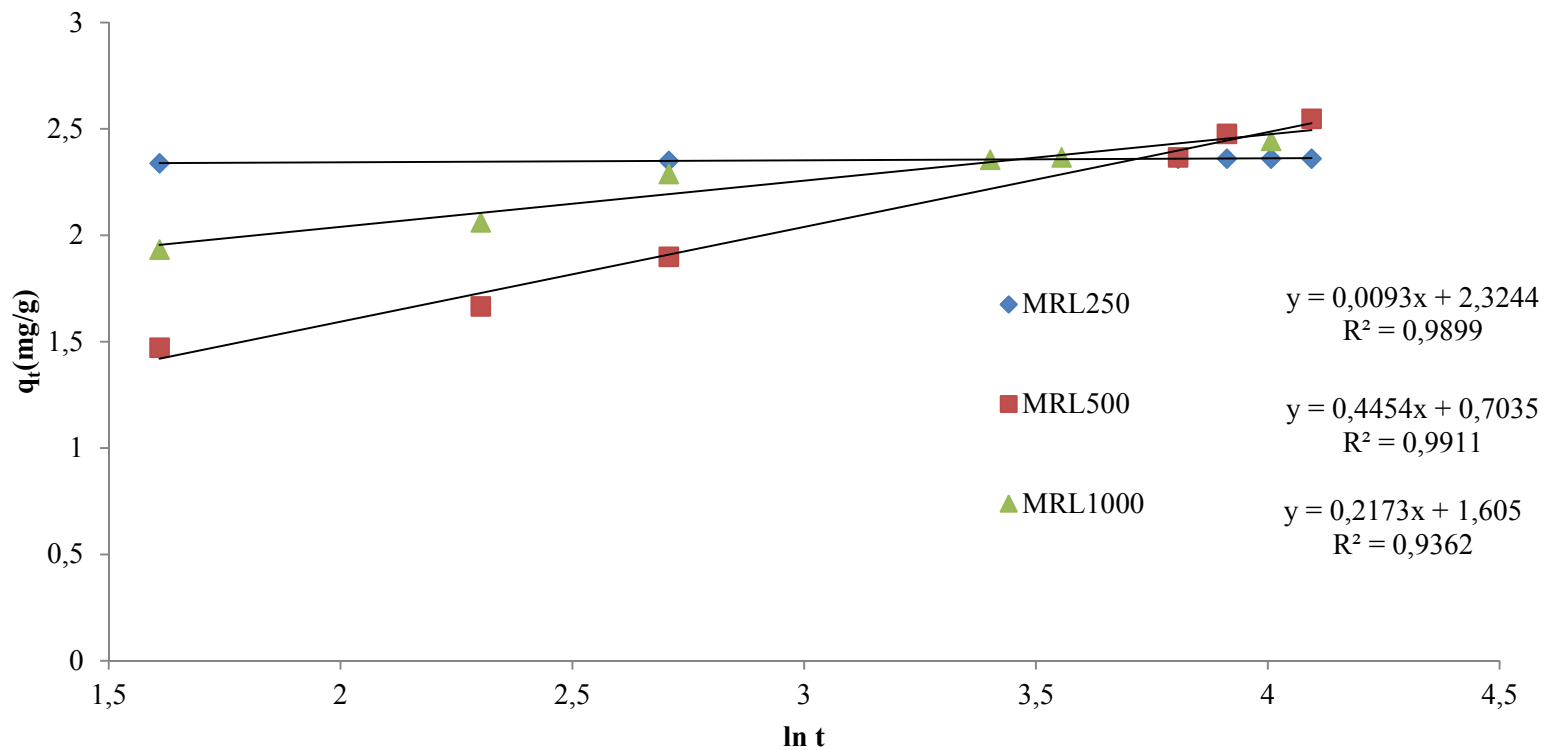


Figure 23. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle d'Elovich sur les matériaux MRL₂₅₀, MRL₅₀₀ et MRL₁₀₀₀

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

IV.3.4. Diffusion intra particulaire (Modèle de Weber et Morris)

Les données expérimentales d'élimination du colorant RB-ETL par le Marc de Raisin, appliquées au modèle de diffusion intra particulaire (Figure 24 et 25), permet, en traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$, de connaître le type d'adsorption par les solides poreux (adsorption instantanée, adsorption graduelle), et les constantes de diffusion intra particulaire (K_{ind} et C).

Les différents résultats pour les différents supports sont regroupés dans le tableau 10.

Tableau 10. Paramètres du Modèle cinétique de diffusion intra particulaire

Matériaux	C	K_{ind} (mg/g.min ^{0,5})	R ²
MRNL ₂₅₀	2,309	0,007	0,622
MRNL ₅₀₀	2,049	0,022	0,943
MRNL ₁₀₀₀	1,676	0,104	0,939
MRL ₂₅₀	2,324	0,0054	0,845
MRL ₅₀₀	1,064	0,190	0,996
MRL ₁₀₀₀	1,779	0,078	0,979

D'après les figures 24 et 25, aucun tracé ne donne de segment de droite linéaire passant par l'origine, cela indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul processus impliqué dans l'élimination du colorant RB-ETL. Le mécanisme est accompagné des autres processus : Adsorption ; complexation et précipitation [27].

La valeur de C , qui est relative à l'intersection de la droite avec le vertical, donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite. Plus la valeur de C est grande plus l'effet de la couche limite est important. [25, 26]

A la vue des résultats de la modélisation, il en ressort que seuls les résultats obtenus dans l'élimination du colorant RB-ETL par le matériau MRL₅₀₀, sont en adéquation avec les modèles cinétiques testés. C'est pourquoi les isothermes d'adsorption seront établies avec ce même matériau à l'état brut lavé et après traitements thermique et chimique.

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

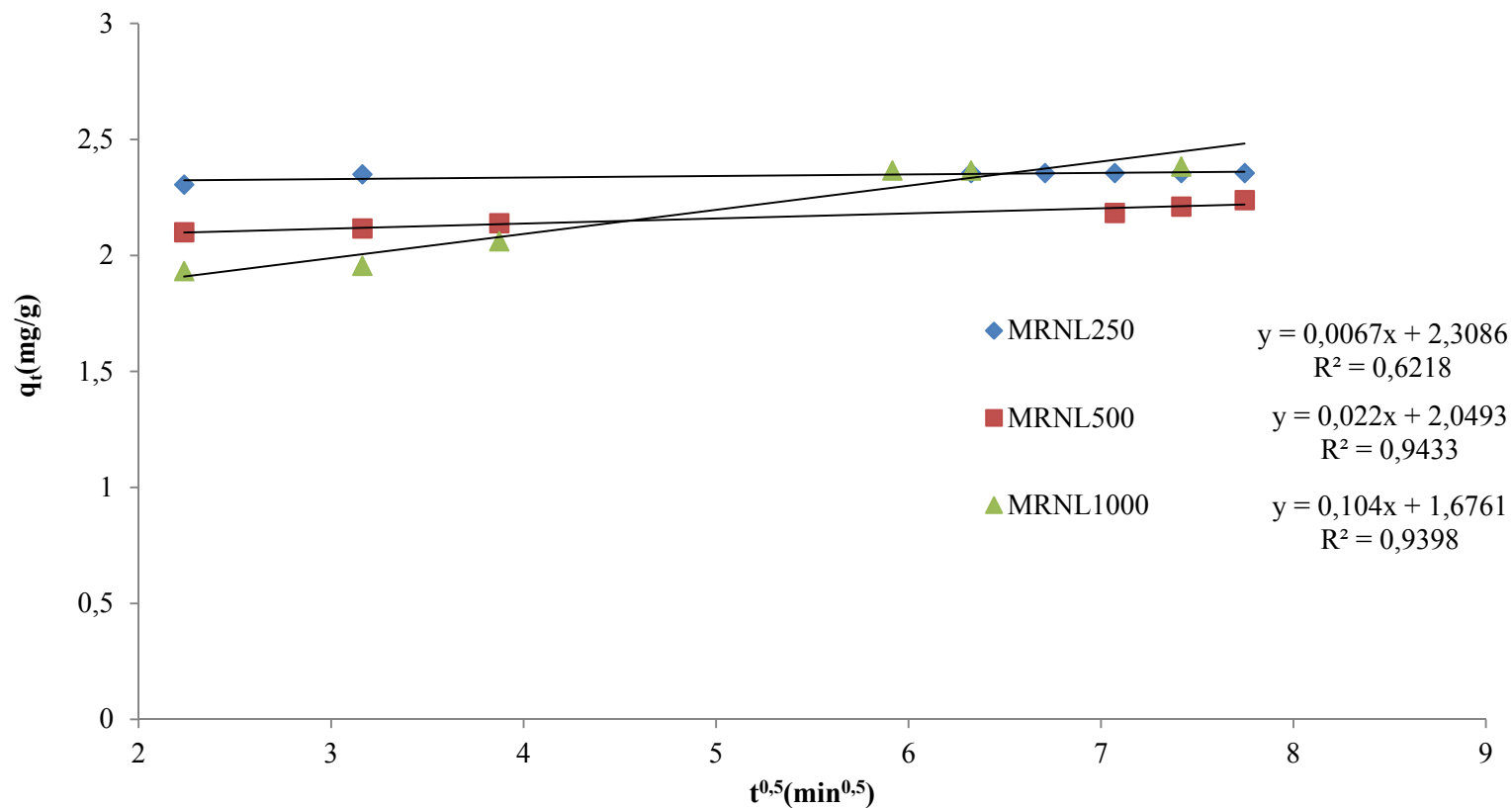


Figure 24. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de diffusion intra particulaire sur les matériaux MRNL₂₅₀, MRNL₅₀₀ et MRNL₁₀₀₀

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

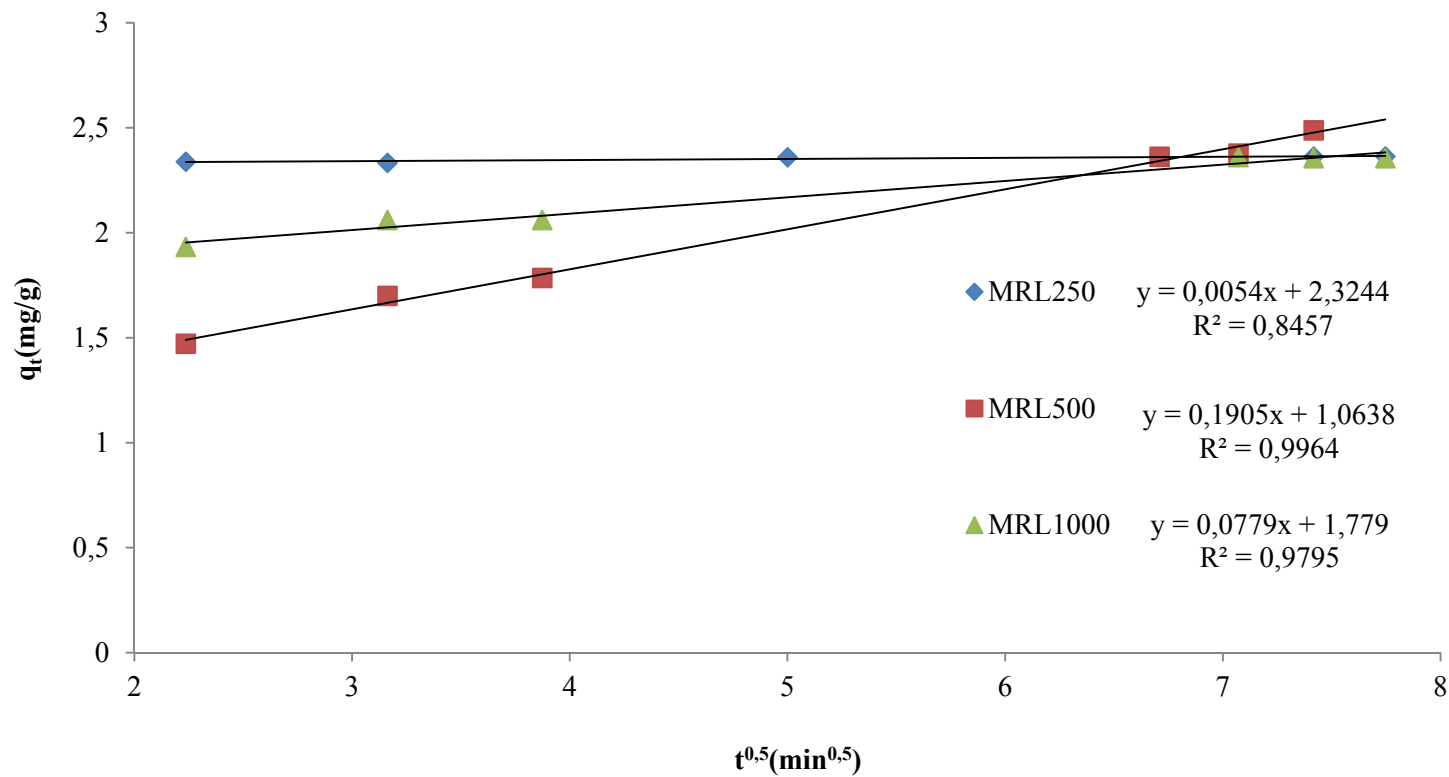


Figure 25. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de diffusion intra particulaire sur les matériaux MRL₂₅₀, MRL₅₀₀ et MRL₁₀₀₀

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

References

1. M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. (2013). «Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash». *Journal of Colloid and Interface Science*. 409. 112-122.
2. B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. (2009). «Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin». *Journal Hazardous Materials*. 161. 387-395.
3. F. Ouazani, A. Iddou, A. Aziz. (2017). «Biosorption of bemacid red dye by brewery waste using single and poly-parametric study». *Desalination and Water Treatment*. 1-9.
4. M. Zamouche, O. Hamdaoui.(2012). «Sorption of Rhodamine B by cedar cone: effect of pH and ionic strength». *Energy Procedia*. 1228 -1239.
5. M. Abdallah, A. Hijazi, M. Hamieh, M. Alameh, J. Toufaily, H. Rammal. (2016). «Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus». *Journal of Materials and Environmental Science*. 7 (11) 4036-4048
6. O. Hamdaoui, M. Chiha. (2007). «Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Wheat Bran». *Acta Chimica Slovenica*. 54. 407-418.
7. N. Ouslimani, M. Maallem. (2008). «adsorption of dyes yellow bemacid CM-3R and red bemacid CL-BN200 by a sodic bentonite». *Energy and Ecology*. 62. 219-223.
8. F. Zahaf. (2017). «Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants». Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli de Mascara. Algérie.
9. A. Ozcan, C. Omeroglu, Y. Erdogan, A.S. Ozcan. (2007). «Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19». *Journal Hazardous Materials*. 140. 173-179.
10. A. Kumar, H. Mohan Jena. (2016). «Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column». *Journal of Cleaner Production*. 137. 1246-1259.
11. Y. Liu, Y. Zheng, A. Wang. (2011). « Effect of biotite content of hydrogels on enhanced removal of methylene blue from aqueous solution». *Ionics*. 17. 535-543.
12. S. Lagergren. (1898). «About the theory of so-called adsorption of soluble substances». *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. 24. 1-39.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

13. Y.S. Ho, G. Mc Kay. (1999). «Pseudo-second order model for sorption processes». *Press Biochemistry*. 34(5). 451-465.
14. C. Aharoni, F.C. Tompkins. (1970). «Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation». in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), *Advance in Catalysis and Related Subjects*, vol. 21, Academic Press, New York, 1970.
15. W.J. Weber, J.C. Morris. (1963). «Kinetics of Adsorption on carbon from solution». *Journal of Sanitary Engineering*. 89(2). 31-60.
16. Y.S. Ho. (2006). «Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods». *Water Research*. Vol 119-125.
17. A. Djafer, S. Kouadri Moustefai, A. Iddou, B. Si Ali. (2014). «Study of bimacid dye removal from aqueous solution: a comparative study between adsorption on pozzolana, bentonite, and biosorption on immobilized anaerobic sulfate-reducer cells». *Desalination and Water Treatment*. 52. 7723–7732.
18. Y.S. Ho. (2003). «Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern», *Water Res*. 37. 2323-2330.
19. L. Yu, Y-M. Luo. (2014). «The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon». *Journal Environmental Chemical Engineering*. 2. 220-229.
20. A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. (2011). «Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*». *Journal of Saudi Chemical Society*. 18. 200-207.
21. F. Colak, N. Atar, A. Olgun. (2009). «Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies». *Chemical Enginreing Journal*. 150. 122-130.
22. M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. (2012). «Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons». *Fluid Phase Equilibria*. 317. 9-14.
23. S. Dawood, T.K. Sen. (2012). «Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design». *Water Research*. 46. 1933-1946.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LE MARC DE RAISIN

24. R-L. Tseng, S-K. Tseng. (2006). «Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid-phase adsorption». *Journal Hazardous Materials*. B136. 671-680.
25. F-C. Wu, R-L Tseng, R-S. Juang. (2001). «Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay». *Environnemental Technology*. 22(6). 721-729.
26. J.P. Chen, S. Wu, K.-H. Chong. (2003). «Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption». *Carbon*. 41. 1979–1986.
27. H. Aksas. (2012). «Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels», Thèse de doctorat. Université M'Hamed Bougara Boumerdes - Algérie.

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVE'S THERMIQUEMENT

CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVÉS THERMIQUEMENT

Le but de cette partie est d'étudier l'élimination du colorant RB-ETL par le matériau brut lavé (MRL₅₀₀) qui a été choisi pour son efficacité, mais aussi avec ses formes activées thermiquement (MRMA, MRMB, MRFA et MRFB), afin de pouvoir effectuer une comparaison des résultats obtenus.

L'étude a été effectuée en mode batch sous contrôle de plusieurs paramètres : concentration initiale du colorant, pH de la solution et le temps de contact.

V.1. EFFET DU pH SUR L'ELIMINATION DU COLORANT RB-ETL

Le pH du milieu joue un rôle capital dans le processus d'adsorption. Il impose directement la charge superficielle des solides et celle du soluté. En outre, pour l'application, à l'échelle industrielle, au traitement des eaux résiduaires, il est important de connaître le pouvoir adsorbant des matériaux au pH imposé par ces eaux. L'influence du pH sur l'adsorption du RB-ETL a été étudiée sur un intervalle de pH allant de 1 à 10. [1]

L'influence du pH sur le taux d'élimination de RB-ETL, pour des valeurs comprises entre 1 et 10, a été étudiée sur les 5 matériaux : MRL₅₀₀, MRMA, MRMB, MRFA et MRFB. On note que l'adsorption du colorant RB-ETL augmente avec la diminution du pH pour atteindre un maximum entre pH égal à 1 et 2 pour les 5 matériaux (Figure 26). Ce comportement est confirmé par plusieurs travaux [2, 4]. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les taux d'élimination du colorant RB-ETL se rapprochent pour tous les matériaux mais à pH égal 1, et que les taux varient entre 88 et 92%. Ces taux sont équivalents aux meilleurs taux enregistrés dans le cas de l'élimination à pH 2.

Dans ce cas de figure, le profil de l'évolution du taux de rétention du colorant RB-ETL par nos matériaux est similaire à celui de la drèche traitée [3], et de l'arachide carbonisée par micro onde afin d'éliminer les colorants rouge réactif 141 et noir direct 38 [5]. Pour des gammes de pH inférieur à 3, les forces d'attractions électrostatiques sont sensiblement élevées entre les charges positives de la surface du sorbant et le groupement anionique du colorant. Cela va dans le même sens que [6] qui stipule qu'au fur et à mesure que le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente ce qui diminue les forces d'attractions sorbat/sorbant.

Vu ces observations, il est évident de ne prendre en considération que la valeur de pH 1 de notre milieu réactionnel et pour la suite de notre étude.

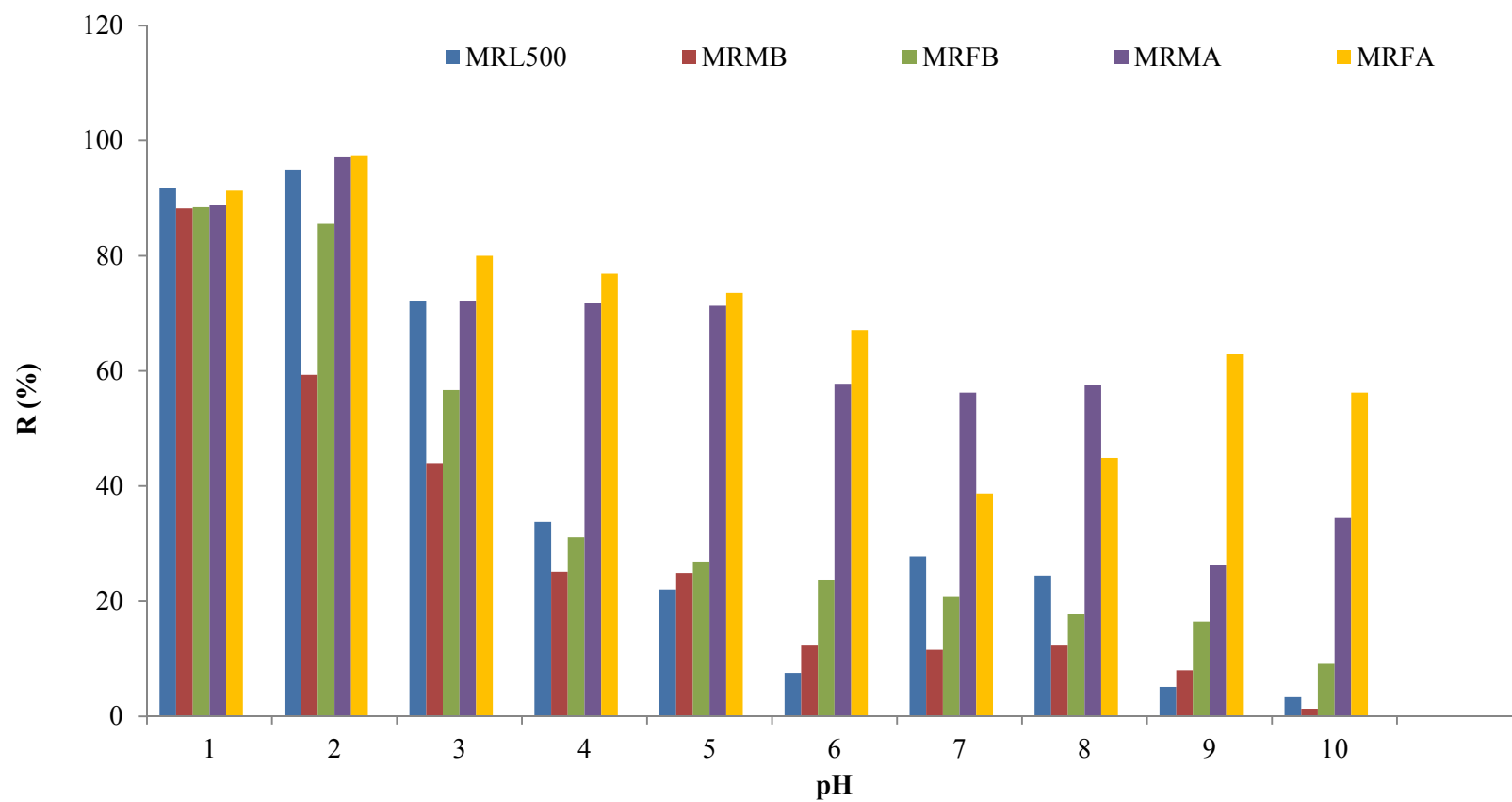


Figure 26. Effet du pH sur l'efficacité des matériaux thermiquement activé : MRL₅₀₀, MRFA, MRFB, MRMA et MRMB, dans l'élimination du colorant RB-ETL.

CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT

V.2. EFFET DE LA CINETIQUE SUR L'ELIMINATION DU COLORANT RB-ETL

Les courbes cinétiques obtenues dans notre étude sont illustrées dans la Figure 27. Les matériaux bruts et modifiés présentent un comportement cinétique similaire. En effet, la quantité éliminée augmente avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à la saturation observée à partir de 30 minutes. Au-delà, les quantités restent constantes et pratiquement inchangées.

Pour les matériaux traités au four et au microonde et après lavage la soude, (MRFB et MRMB), les valeurs des capacités d'adsorption sont presque constantes à partir des cinq premières minutes (2,01 et 2,38 respectivement).

La capacité d'adsorption varie entre 0,91 et 1,22 pour le matériau MRFA, 1,32 et 1,95 pour le matériau MRMA et pour le matériau brut MRL₅₀₀ entre 1,47 et 2,37 durant les premières vingt-cinq minutes. Au-delà, les courbes prennent une allure horizontale, cela indique que les matériaux ont atteint la saturation. Le lavage avec la base donne une influence sur la capacité d'adsorption des matériaux MRMB et MRFB qui donnent des valeurs stables tout le long du processus [7]. L'équilibre est atteint au-delà de 30 minutes et le temps jugé adéquat est situé à 40min. Ce même temps a été signalé par plusieurs auteurs (Ge et al. (2015) [7], Ding et al. [8]).

Il a été rapporté dans la bibliographie que la chimisorption est un processus fréquent dans l'adsorption des colorants sur les biosorbants (Ho et Mckay [9, 10] et Elovich, [11]). La réaction se passe entre les groupements fonctionnels de la surface du bioadsorbant et les ions du colorant, en solution aqueuse, sous contrôle de mécanismes réactionnels. La réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux de transfert de masse. Cette hypothèse n'empêche pas d'envisager d'autres processus régissant l'interaction entre les molécules du colorant et l'adsorbant, qui pourraient se dérouler simultanément en faisant intervenir le transport du colorant à partir de la solution vers la surface du solide [12, 13].

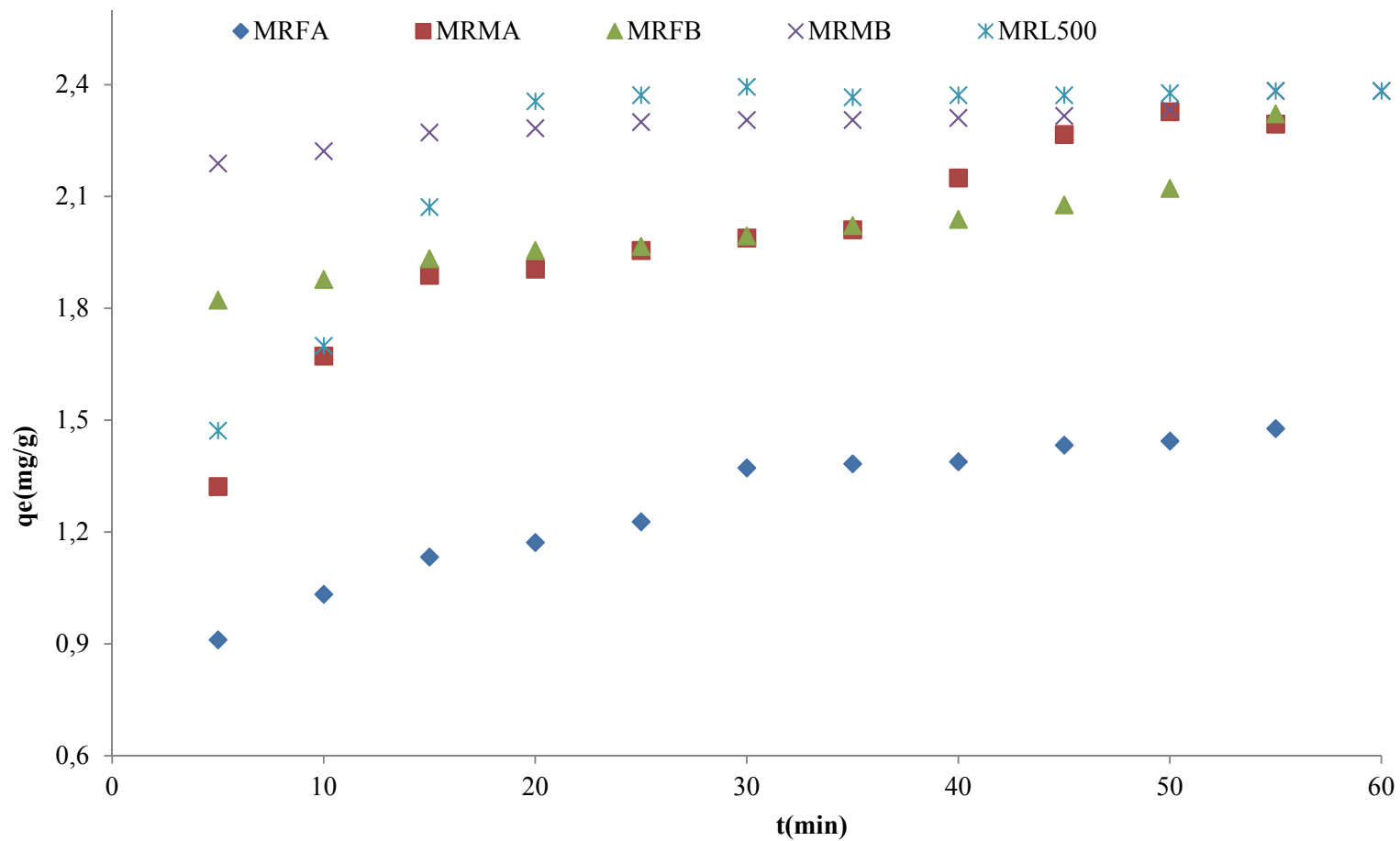


Figure 27. Évolution de la quantité adsorbée de RB-ETL sur les matériaux MRL₅₀₀, MRFA, MRFB, MRMA et MRMB

CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT

V.2.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre (Lagergren)

Les constantes du modèle pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t). Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes cinétiques k_1 et les coefficients de régression R^2 pour les différents supports : MRL₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB, utilisées sont données sur le tableau 11.

Tableau11. Paramètres du modèle cinétique pseudo-premier ordre

Échantillons	$q_{e \text{ exp}}(\text{ mg g}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}}(\text{ mg g}^{-1})$	$K_1 (\text{ min}^{-1})$	R^2
MRL₅₀₀	2,39	0,884	-0,089	0,888
MRMA	2,42	1,176	-0,036	0,866
MRMB	2,35	0,504	-0,113	0,9471
MRFA	1,72	0,854	-0,024	0,965
MRFB	2,38	0,593	-0,015	0,9701

D'une manière générale, le modèle cinétique pseudo-premier ordre ne décrit pas bien les résultats expérimentaux obtenus pour les différents matériaux étudiés (MRL₅₀₀, MRMA, MRMB, MRFA et MRFB), (Figures 28). Cela est confirmé par les faibles valeurs des coefficients de régression R^2 qui varient entre 0,86 et 0,97, rajouté à cela, le grand écart entre les valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentales et calculées (Tableau11).

Les mêmes observations ont été rapportées par Ouazani et al. [4], avec les matériaux, *Arundo donax* traité avec l'acide (H_3PO_4) et traité avec la base (NaOH), pour l'adsorption du même colorant RB-ETL.

V.2.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre (Ho et McKay)

A partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo-second ordre et sa forme linéaire (Eq 4) [14], la constante de vitesse k_2 peut être calculée graphiquement en traçant (t/q_e) en fonction de t (Figure 4).

Les résultats des calculs sont dressés dans le tableau 12.

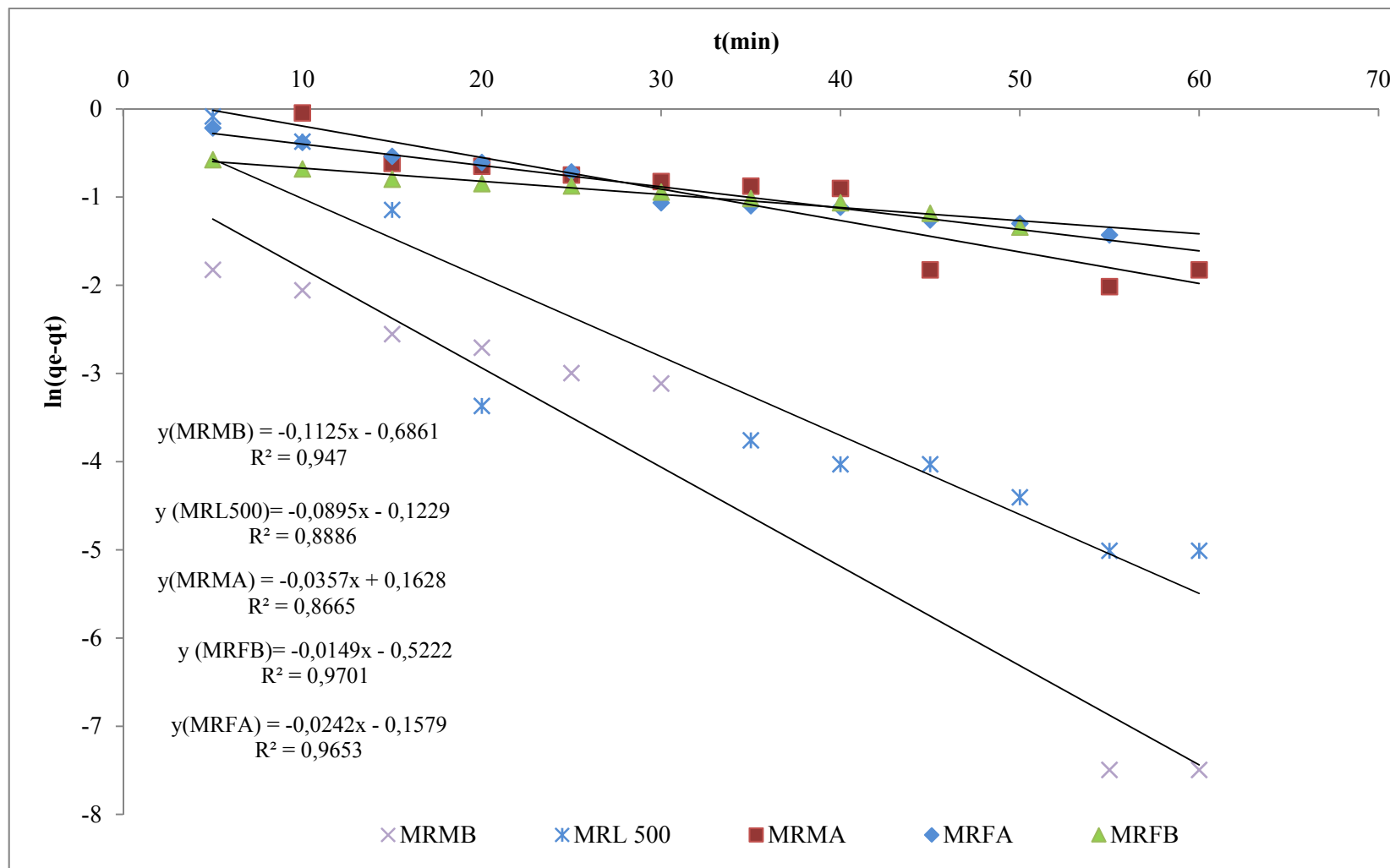


Figure 28. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle pseudo-premier ordre sur les matériaux MRMB, MRL₅₀₀, MRMA, MRFA et MRFB.

**CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES
MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT**

Tableau 12. Modèle cinétique pseudo-second ordre.

Échantillons	q_e exp (mg g⁻¹)	q_e cal (mg g⁻¹)	K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	R²
MRL₅₀₀	2,39	2,390	1,919	0,999
MRMA	2,42	2,39	0,1106	0,991
MRMB	2,35	2,365	0,625	0,999
MRFA	1,72	1,613	0,105	0,995
MRFB	2,38	2,23	0,279	0,998

L'application de nos résultats au modèle cinétique pseudo-second ordre donne des coefficients de régression proche de l'unité (> 0,99) pour tous les matériaux (MRMA, MRMB, MRFA, MRFB et MRL₅₀₀), on peut en déduire donc que ce modèle est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du colorant RB-ETL sur nos matériaux.

L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de vitesse pseudo-second ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption du RB-ETL [15-18]. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées sont plus proches des quantités adsorbées expérimentales. Les vitesses d'adsorption (k₂) sont plus faibles pour les matériaux lavés par l'acide et bruts (MRMA, MRFA et MRL₅₀₀), contrairement à ceux lavés par la soude, qui ont données des valeurs des constantes de vitesse importantes (0,625 g mg⁻¹ min⁻¹ pour MRMB). L'augmentation de k₂ est due à la compétition des espèces en solution sur les sites d'adsorption des matériaux MRMB et MRFB. Par contre, la compétition diminue sur les sites actifs des matériaux lavés par l'acide et le matériau brut (MRMA, MRFA et MRL₅₀₀). [19]. Donc le traitement thermique par microonde ou par le four améliore l'efficacité des matériaux.

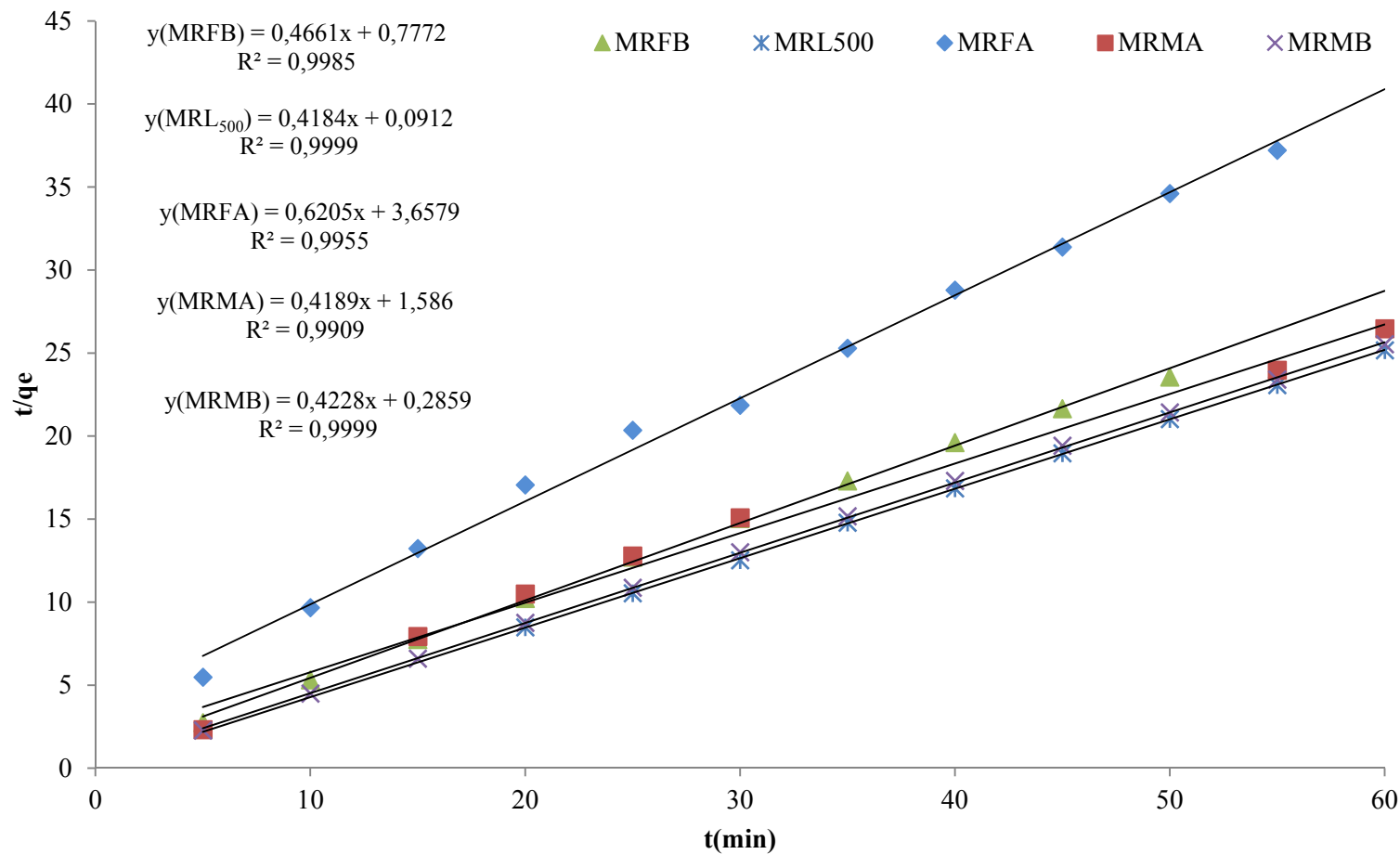


Figure 29. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL par les matériaux MRMB, MRL₅₀₀, MRMA, MRFA et MRFB, selon le modèle pseudo-second ordre

CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT

V.2.3 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles souvent utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption. L'équation d'Elovich (Eq. 5) est utilisée en traçant les courbes $q_e=f(Lnt)$ (Figure 30). Ceci permet de déterminer les constantes α et β correspondant respectivement à l'ordonnée à l'origine et à la pente de la droite représentant la fonction (Tableau 13).

A la vu des différents coefficients de régression, il est clair que le modèle n'est pas applicable. Les valeurs de R^2 obtenues pour les matériaux MRMA, MRMB et MRFA varient de 0,921 à 0,989. Il en ressort, aussi, que la constante de vitesse α calculée donne une valeur très élevée de $7,598 \cdot 10^{12}$ g/mg pour le matériau MRMB, comparé aux autres matériaux étudiés. La valeur de la constante de désorption (β) du matériau MRMB est plus importante ($\beta=15,50$) que celle obtenue par les matériaux : MRMA, MRFB, MRFA et MRL₅₀₀ (2,21 ; 9,72 ; 4,08 et 2,25 respectivement). Il en ressort que le modèle d'Elovich ne peut être appliqué qu'au matériau MRMB, et ce, à la vue de sa constante de vitesse et de son pouvoir de désorption les plus importants. Les mêmes observations ont signalés dans le cas de l'applicabilité de ce modèle par Duman et al. (2015) [20], qui ont utilisé la sépiolite pour éliminer le colorant rouge de base 9 (BR9).

Tableau 13. Paramètres du modèle cinétique d'Elovich.

Échantillons	α (mg/g.min)	β (g/mg)	R^2
MRL ₅₀₀	2,162	2,247	0,991
MRMA	1,156	2,214	0,978
MRMB	$7,598 \cdot 10^{12}$	15,504	0,993
MRFA	1,825	4,0816	0,993
MRFB	940517,059	9,718	0,985

V.2.4. Modèle de diffusion intra particulaire (Weber et Morris)

Afin d'étudier la diffusivité du colorant RB-ETL par nos matériaux, nous avons appliqué le modèle de Weber et Morris (Eq 6). En traçant q_e en fonction de $t^{1/2}$.

Les différents résultats pour les différents supports sont regroupés dans le tableau 14.

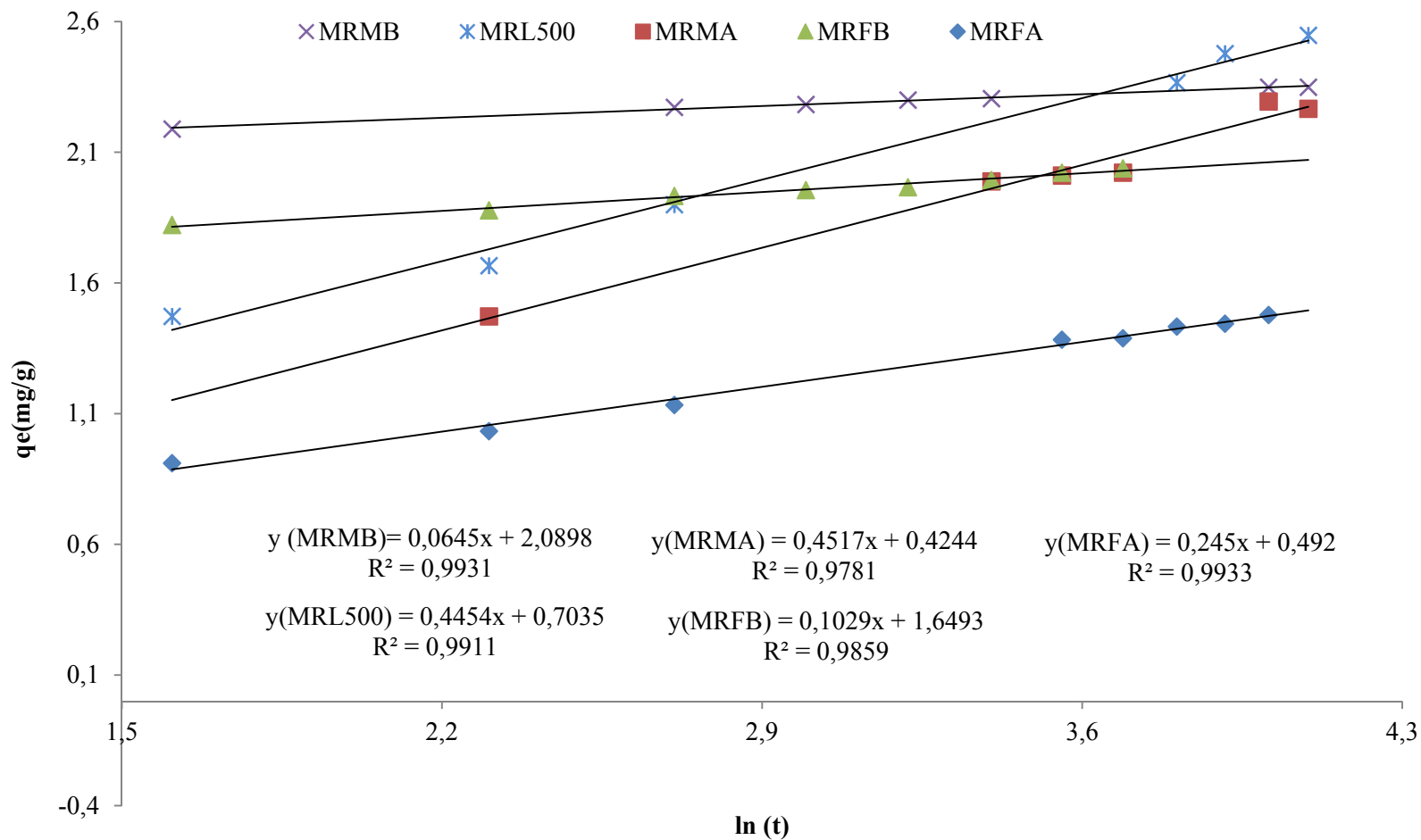


Figure 30. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL par les matériaux MRMB, MRL₅₀₀, MRMA, MRFA et MRFB, selon le modèle d'Elovich

**CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES
MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT**

Tableau 14. Paramètres du modèle cinétique de diffusion intra particulaire.

Échantillons	C	K_{ind} (mg/gmin^{0,5})	R²
MRL₅₀₀	1,064	0,1905	0,996
MRMA	0,855	0,2142	0,953
MRMB	2,197	0,0195	0,962
MRFA	0,687	0,1089	0,994
MRFB	1,544	0,1049	0,978

D'après la Figure 31, on remarque que les courbes présentent des droites qui ne passent pas par l'origine. Généralement, si la diffusion intra particulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine [21]. Ce n'est pas notre cas, ce qui nous laisse dire que la diffusion intra particulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption de RB-ETL sur les différents matériaux qui contrôle la vitesse d'élimination du colorant en question et que la cinétique de sorption est contrôlée par plusieurs mécanismes. La valeur de C indique l'épaisseur de la couche limite qui participe à la vitesse d'élimination. La couche limite joue un rôle très important dans la gamme des matériaux lavé par la base (NaOH) par rapport à la gamme des matériaux lavé par l'acide (HCl) [22, 23].

D'après les résultats (tableau 14), on remarque que les matériaux activés thermiquement au four et au microonde puis lavés à l'acide donnent les constantes de diffusion les plus faibles, contrairement à ceux lavés à la base. La valeur la plus importante a été enregistrée dans le cas du matériau activé au microonde (MRMB) avec une valeur de 2,197. Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'à l'état initial la diffusion Du colorant RB-ETL à l'intérieur de la structure des solides provoque une augmentation importante du nombre des pores disponibles pour la diffusion ce qui réduit le mouvement des molécules dans ces pores et par la suite la diffusion du soluté [24].

Il a été rapporté par plusieurs auteurs [25,26], que le lavage des matériaux carbonisés avec des solutions basiques augmente leur efficacité par l'augmentation de leur porosité. Ce qui justifierais les bons résultats obtenus avec les matériaux MRMB et MRFB.

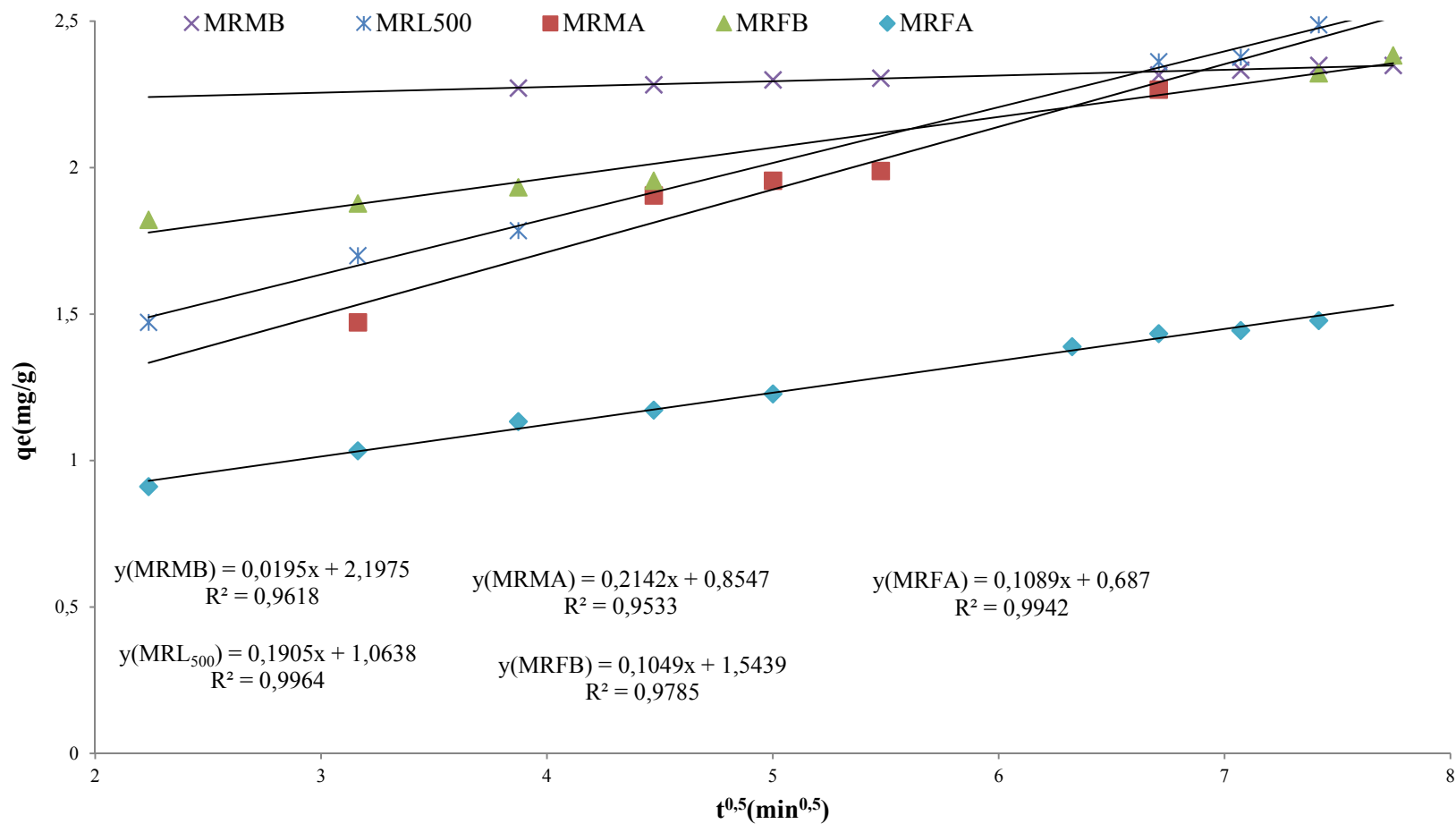


Figure 31. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL par les matériaux MRMB, MRL₅₀₀, MRMA, MRFA et MRFB, selon le modèle de diffusion intra particulaire.

**V.3. ETUDE DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION DU COLORANT RB-ETL SUR
LES MATERIAUX THERMIQUEMENT ACTIVES**

Dans le but de déterminer le type et la nature de l'isotherme d'adsorption du colorant RB-ETL q_e (mg/g) sur les matériaux MRFA, MRFB, MRMA, MRMB et MRL₅₀₀, on trace les courbes $q_e=f(C_e)$. A partir des résultats (Figure 32), et pour les matériaux MRFA, MRMA et MRL₅₀₀, il est clair que l'isotherme obtenue est de type L et qui correspond aux isothermes dites de «Langmuir» selon la classification de Giles et al. [27]. Cette isotherme présente, aux faibles concentrations, une concavité tournée vers le bas indiquant une saturation progressive des sites d'adsorption. Les plateaux observés aux concentrations plus élevées indiquent la saturation des sites d'adsorption à la surface de ces mêmes matériaux. Ces résultats sont bien en accord avec ceux d'autres auteurs qui ont étudié l'adsorption d'autres molécules organiques sur le même et d'autres adsorbants [3, 28]. Dans le cas des matériaux MRFB et MRMB, il est important de noter l'absence du plateau de saturation. L'isotherme de sorption montre que les quantités maximales adsorbées du colorant RB-ETL sont de l'ordre de 92,61 et de 88,66 mg/g respectivement pour les deux matériaux. Les concentrations résiduelles dans ces deux cas sont de 73 et 140 mg/L respectivement. Le même comportement a été signalé dans la littérature [29].

V.3.1 Modélisation des Isothermes

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire l'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir I, Langmuir II, Freundlich et Temkin.

Cette étude a pour objectif de trouver les caractéristiques de nos matériaux par rapport à l'adsorption du colorant RB-ETL.

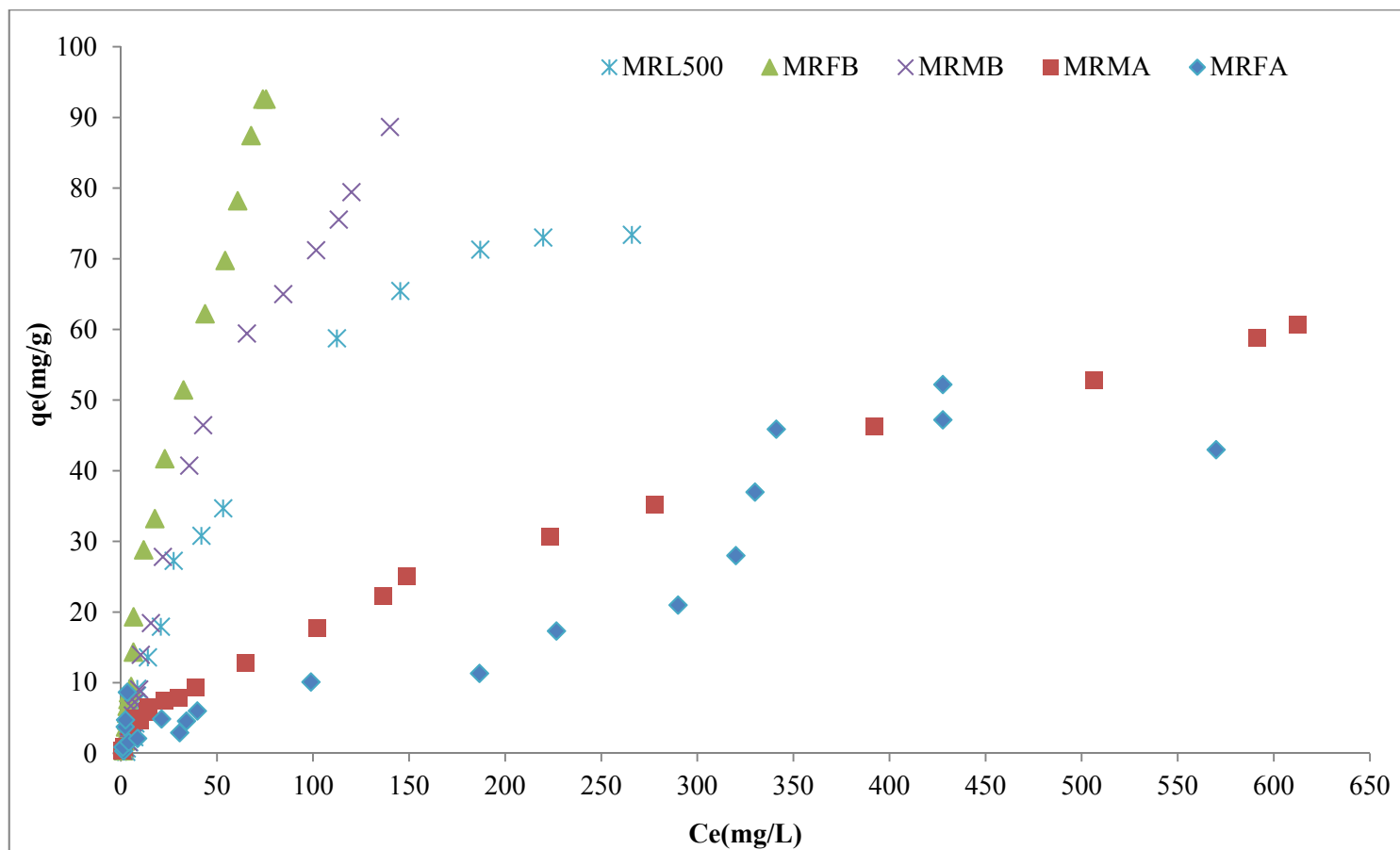


Figure 32. Isotherme d'adsorption du colorant RB-ETL sur MRL₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB

CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT

D'après les Figures 33-36 et le tableau 15, il en ressort que les résultats expérimentaux sont corrélés avec le modèle de Langmuir II, en plus des valeurs du coefficient de régression, donne des valeurs de capacités d'adsorption similaires aux valeurs expérimentales. Les valeurs calculées par la formule de Langmuir II sont : 45,454 ; 204,081 ; 108,695 ; 131,578 et 103,092 mg/g pour MRFA, MRFB, MRMA, MRMB et MRL₅₀₀ respectivement, du fait que les coefficients de régressions sont proches de l'unité. Les résultats (Tableau 15), montrent que q_m diminue de 92,61-88,66 mg/g pour les matériaux MRFB et MRMB à 52,22 et 62,72 mg/g pour les matériaux MRFA et MRMA lorsqu'on passe de la gamme des matériaux lavés par la base à la gamme des matériaux lavés par l'acide passant par le matériau brut MRL₅₀₀ (73,4 mg/g). Les valeurs de K_L diminuent suffisamment lorsque la gamme des supports change. La nature et le type de matériaux utilisés entraînent une influence sur l'affinité du biosorbant vis-à-vis du colorant. C'est ainsi que la valeur de la constante K_L , indiquant une affinité élevée et une forte énergie d'adsorption du colorant RB-ETL sur les supports, la plus élevée, de 0,025 L/mg, est obtenue avec le matériau MRFB selon le modèle de Langmuir II. Par ailleurs, les valeurs des coefficients de régressions sont proches de l'unité pour tous les matériaux: 0,996 ; 0,995 ; 0,991 ; 0,992 et 0,99 (MRFA ; MRFB ; MRMA ; MRMB ; MRL₅₀₀ respectivement).

Les mêmes valeurs des constantes K_L ont été rapportées par Liu et al. (2018) [30], 0,028 L/mg lors de l'élimination du colorant cristal violet par coke, Cho et al. (2015) [31]. 0,027 L/mg lors de l'élimination de colorant rouge réactif 2. Par contre, Gabriela et al. (2016) [32], ont rendus compte de constantes plus faibles par rapports à nos résultats 0,007 L/mg lors de l'élimination du méthyle orange.

Le modèle de Langmuir II a donné une bonne corrélation pour l'adsorption du colorant ce qui signifie que les sites actifs d'adsorption sont identiques, et présent à la surface sont énergétiquement homogènes et que l'adsorption se fait en monocouche (les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté), il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [33]. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse. Un comportement similaire a été rapporté par plusieurs études antérieures [3.34]

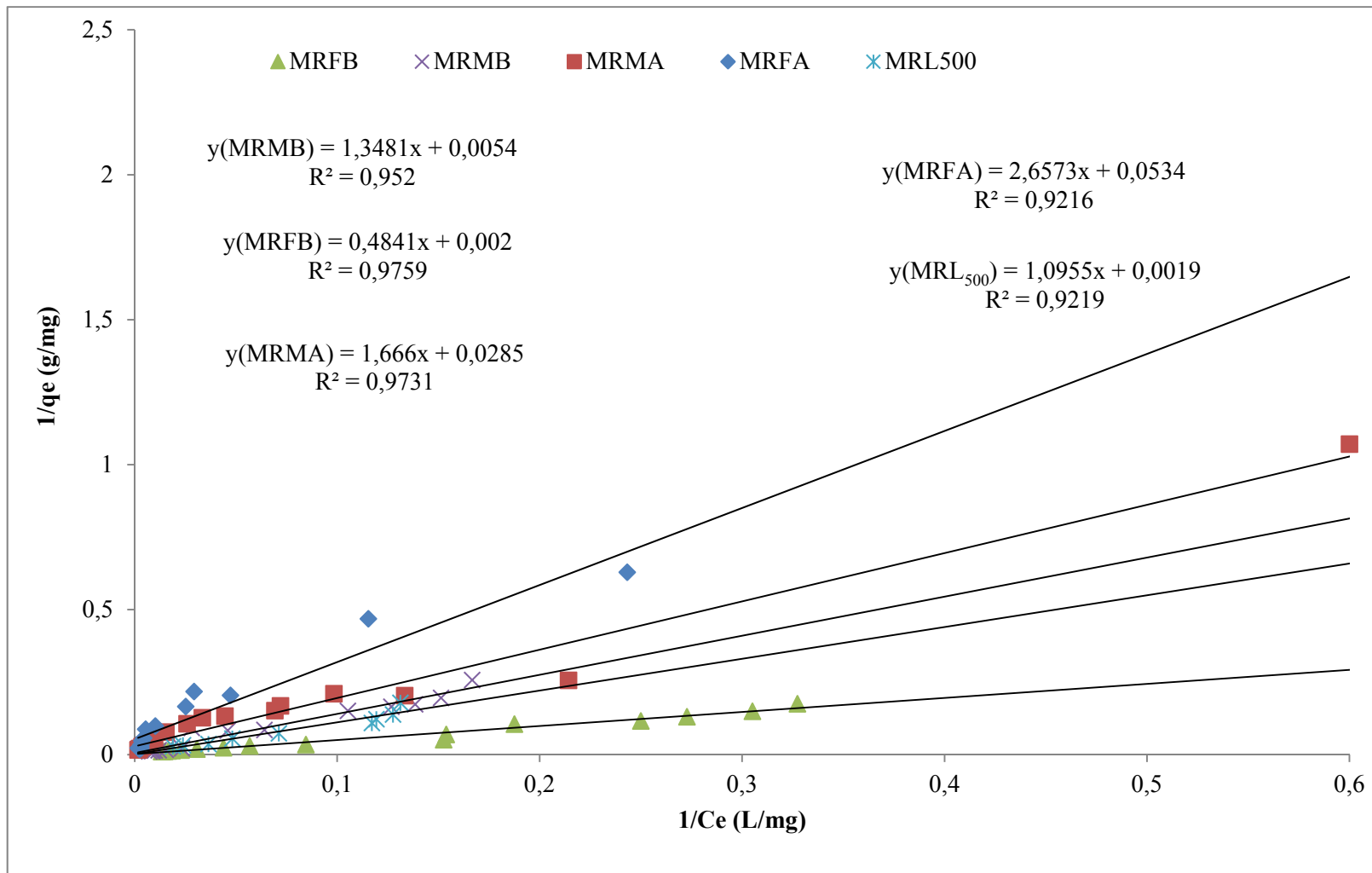


Figure 33. Modélisation selon Langmuir I du colorant RB-ETL sur MRL₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB

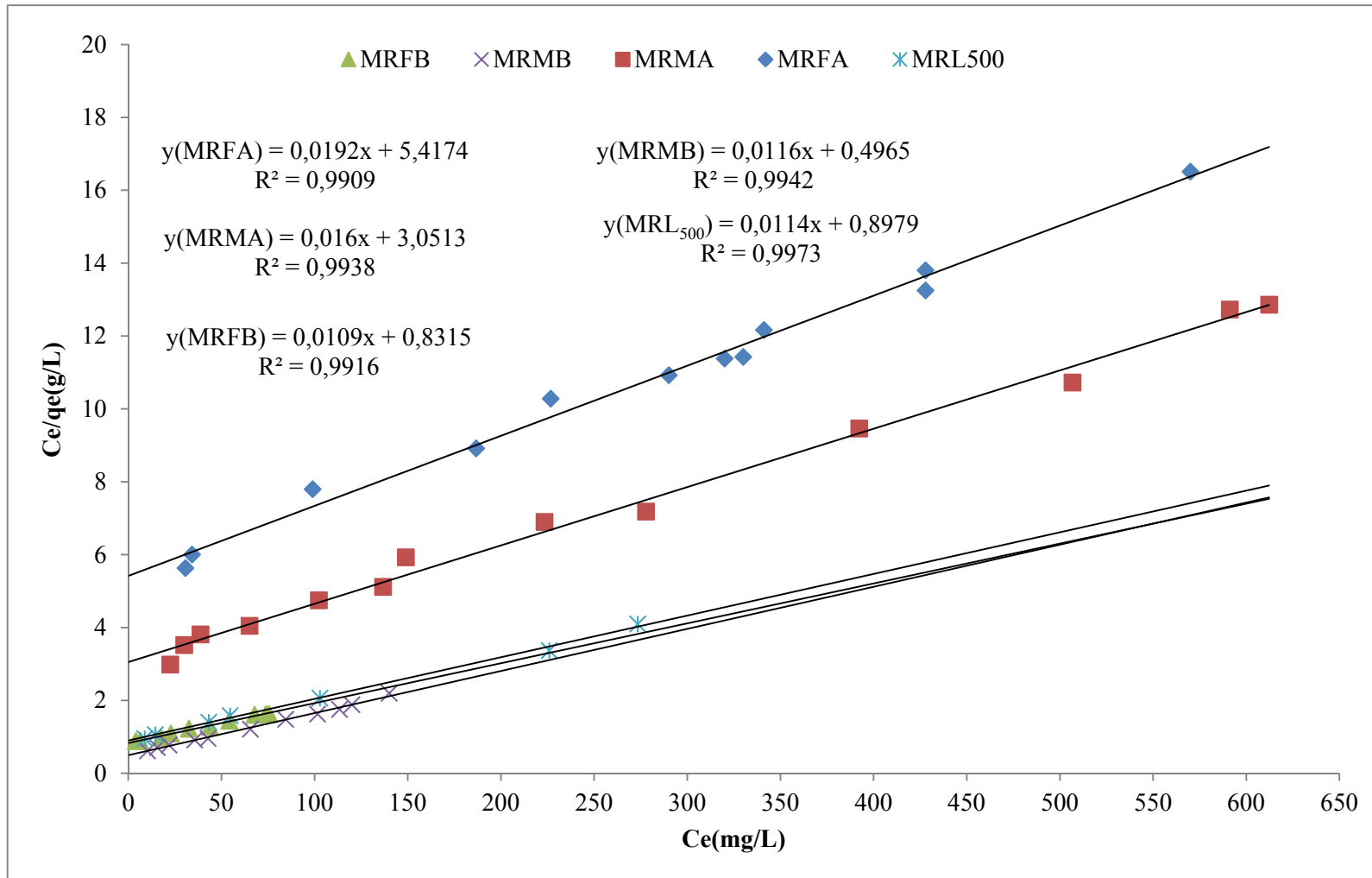


Figure 34. Modélisation selon Langmuir II du colorant RB-ETL sur MRL₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB

CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT

Le modèle de Freundlich est caractérisé par l'intensité d'adsorption (n), qui est une indication sur l'amplitude et la diversité des énergies liées à un type particulier d'adsorption, alors que K_F indique la capacité d'adsorption. D'après Weber et al. (1992) [35], plus la valeur de K_F est élevée, plus grande est l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat et plus l'adsorbant est poreux. Les résultats expérimentales des constantes n sont : 1,067 ; 1,112 ; 1,49 ; 1,609 ; 2,388 des matériaux (MRFB, MRMB MRL₅₀₀, MRMA, MRFA) respectivement. En outre, les études d'Anwar, 2007 [36] ont montré que l'intensité d'adsorption n , supérieur à 1, est un paramètre qui traduit l'état de surface de l'adsorbant (degré d'homogénéité). Plus cette valeur se rapproche de l'unité, plus la surface est homogène. Selon les coefficients de régression obtenus qui sont proche de l'unité pour les matériaux, MRMB, MRMA MRL₅₀₀, MRFA, (0,993 ; 0,992 ; 0,983 ; 0,980) respectivement, excepté MRFB ($R^2= 0,96$), on peut dire que l'adsorption du colorant rouge Bemacid RB-ETL par les matériaux étudiés est mieux décrite par le modèle de Freundlich, La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant RB-ETL, par le modèle de Temkin peut être appliquée pour déterminer la variation d'énergie d'adsorption. Selon les résultats obtenues (Tableau15), les valeurs des variations des énergies d'adsorption sont élevées et positives ($\Delta Q > 0$), pour tous les matériaux utilisés, cela indique que les réactions d'adsorptions sont endothermiques [37, 38], et nous avons jugé que le modèle testé ne présente pas une bonne corrélation (coefficient de régression bien inférieur à l'unité). Les mêmes observations ont été rapportées par Ouslimani et al, (2018) [39], qui ont utilisé le déchet du coton pour éliminer le colorant jaune direct 4.

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. [40]

Les meilleurs matériaux pour l'adsorption du rouge Bemacid-ETL est celui du marc de raisin calciné dans le four et au microonde, lavé à la base (MRFB, MRMB).

Tableau 15. Paramètres d'équilibres des différents modèles testés

Modèles	Matériaux				
	MRFA	MRFB	MRMA	MRMB	MRL ₅₀₀
<i>qe expérimentale</i>	52,22	92,61	60,72	88,66	73,40
Modèle de Langmuir I					
$K_L(\text{L/mg})$	0,020	0,004	0,017	0,004	0,001
$q_m(\text{mg/g})$	18,726	500	35,087	185,185	526,315
R^2	0,921	0,975	0,973	0,952	0,922
Modèle de Langmuir II					
$K_L(\text{L/mg})$	0,003	0,025	0,005	0,023	00,012
q_m	52,08	91,743	62,5	86,206	87,743
R^2	0,991	0,991	0,993	0,994	0,997
Modèle de Freundlich					
$K_F((\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n})$	1,370	1,859	1,076	1,170	2,193
n	2,388	1,067	1,609	1,112	1,490
R^2	0,980	0,962	0,992	0,993	0,990
Modèle de Temkin					
$K_T(\text{L/mg})$	0,337	0,416	0,265	0,267	0,167
$\Delta Q (\text{J/mol})$	17376,739	21933,238	31891,867	15905,362	10852,435
R^2	0,641	0,940	0,754	0,919	0,995

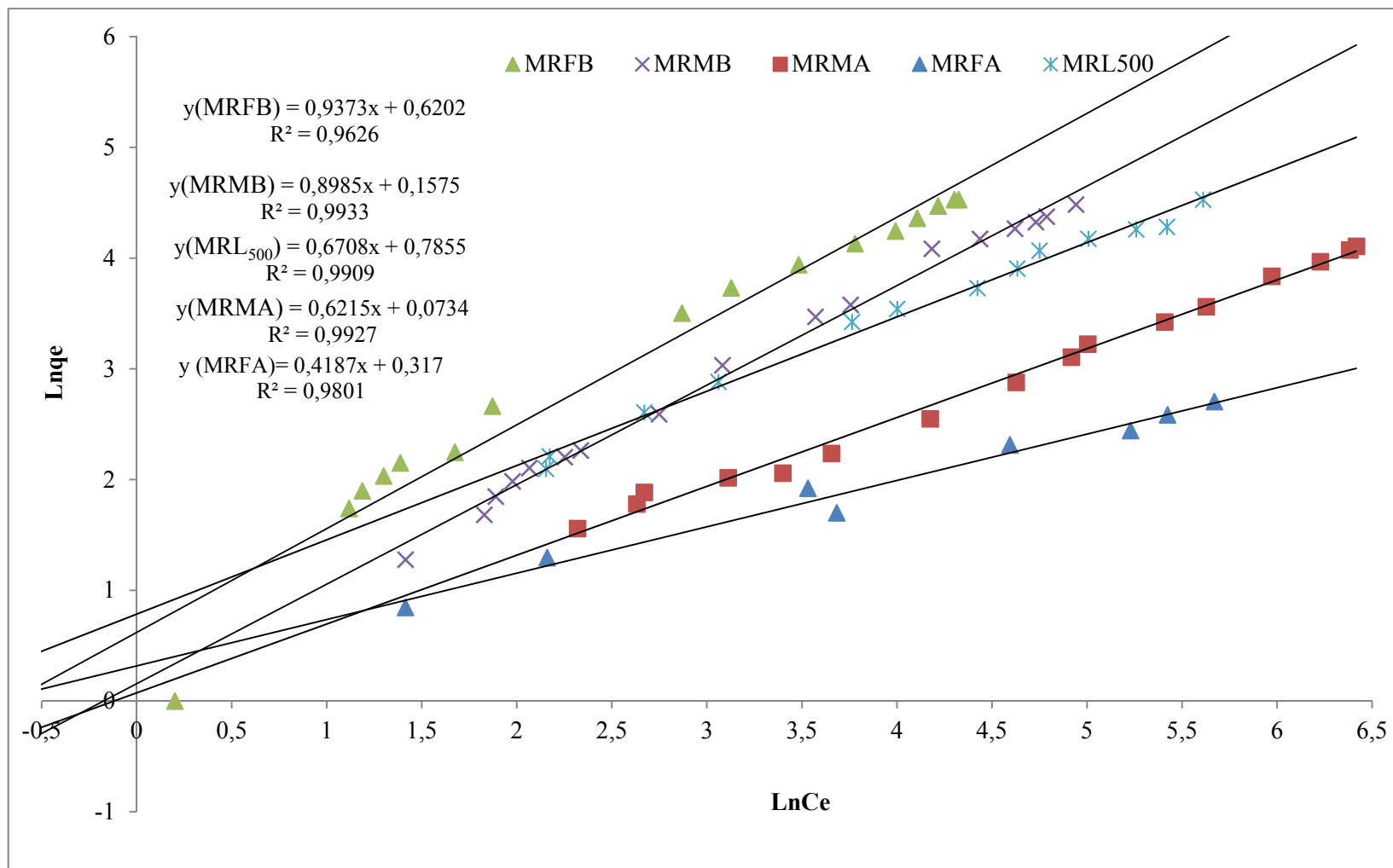


Figure 35. Modélisation selon Freundlich du colorant RB-ETL sur MRL₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB

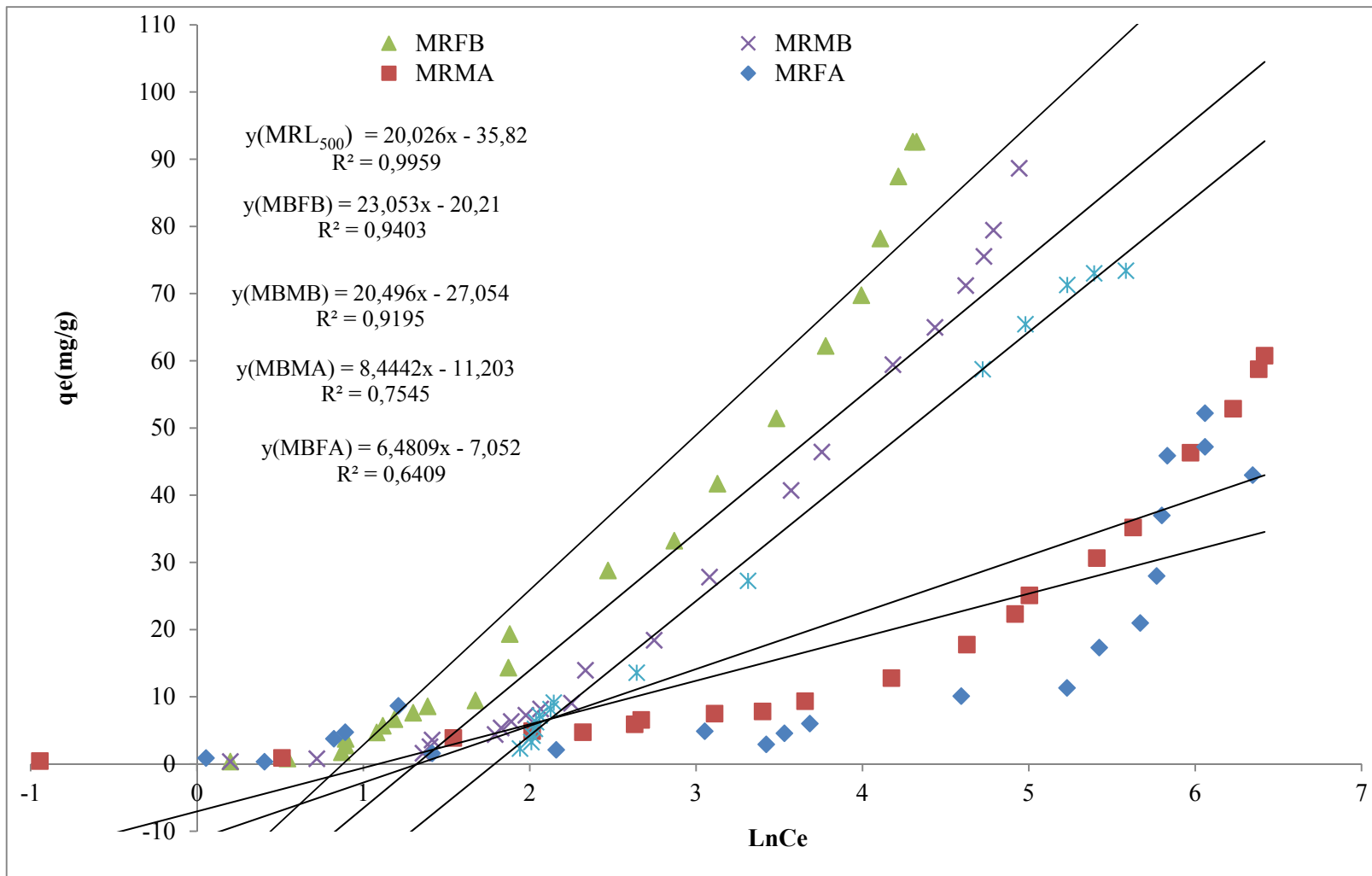


Figure 36. Modélisation de selon Temkin du colorant RB-ETL sur MRL₅₀₀ ; MRFA ; MRFB ; MRMA et MRMB.

**CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES
MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT**

Les valeurs des capacités d'adsorption trouvées pour les cinq matériaux étudiés sont très importantes comparées à ceux cités dans certains travaux. En effet ; les résultats les plus importants sont rassemblés dans le tableau 16.

Tableau 16. Capacité d'adsorption de quelques matériaux

Matériaux	Polluants	Conditions opératoires	Qe (mg/g)	Réf.
Spent brewery grains	Acide Orange 7	m= 60 mg ;pH=5 ; T=20°C ; t=36 min	29	[41]
cedar cone (CC)	Rhodamine basique	m= 2 g ;pH=5 ; T=25°C ; t=8H	20,41	[42]
Algue gris (Spirogyra sp)	Rouge basique	m= 1 g ;pH=4,1 ; T=25°C ;t=60min	13,2	[43]
Sciure de bois (SD)	Bleu de méthylène	m= 0,5 g ;pH neutre ; T=25° t=60min	120	[44]
Charbon à partir d'une algue phéophycée (<i>Enteromorpha prolifera</i>)	Rouge réactif 23	m=15g , pH=5;T=27°C, t=40min	59,88	[45]
	Bleue réactif 171	m=15g , pH=5;T=27°C, t=40min	83,40	[45]
	Bleu réactif 4	m=15g , pH=5;T=27°C, t=40min	131,93	[45]
écorces de mosambi tiges de coton	Jaune 2G	m= 0,004g , pH=7;T=39°C, t=60min	24,39	[46]
	Jaune 2G	m= 0,004g , pH=7;T=39°C ; t=60min	57,47	[46]
Déchets de noix de coco	Bleu de méthylène	m= 0,2g , pH=10;T=30°C, t=120min	130.03	[47]
MRL ₅₀₀	Rouge Bemacid-ETL	m= 0,5g , pH=2;T=25°C, t=60min	73,40	Notre étude
MRFB	Rouge Bemacid-ETL	m= 0,5g , pH=2;T=25°C, t=60min	92,61	
MRFA	Rouge Bemacid-ETL	m= 0,5g , pH=2;T=25°C, t=60min	52,22	
MRMB	Rouge Bemacid-ETL	m= 0,5g , pH=2;T=25°C, t=60min	88,66	
MRMA	Rouge Bemacid-ETL	m= 0,5g , pH=2;T=25°C, t=60min	60,72	
MRZnFB	Rouge Bemacid-ETL	m= 0,5g , pH=2;T=25°C, t=60min	78,58	
MRZnFA	Rouge Bemacid-ETL	m= 0,5g , pH=2;T=25°C, t=60min	71,26	
MRZnMB	Rouge Bemacid-ETL	m= 0,5g , pH=2;T=25°C, t=60min	91,12	
MRZnMA	Rouge Bemacid-ETL	m= 0,5g , pH=2;T=25°C, t=60min	90	

CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT

References

1. A. Dabrowski. (2001). «Adsorption from theory to practice». *Advances in Colloid and Interface Science*. 93(1-3). 135-224.
2. B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. (2009). «Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin». *Journal Hazardous Materials*. 161(1). 387-395.
3. F. Ouazani, A. Iddou, A. Aziz. (2017). «Biosorption of bemacid red dye by brewery waste using single and poly-parametric study». *Desalination and Water Treatment*. 1-9.
4. F. Ouazani. (2018). «Amélioration de la biosorption des polluants cationiques et Application sur des matériaux biologiques». Thèse de doctorat en science. Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem. Algerie.
5. J. Georgin, G.L. Dotto, M.A. Mazutti, E.L. Foletto. (2016). «Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions». *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4(1). 266-275.
6. N. Ouslimani, M. Maallem. (2008) «Adsorption Of Dyes Yellow Bemacid Cm-3r And Red Bemacid Cl-Bn200 By A Sodic Bentonite». *Energy and Ecology*. 6(32). 219-223.
7. X. Ge, F. Tian, Z. Wu, Y. Yan, G. Cravotto, Z. Wu. (2015). «Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects». *Chemical Engineering and Processing*. 91. 67–77.
8. S. Ding, W. Huang, S. Yang, D. Mao, J. Yuan, Y. Dai, J. Kong, C. Sun, H. He, S. Li, L. Zhang. (2018). «Degradation of Azo dye direct black BN based on adsorption and microwave-induced catalytic reaction». *Frontiers Environmental Science and Engineering*. 12. 1-5.
9. Y.S Ho, G. Mc Kay. (2000). «The Kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat». *Water Research*. 34(3). 735-742.
10. Y.S. Ho, G. Mc Kay. (1999). «Pseudo-second order model for sorption processes». *Process Biochemistry*. 34(5). 451-465.
11. K. Fujiwara, A Ramesh, T. Maki, H. Hasegawa, K. Ueda. (2007). «Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin». *Journal Hazardous Materials*. 146(1-2). 39-50.
12. W.J. Weber, J.C. Morris. (1963). «Kinetics of Adsorption on carbon from solution». *Journal of Sanitary Engineering Division*. 89(2). 31-60

CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT

13. S. Lagergren. (1898). «About the theory of so-called adsorption of soluble substances». Kungliga Sensual Vetenskapsakademiens Handlingar. 24. 1-39.
14. Y-S. Ho. (2003). «Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern». Water Research. 37(20). 2323-2330.
15. L. Yu, Y-M. Luo. (2014). « The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon». Journal Environmental Chemical Engineering. 2(1). 220-229.
16. A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. (2011). «Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*». Journal of Saudi Chemical Society. 18(3). 200-207.
17. F. Colak, N. Atar, A. Olgun. (2009). «Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kineti, thermodynamic and equilibrium studies». Chemical Enginreing Journal. 150(1). 122-130.
18. M.J. Ahmed, S.K. Thedan. (2012). «Equilibrium isotherms and kinetics modiling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons». Fluid Phase Equilibria. 317. 9-14.
19. S. Dawood, T.K. Sen. (2012). «Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design». Water Research. 46(6). 1933-1946.
20. O. Duman, S. Tunç, T.G. Polat. (2015). «Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent». Microporous and Mesoporous Materials. 210. 176-184.
21. J.P. Chen, S. Wu, K-H. Chong. (2003). «Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption». Carbon. 41(10). 1979–1986.
22. M. Sarkar, P.M. Acharya, B. Bhattacharya. (2003). «Modeling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water from Diffusion and Activation Energy Parameters». Journal of Colloid and Interface Science, 266(1). 28-32.

CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT

23. V.C. Srivastava, M.M. Swamy, I.D. Malli, B. Prasad, I.M. Mishra. (2006). «Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and activated carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics». *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 272(1-2). 89-104.
24. A. Gil, F.C.C. Assis, S. Albeniz, S.A. Korili: (2011). «Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays». *Chemical Engineering Journal*. 168(3). 1032-1040.
25. S. Li, K. Han, J. Li, M. Li, C. Lu. (2017). «Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation». *Microporous and Mesoporous Materials*. 243. 291-300.
26. H. Laksaci, A. Khelifi, M. Trari, A. Addoun. (2017). «Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides». *Journal of Cleaner Production* 147. 254-262.
27. C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith. (1960). «Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids». *Journal of the Chemical Society*. 10. 3973-3993.
28. Z. Aksu, A.I. Tatlı, O. Tunc. (2008). «Comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters». *Chemical Engineering Journal*. 142(1). 23-39.
29. Z. Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche. (2005). «Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays». *Journal of Hazardous Materials*. B119. 117-124.
30. J. Liu, Y. Wang, Y. Fang, T. Mwamulima, S. Song, C. Peng. (2018). «Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions using the fly ash-based adsorbent material-supported zero-valent iron». *Journal of Molecular Liquids*. 250. 468-476.
31. D-W. Cho, B-H. Jeon, C-M Chon, F.W. Schwartz, Y. Jeong, H. Song. (2015). «Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 28. 60-66.
32. G.G. Sonai, M.A.S.G. de Souza, D. de Oliveira, A.A.U. de Souza. (2016). «The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye». *Journal of Environmental Management*. 168. 149-156.

CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT

33. I. Langmuir. (1916). «The constitution and fundamental properties of solids and liquids». *Journal of the American Chemical Society*. 38(11). 2221–2295.
34. A. Djafer, S. Kouadri Moustefai, A. Iddou, B. Si Ali. (2014). «Study of bimacid dye removal from aqueous solution: a comparative study between adsorption on pozzolana, bentonite, and biosorption on immobilized anaerobic sulfate-reducer cells». *Desalination and Water Treatment*. 52. 7723–7732.
35. W.J. Weber, P.M. McGinley, L.E. Katz (1992). «A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. Conceptual basis and equilibrium assessments». *Environmental Science and Technology*. 26 (10), 1955-1962.
36. E Anwar. (2007). «Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique». Thèse de doctorat, Université. Mohammed V, Rabat, Maroc.
37. M.J. Temkin, V. Pyzhev. (1940). «Recent modifications to Langmuir isotherms». *Acta Physico-Chimica Sinica*. 12: 217-225.
38. W.D. Harkins, E.J. Jura. (1944). «The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids». *Journal of Chemical Physics*. 12(3): 112-113.
39. N. Ouslimani, M.Z.M. Bouregghda. (2018). «Removal of Directs Dyes from Wastewater by Cotton Fiber Waste». *International Journal of Waste Resources*. 8(2). 1-8
40. D.W. Hand, J.C .Crittenden, M. Asce., W.E .Thacker. (1983). «User-Oriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model». *Journal of Environmental Engineering*. 109(1). 82-101.
41. P.S Joaquim, .S. Sousa Gonçalves, J.J. Porter, S. Ferreira-Dias. (2004). «Modelling adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions to spent brewery grains». *Separation and Purification Technology*. 40(2). 163-170.
42. M. Zamouche, O. Hamdaoui. (2012). «A use of cedar cone for the removal of a cationic dye from aqueous solutions by sorption». *Energy Procedia*. 18. 1047-1058.
43. A.R. Khataee, F. Vafaei, M. Jannatkah. (2013). «Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies». *International Biodeterioration and Biodegradation*. 83. 33-40.

**CHAPITRE V ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES
MATERIAUX ACTIVES THERMIQUEMENT**

44. I.H. Dakhil. (2016). «Acomparative Study for Removal of Dyes from Textile Effluents by Low Cost Adsorbents». Mesopotamia Environmental Journal. 1-9.
45. D. Sun, Z. Zhang, M. Wang , Y. Wu. (2013). «Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from *Enteromorpha prolifera*». American Journal of Analytical chemistry.4. 17-26.
46. U.V. Ladhe, P.R. Patil. (2014). «Removal of Yellow 2G dye from aqueous solutions using activated carbon prepared from mosambi and cotton an agricultural waste». Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology. 8(1). 49-54.
47. B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad. (2008). «Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste». Journal Hazardous Materials. 158(1). 65–72.

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR

LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

Ce chapitre présentera les résultats expérimentaux et leurs discussion, de l'adsorption du colorant RB-ETL sur les matériaux, brut et après activation chimique au chlorure de zinc/thermique. Les matériaux sont notés MRZnMA, MRZnMB, MRZnFA, MRZnFB, et MRL₅₀₀. Pour chaque matériau, l'influence de quelques paramètres physicochimiques : la concentration initiale, le temps de contact, sur la capacité d'adsorption a été mis en évidence.

VI.1. EFFET DU pH SUR L'ADSORPTION DU COLORANT RB-ETL

Dans ce cadre l'effet du pH sur le taux de rétention a été étudié pour des valeurs de pH égales 1 à 10 pour les matériaux : MRZnMA, MRZnMB, MRZnFA, MRZnFB, et MRL₅₀₀.

D'après la Figure 37, on remarque que la capacité d'élimination du colorant RB-ETL à l'équilibre augmente avec la diminution du pH initial, pour tous les matériaux.

La comparaison des résultats obtenus à l'équilibre montre qu'à pH = 1, les taux d'élimination sont maximums pour les différents matériaux, MRZnFB, MRZnMA, MRZnFA, MRZnMB et MRL₅₀₀ (99, 96, 95, 93 et 92 % respectivement). On note, par ailleurs, que l'augmentation du pH n'a pas un effet apparent sur l'efficacité des matériaux par rapport au même type de traitement. La variation des taux d'élimination dans la gamme de pH considérée est appréciable dans le cas des matériaux MRZnMA, MRZnMB et MRL₅₀₀, contrairement aux matériaux MRZnFB, MRZnFA dont les taux minimums sont enregistrés à pH 10 (18% pour MRZnFA). Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'à de faibles valeurs de pH, la surface de l'adsorbant serait également entourée par des protons H⁺ ce qui augmente l'interaction de RB-ETL avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces électrostatiques. L'inverse est observé aux pHs élevés [1]. Les résultats de l'élimination du colorant rouge bémacide RB-ETL sur nos matériaux, montrent que l'élimination optimale est obtenue dans une gamme de pH de 1 à 3, ce qui est confirmé par la littérature [2].

Par conséquent la valeur optimale de pH pour les autres expériences concernant l'élimination de RB-ETL sera considérée égale à 1.

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

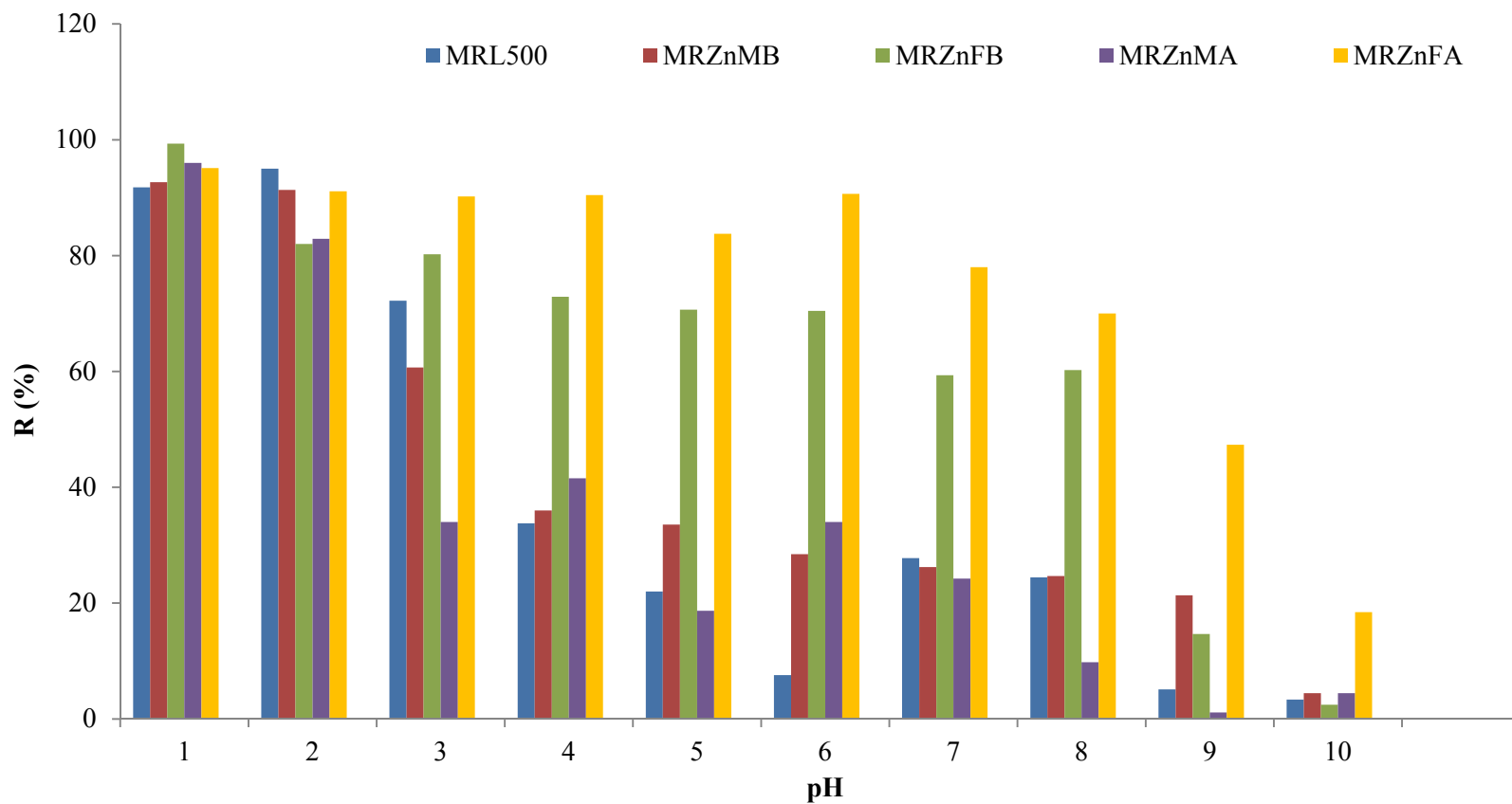


Figure 37. Effet du pH sur l'efficacité des matériaux activés chimiquement et thermiquement: MRL₅₀₀, MRZnFA, MRZnFB, MRZnMA et MRZnMB, dans l'élimination du colorant RB-ETL.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

VI.2. EFFET DE LA CINETIQUE SUR L'ADSORPTION DE RB-ETL

La cinétique du colorant RB-ETL a été étudiée pour les différents matériaux activés chimiquement et thermiquement, afin de déterminer le temps requis pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les courbes cinétiques obtenues sont illustrées dans la Figure 38. Les matériaux activés et brut présentent un comportement cinétique similaire pour l'adsorption du colorant RB-ETL. La quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact. L'équilibre d'adsorption a été observé à 30 minutes de contact entre les adsorbants (MRL₅₀₀, MRZnFA, MRZnFB, MRZnMA et MRZnMB) et le sorbat (RB-ETL).

Dans l'intervalle de temps 1 à 15 minutes, les capacités d'adsorption des matériaux : MRL₅₀₀, MRZnMA et MRZnMB vis-à-vis du colorant RB-ETL est respectivement de 2,07 ; 1,98 ; 1,83 mg/g ; La valeur maximale (2,25 mg/g) est obtenue avec le matériau MRZnFB. Au-delà de 15 minutes la différence entre les valeurs des capacités d'adsorption n'est pas considérable (entre 2,3 et 2,4 mg/g) ; une exception est faite pour le matériau MRZnFA qui a donné une valeur de 1,2 mg/g.

L'activation des matériaux avec ZnCl₂ et la carbonisation dans le four, et le lavage avec la base présente un effet apparent sur la capacité d'adsorption de MRZnFB. Ce même effet a été rapporté par Bouazza. (2019) [3], par l'adsorption du Jaune Irionyl sur la Bentonite.

Le temps d'équilibre qu'on choisira pour la suite de notre travail est de 40min. Ce même temps a été signalé par plusieurs auteurs : Kumar et al. (2016) [4] ont travaillé avec noix de bois les activé chimiquement (ZnCl₂) et thermiquement dans le four pour éliminer le bleu de méthylène et le phénol, et Reddy et al. [5], ont utilisé le maïs traité à la vapeur pour éliminer le bleu de méthylène.

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

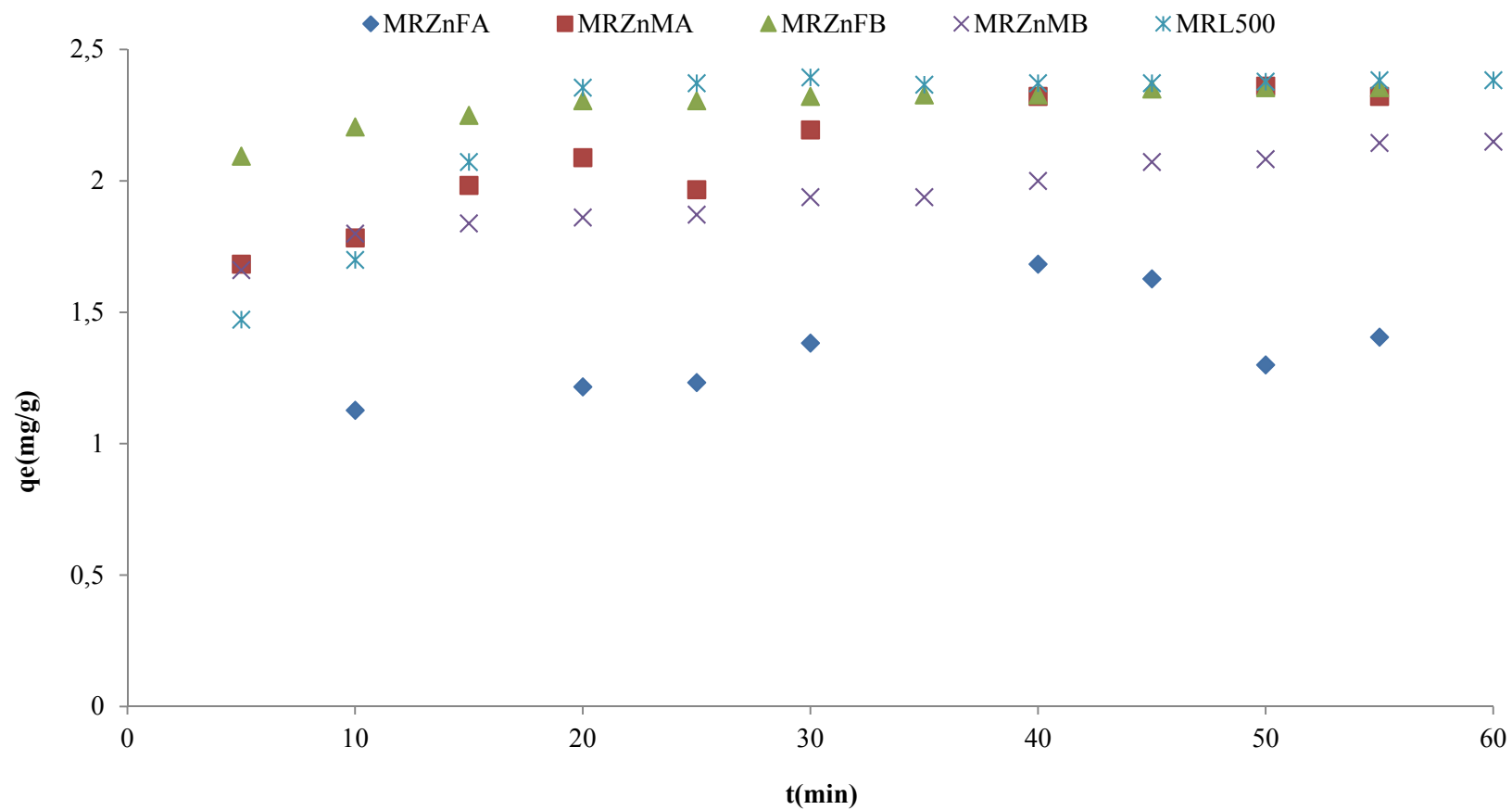


Figure 38. Evolution de la quantité éliminée de RB-ETL sur les matériaux MRL₅₀₀, MRZnFA, MRZnFB, MRZnMA et MRZnMB.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

Les données cinétiques obtenues ont été analysées par le biais des quatre modèles les plus couramment utilisés et présentés dans le chapitre 2.

VI.2.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)

D'après la figure 39, il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du colorant RB-ETL et ce pour les cinq différents matériaux étudiés (MRL₅₀₀, MRZnMA, MRZnMB, MRZnFA et MRZnFB). Cela est confirmé par les faibles valeurs des coefficients de régression R² qui varient entre 0,722 et 0,965 pour les différents matériaux. Les valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentales sont différentes des valeurs des capacités maximales d'adsorption calculées (Tableau17). Les mêmes observations ont été signalées par Hassan et al, [6] avec le matériau de déchet de tapis traité par l'acide (H₃PO₄) à différentes concentrations, pour le modèle d'adsorption pseudo premier ordre avec le colorant bleu de méthylène.

Les valeurs des quantités adsorbées q_e, les constantes cinétiques k₁ et les coefficients de régression R² pour les différents supports : MRL₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB ; MRZnMA et MRZnMB, sont données dans le tableau 17.

Tableau17. Paramètres du modèle cinétique pseudo-premier ordre

Échantillons	q _e exp (mg g ⁻¹)	q _e cal (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
MRL ₅₀₀	2,39	0,884	-0,089	0,888
MRZnMA	2,32	0,903	-0,035	0,942
MRZnMB	2,15	0,525	-0,0304	0,954
MRZnFA	1,68	0,695	-0,0131	0,722
MRZnFB	2,36	0,300	-0,0407	0,965

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LESMATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

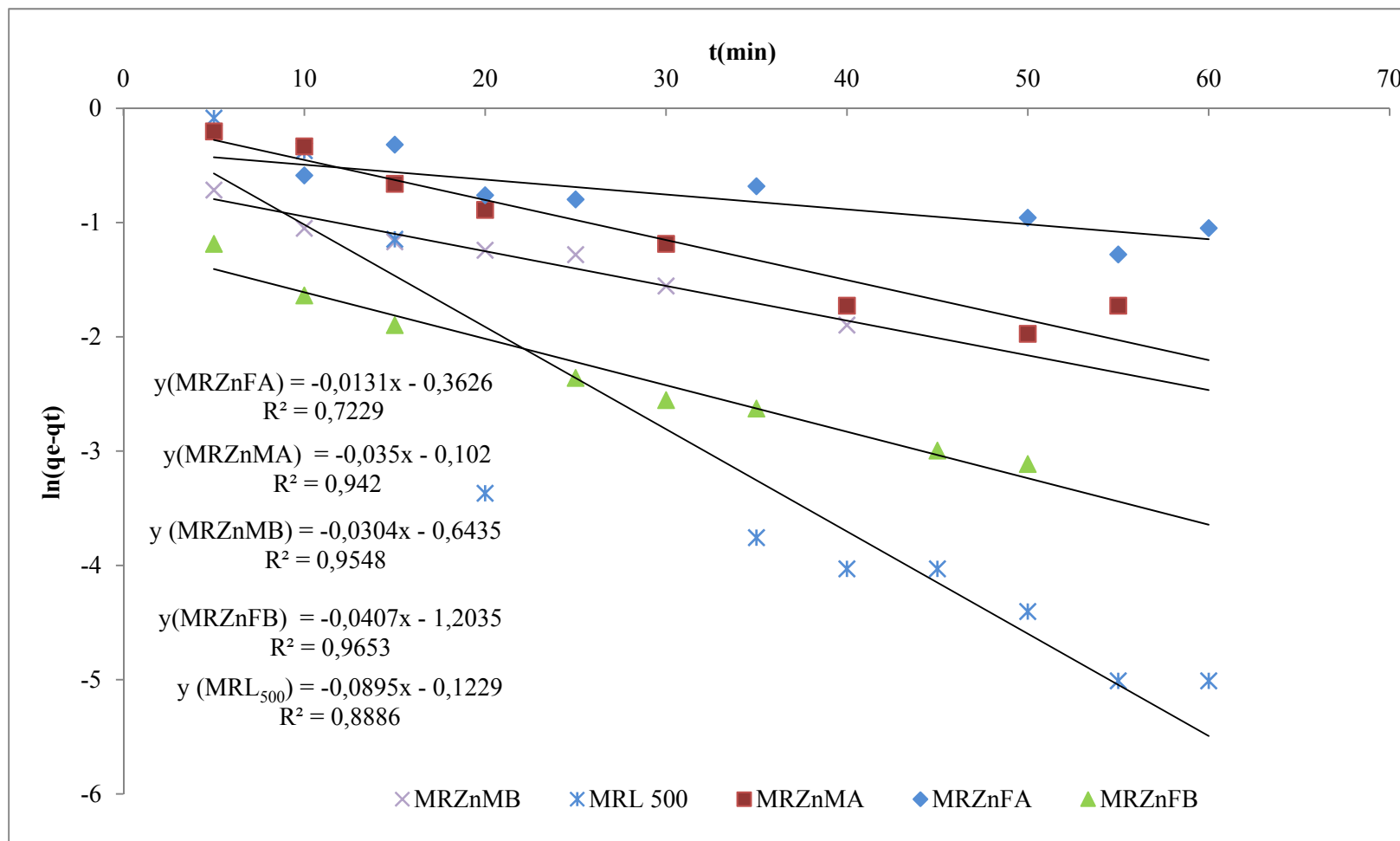


Figure 39. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle pseudo-premier ordre sur les matériaux MRZnMB, MRL₅₀₀, MRZnMA, MRZnFA et MRZnFB.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

VI.2.2 Modèle cinétique pseudo-second ordre (Ho et Mc Kay)

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de régression. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [7]. La figure 40, montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique pseudo-second ordre. D'après les résultats du tableau 18, nous remarquons qu'avec ce modèle cinétique, nous obtenons un facteur de régression très élevé ($R^2 > 0,99$) et qui est presque égale à l'unité pour tous les matériaux (MRZnMA, MRZnMB, MRZnFA, MRZnFB et MRL₅₀₀), surtout les matériaux lavés par la base et calciné dans le four. Par ailleurs, nous constatons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches à celles déterminées expérimentalement. Les vitesses d'adsorption (k_2) sont plus faibles pour les matériaux activé au microonde et le brut (MRZnMA, MRZnMB et MRL₅₀₀), contrairement à celui activé dans le four (MRZnFB et MRZnFA), qui ont données des valeurs plus élevées (0,504 et 0,53 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)) respectivement. L'augmentation de k_2 est due à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption du colorant RB-ETL sur les matériaux MRZnFA et MRZnFB. Ces résultats vont dans le même sens que ceux signalés par Aichour et al. (2018), [8], qui ont utilisé Lemon peels activé par l'acide phosphorique pour éliminer le bleu de méthylène, et Güzel et al. (2015), [9], ont utilisé le Carob (*Ceratonia siliqua*) (CW) activé avec ZnCl_2 et dans le four pour éliminer le noir réactive 5 (RB5)

L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second-ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption du même colorant. Rouge Bemacid RB-ETL [10,11]

Tableau 18. Paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre.

Échantillons	$q_{e \text{ exp}} (\text{mg g}^{-1})$	$q_{e \text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	R^2
MRL ₅₀₀	2,39	2,390	1,919	0,999
MRZnMA	2,32	2,467	0,112	0,996
MRZnMB	2,15	2,224	0,132	0,995
MRZnFA	1,68	1,337	0,530	0,991
MRZnFB	2,36	2,389	0,504	1

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

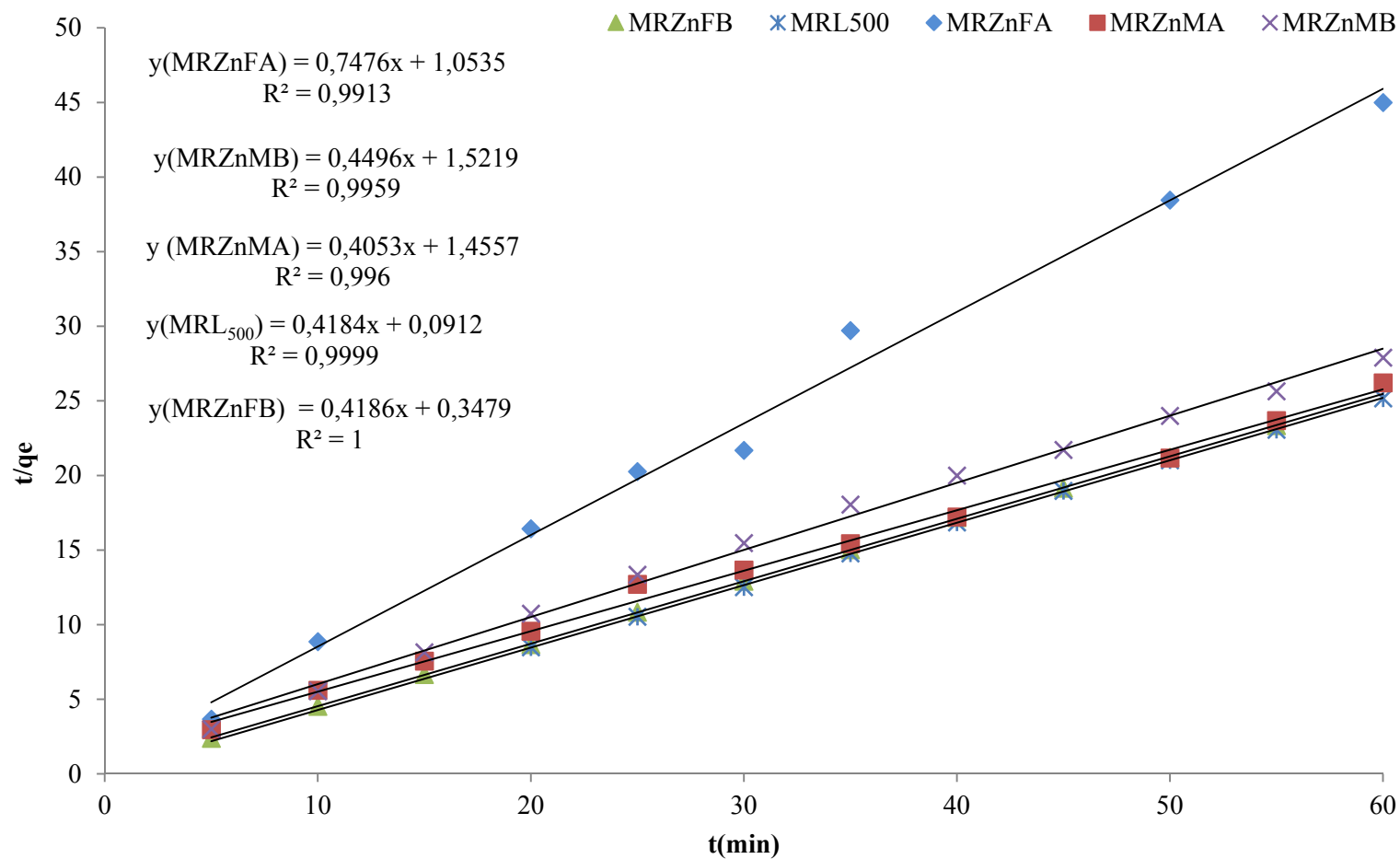


Figure 40. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle pseudo-second ordre sur les matériaux MRZnMB, MRL₅₀₀, MRZnMA, MRZnFA et MRZnFB.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

VI.2.3 Modèle d'Elovich

La figure 41, présente les résultats de l'application de la linéarisation du modèle d'Elovich à partir des données expérimentales. Les différents paramètres liés à ce modèle sont résumés dans le tableau 19. A la vue des différents coefficients de régression, il vient que le modèle est applicable sur tous les matériaux. Les valeurs de R^2 obtenues pour les matériaux MRZnFB, MRZnMB et MRZnMA sont supérieures à 0,96 excepté MRZnFA (0,589), cela montre que le modèle d'Elovich est bien vérifié et confirme ainsi le type de réaction chimique d'adsorption.

La constante de vitesse α calculée donne des valeurs élevées pour les matériaux activés par $ZnCl_2$ calciné au microonde et dans le four avec lavage basique (MRZnFB et MRZnMB), par contre elles sont faibles pour les matériaux MRL₅₀₀ et les matériaux activés par $ZnCl_2$ calciné au microonde et même dans le four avec lavage acide (MRZnMA et MRZnFA).

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles souvent utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption, selon Pezoti et al. (2014). [12]. Les mêmes auteurs ont utilisé la noix de buriti (*Mauritia flexuosa L.*) activé dans le four et par $ZnCl_2$ pour éliminer le bleu de méthylène

Tableau 19. Paramètres du modèle cinétique d'Elovich.

Échantillons	α (mg/g.min)	β (g/mg)	R^2
MRL ₅₀₀	2,162	2,247	0,991
MRZnMA	14,159	3,31	0,973
MRZnMB	226,478	5,277	0,964
MRZnFA	1,955	4,533	0,589
MRZnFB	468202877	11,148	0,981

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LESMATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

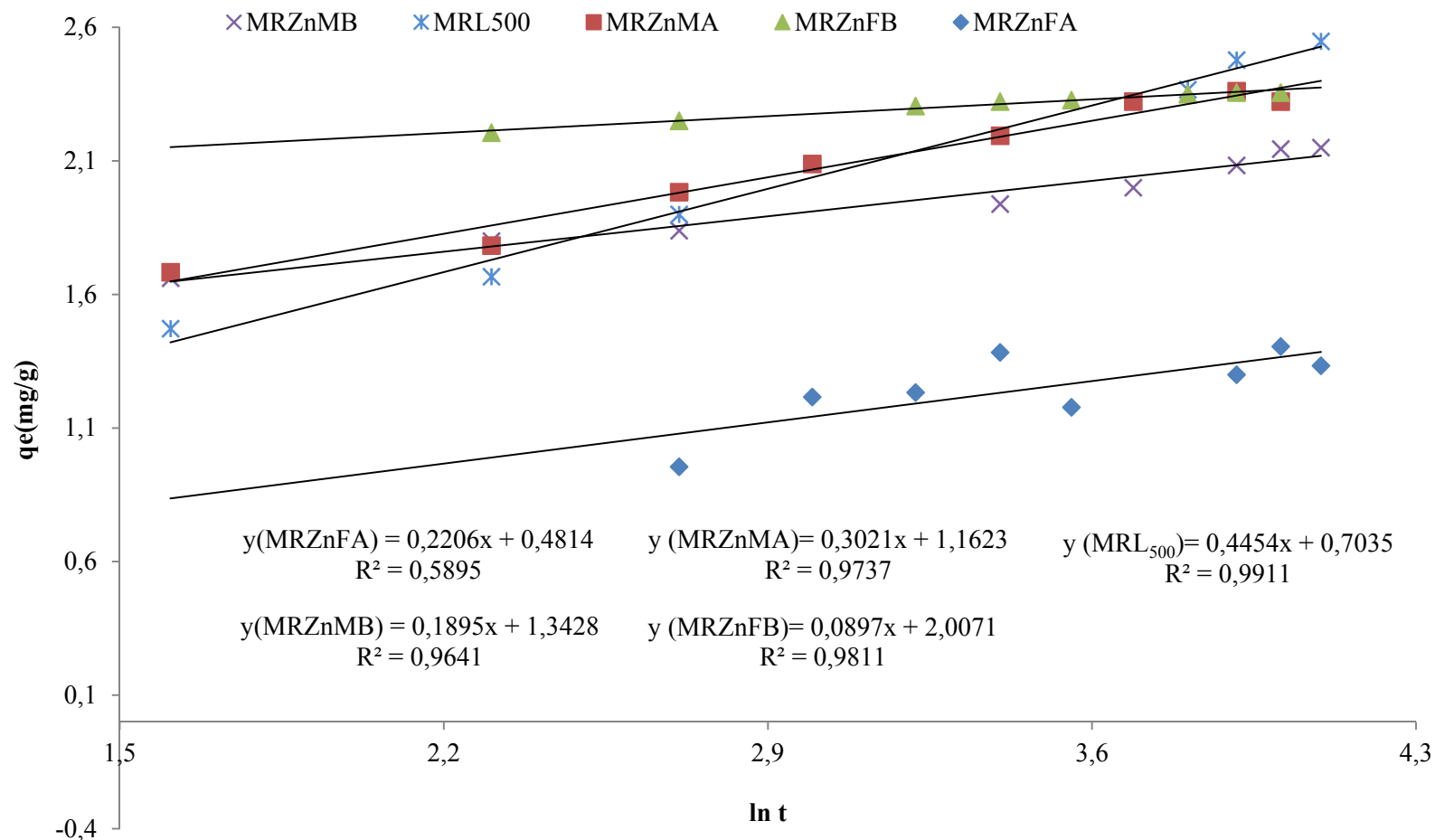


Figure 41. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle d'Elovich sur les matériaux MRZnMB, MRL₅₀₀, MRZnMA, MRZnFA et MRZnFB.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

VI.2.4. Modèle de diffusion intra particulaire Weber et Morris

Généralement, si la diffusion intra particulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption, la droite correspondante devrait passer par l'origine [13]. Ce n'est pas notre cas (Figure 42) où le tracé de la variation de q_e en fonction de la racine carrée du temps donne une droite qui ne passe pas par l'origine et ce, pour tous les matériaux (MRZnMA, MRZnMB, MRZnFA, MRZnFB, et MRL₅₀₀). Cela nous ramène à dire que ce processus n'est pas le mécanisme déterminant de l'élimination de RB-ETL. Les constantes C calculé sont comprise entre 0,818 et 2,159, cette grandeur donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite de diffusion, une valeur élevée de C correspond à un grand effet de la couche de diffusion [14]

D'après les résultats de la modélisation (Tableau 20), les valeurs du coefficient de régression sont comprises entre 0,95 et 0,99, on peut dire que l'étape de la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante. Ce résultat suggère le transfert des adsorbats au travers de la couche limite en solution vers les pores constituant la morphologie de colorant utilisé.

Ces données confirment que le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire est le fiable pour décrire l'adsorption du colorant RB-ETL par les matériaux traités et brut. Ce qui est en bon accord avec des travaux antérieurs cités dans la littérature. [12,13]

Le matériau MRZnFB présente une constante de diffusion maximale l'ordre de 2,159 et le MRZnFA donne la valeur minimale. Les mêmes résultats ont été signalés par Aichour et al. (2018). [8]

Tableau 20. Paramètres du modèle cinétique diffusion intra particulaire.

Échantillons	C	$K_{ind} (mg/gmin^{0,5})$	R^2
MRL ₅₀₀	1,064	0,190	0,996
MRZnMA	1,385	0,144	0,976
MRZnMB	1,502	0,084	0,989
MRZnFA	0,818	0,082	0,964
MRZnFB	2,159	0,027	0,951

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LESMATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

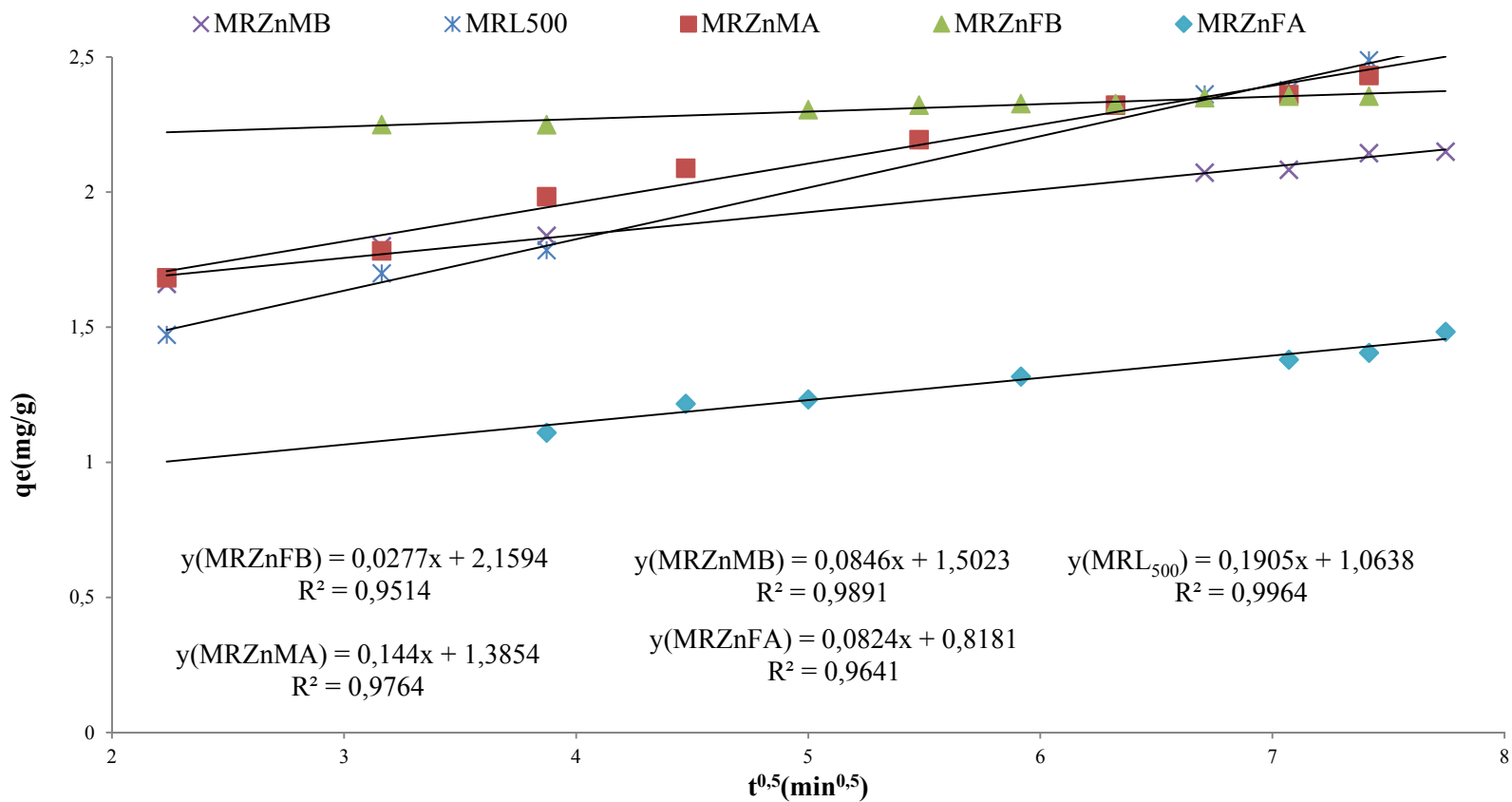


Figure 42. Cinétique d'élimination du colorant RB-ETL selon le modèle de diffusion intra particulaire sur les matériaux MRZnMB, MRL₅₀₀, MRZnMA, MRZnFA et MRZnFB.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

VI.3. ETUDE DE L'EQUILIBRE D'ADSORPTION DU COLORANT RB-ETL SUR LES MATERIAUX THERMIQUEMENT ACTIVES

Dans le but de déterminer le type et la nature de l'isotherme d'adsorption du colorant RB-ETL q_e (mg/g) sur les matériaux MRZnFA, MRZnMA, MRZnFB et MRL₅₀₀. Les résultats sont présentés sur la Figure 43, il est clair que l'isotherme obtenue est de type L et qui correspond aux isothermes dites de « Langmuir » selon la classification de Giles et al. [15], excepté le MRZnMB, qui présente une isotherme de type S. La forme L des isothermes de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption [16], selon Gürses-Dogar et al. (2006) [17], le type d'isothermes S résulte de l'adsorption coopérative avec prédominance de l'interaction adsorbat-adsorbat, ce type indique une adsorption verticale des molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

Les isothermes de type L, présentent aux faibles concentrations une concavité tournée vers le bas qui indique une saturation progressive des sites d'adsorption pour les matériaux MRZnFA, MRZnMB et MRL₅₀₀. Ce qui montre que les interactions entre les particules du colorant RB-ETL adsorbées sont faibles et le plateau observé aux concentrations plus élevées indique la saturation des sites d'adsorption à la surface des matériaux. Ce résultat est en accord avec ceux d'autres auteurs qui ont étudié l'adsorption d'autres molécules organiques sur le même et d'autres adsorbants [18-20]. Les résultats montrent aussi que les quantités de colorant adsorbé, les plus élevées sont situées entre 70 et 80 mg/g pour tous les matériaux excepté pour MRZnMB, qui n'a pas encore atteint leur saturation, ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Boubarka et al. (2005). [21]

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LESMATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

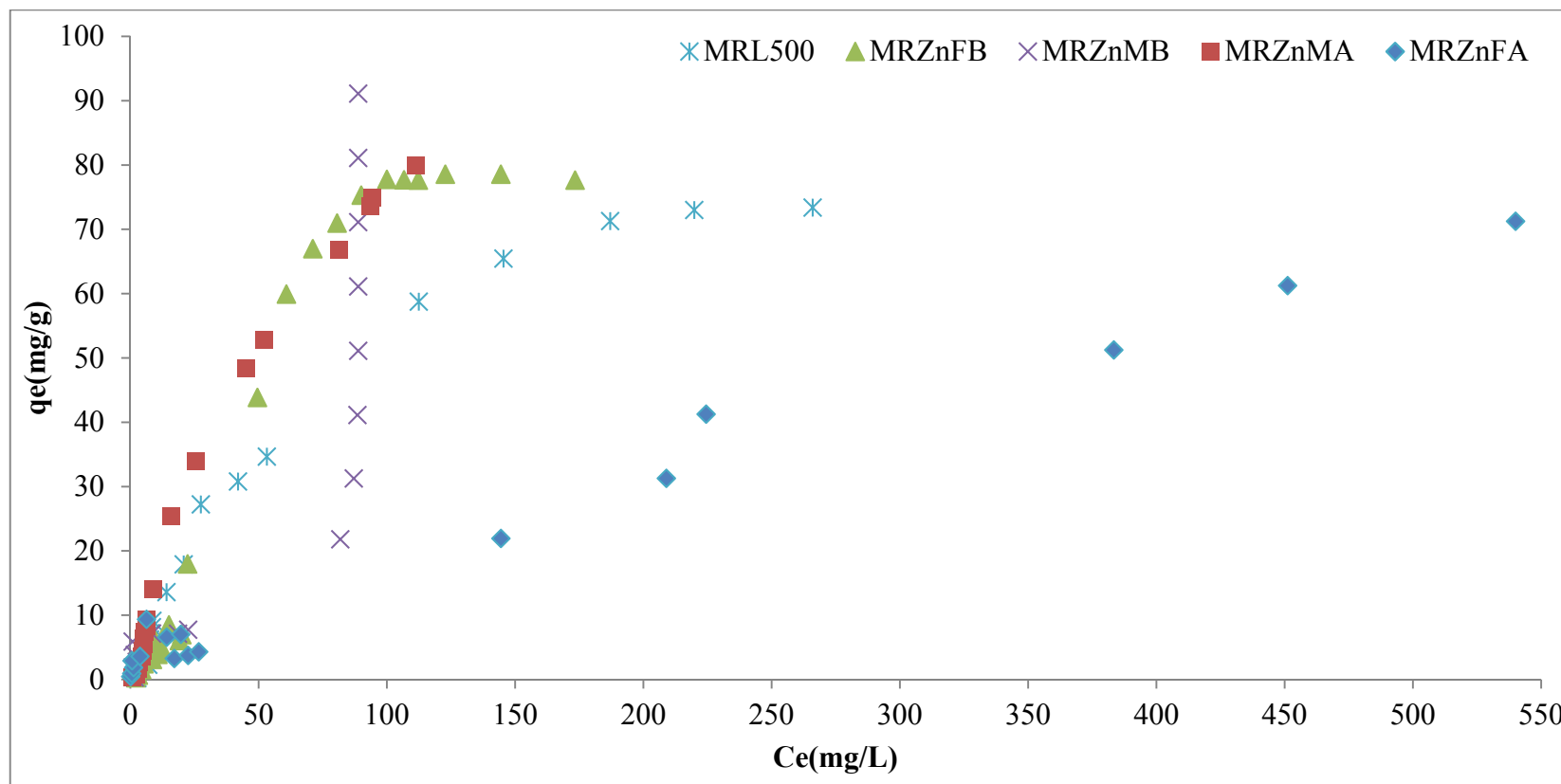


Figure 43. Isotherme d'équilibre de l'adsorption du colorant RB-ETL sur MRL₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB ; MRZnMA et MRZnMB.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

VI.3.1 Modélisation des Isothermes

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire l'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir I, Langmuir II, Freundlich, Temkin et BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette étude a pour objectif de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant RB-ETL par différents biosorbants testés, et de bien préciser les grandeurs que nous pouvons déterminer.

D'après les Figures 44 à 47 et le tableau 21, il en ressort que les résultats expérimentaux peuvent être corrélés avec l'équation de Langmuir II du fait que les coefficients de régressions sont proches de l'unité. Les résultats du tableau 21 montrent que la capacité maximale (q_m) diminue de 90 à 71,26 mg/g lorsqu'on passe de la gamme des matériaux activés au microonde (MRZnMA), à la gamme des matériaux activés dans le four (MRZnFA et MRZnFB) et du matériau brut (MRL₅₀₀). La nature et le type de supports utilisés entraînent une influence sur l'affinité du biosorbant vis-à-vis du colorant. Les résultats obtenus pour la constante de Langmuir K_L indiquent une affinité élevée et une forte énergie d'adsorption du colorant RB-ETL sur les supports. La valeur de la constante K_L la plus élevée de 0,116 est obtenue pour le matériau MRZnFB. Les constantes de Langmuir K_L les plus importantes ont été rapportées par plusieurs auteurs : 0,615 L/mg par Chowdhury (2011) [22], lors de l'élimination du colorant vert basique 4 (basic green 4), 0,112 L/mg par Chen (2009) [23], lors de l'élimination du colorant RB5. Par ailleurs, Hameed (2009) [24], Gabriela et al. (2016) [25] et Cho et al. (2015) [26], ont rendus compte des constantes plus faibles par rapports à nos résultats : 0,0028, 0,027 et 0,007 L/mg lors de l'élimination du bleu de méthylène, du rouge réactif 2 et du méthyle orange respectivement. Vijayakumar et al. (2012) [27], ont rapporté des valeurs de la constante du même ordre de grandeur que nos résultats.

La représentativité du modèle de Langmuir II, pourraient s'expliquer par le fait qu'il ne prend pas en considération les interactions adsorbat-adsorbat. Par ailleurs, les isothermes de type S, sont caractérisées par cette attraction adsorbat-adsorbat et qui est prépondérante, et à l'origine des valeurs des quantités adsorbées élevées obtenues dans le cas de MRZnFB.

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LESMATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

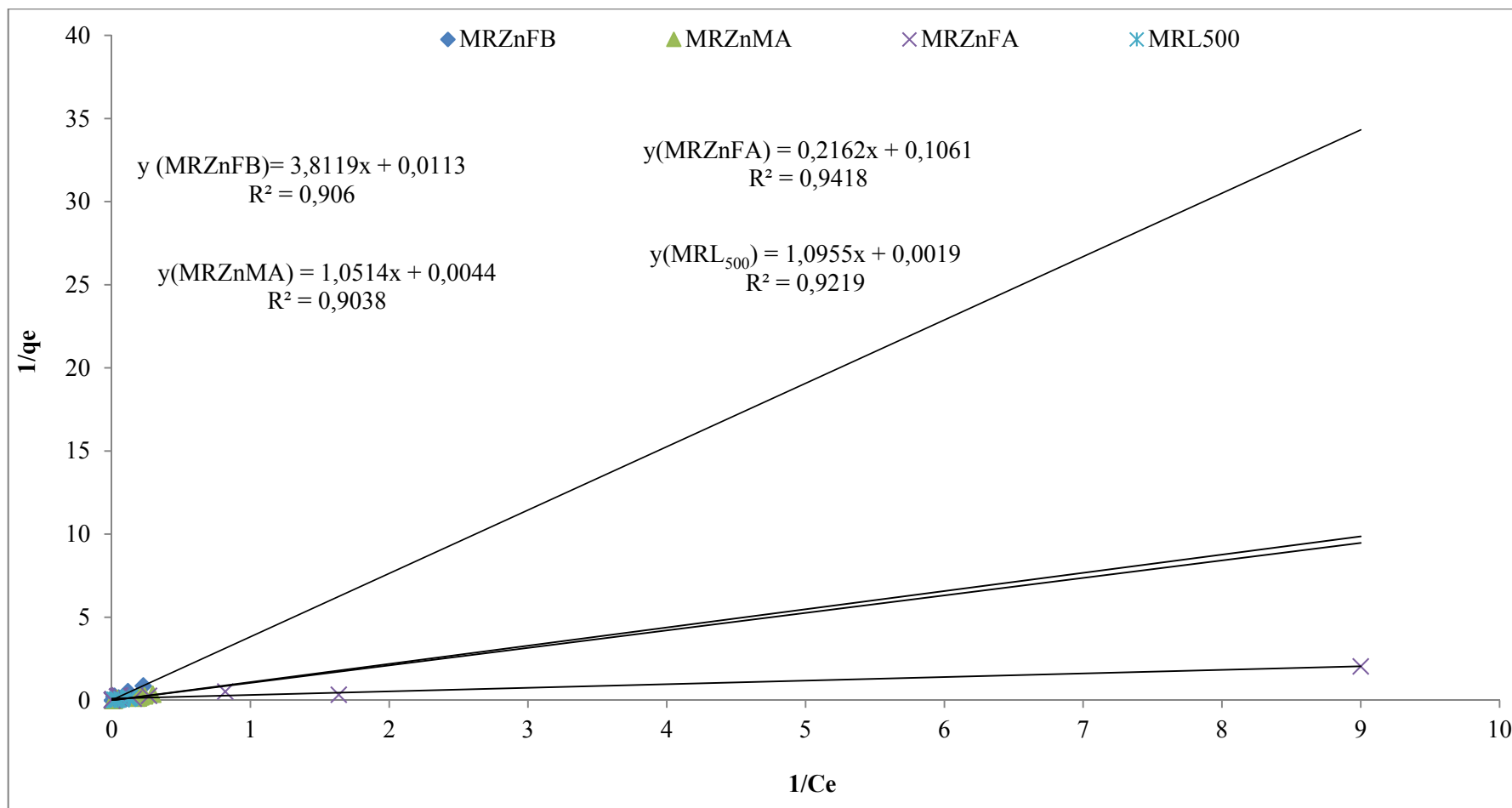


Figure 44. Modélisation de Langmuir I du colorant RB-ETL sur MRL₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB et MRZnMA.

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LESMATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

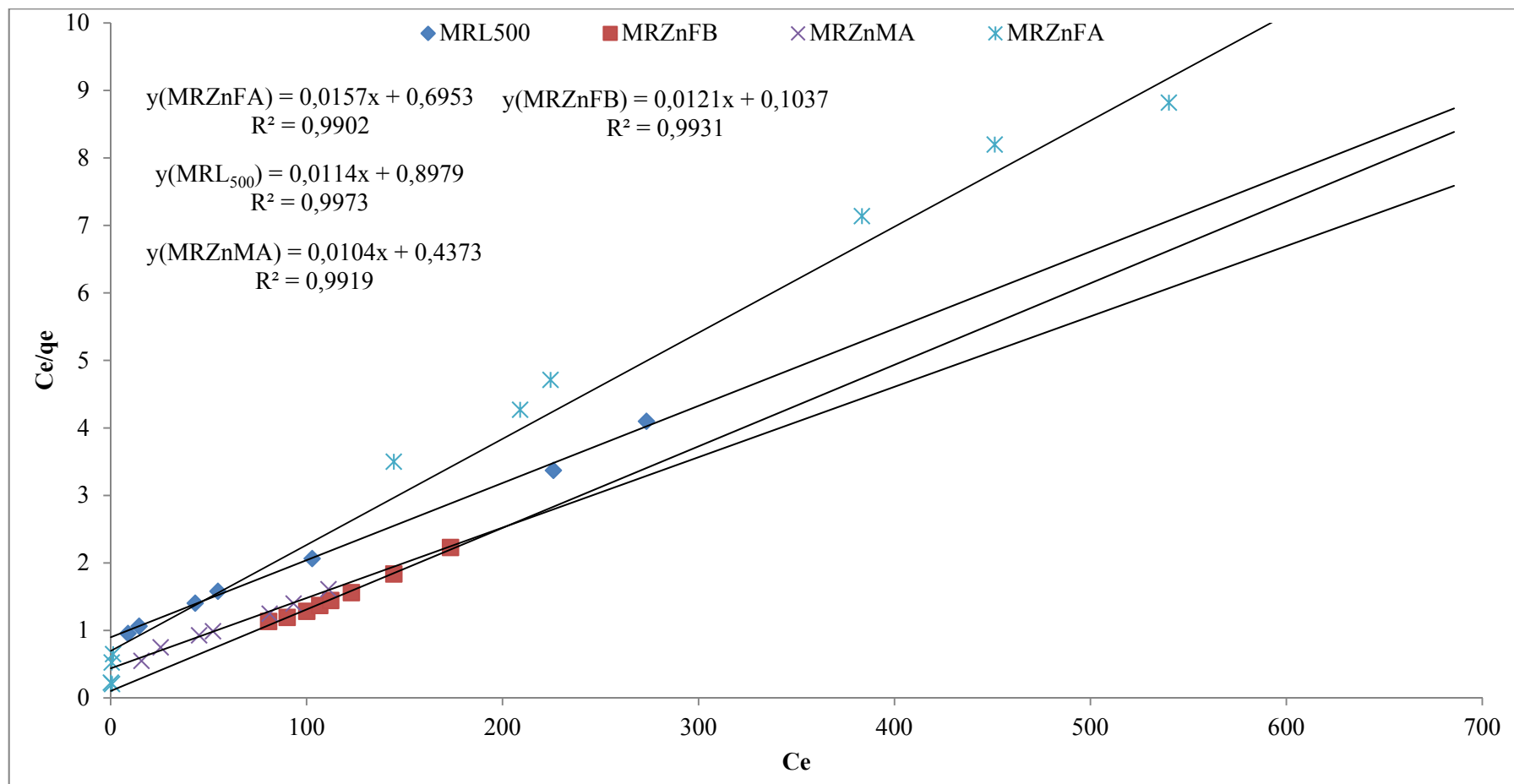


Figure 45. Modélisation de Langmuir II du colorant RB-ETL sur MRL₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB et MRZnMA.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

Selon les résultats du tableau 21, pour les différents matériaux, le modèle de Freundlich semble être adéquat avec des coefficients de régressions, proches de l'unité ($R^2 > 0,99$) pour tous les matériaux, ce qui nous permet de dire que les données expérimentales peuvent être parfaitement alignées sur le modèle de Freundlich. Les valeurs du paramètre K_F sont comprises entre 1,328 et 2,193. Le paramètre n est un indicateur de l'affinité de chaque couple adsorbant/adsorbé et de la capacité de l'adsorbant. Selon les résultats des valeurs de n obtenus, et qui sont supérieures à l'unité, l'adsorption est favorable. Les capacités d'adsorption augmentent et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent [28]

Les paramètres du modèle de Temkin rassemblés dans le tableau 20, montrent que les coefficients de régression (R^2) sont de 0,995 ; 0,9840 ; 0,983 et 0,886 respectivement pour les matériaux MRL₅₀₀, MRZnFB, MRZnMA et MRZnFA. La variation de l'énergie d'adsorption ΔQ est positive quelque soit le matériau utilisé, cela nous conduit à dire que l'adsorption est endothermique. Les mêmes observations ont été rapportées par Chen et al. (1998) [29] et Akssas (2013) [16]. Par ailleurs, il est important de signaler que la constante d'équilibre K_T est maximum pour MRZnMA. ; les mêmes observations ont été rapportées par Imarzouk Trifi (2012) [30].

A la lumière des données expérimentales, Le meilleur résultat obtenu de l'adsorption du rouge Bemacid-ETL est celui rapporté au marc de raisin traité au microonde et activé au chlorure de zinc (1M), puis lavé avec une solution d'acide HCl 3M (MRZnMA).

L'ordre croissant des capacités d'adsorption est comme suit :

$$\text{MRZnFA} < \text{MRL}_{500} < \text{MRZnFB} < \text{MRZnMA}.$$

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LESMATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

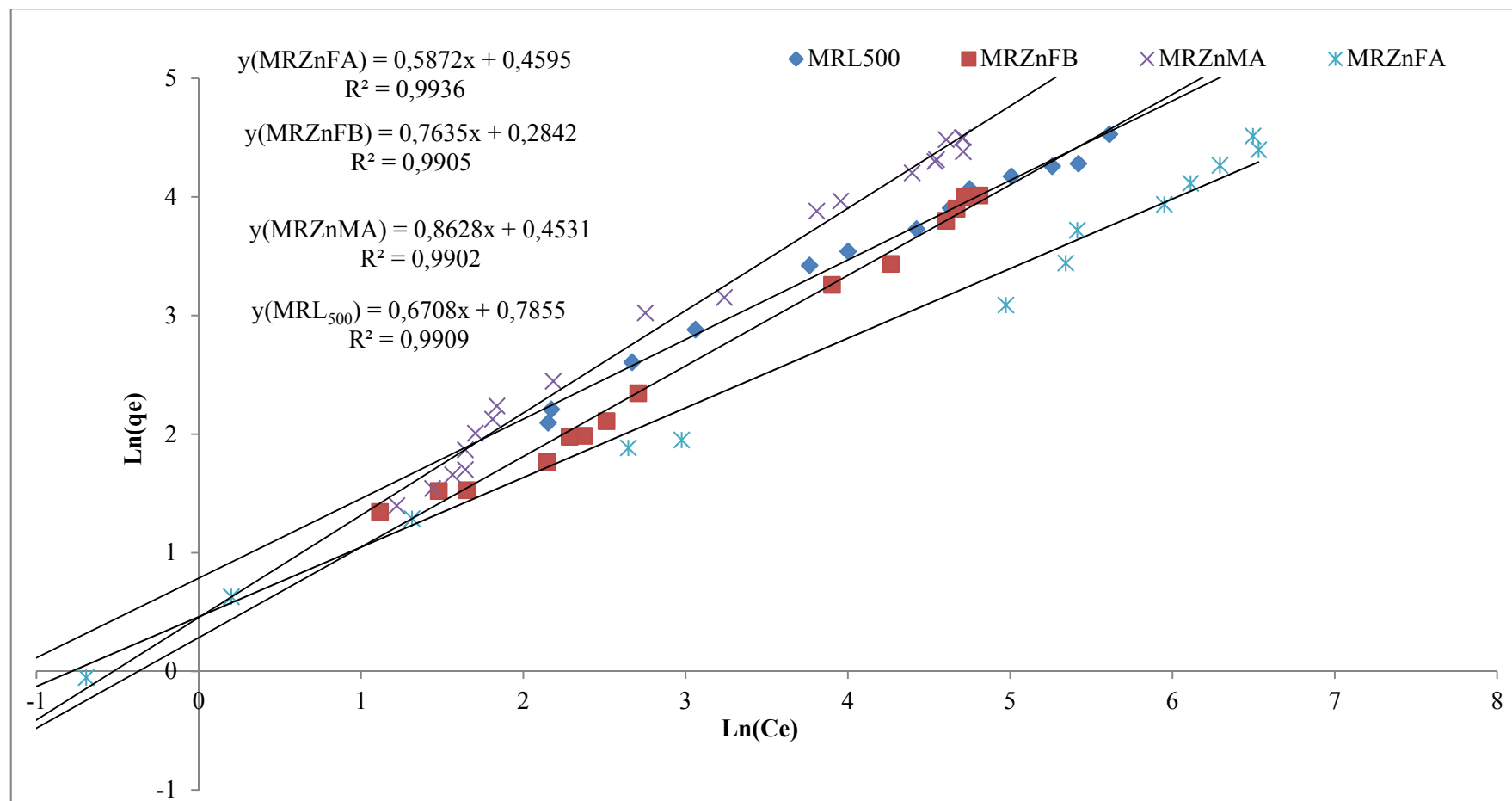


Figure 46. Modélisation de Freundlich du colorant RB-ETL sur MRL₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB et MRZnMA.

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LESMATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

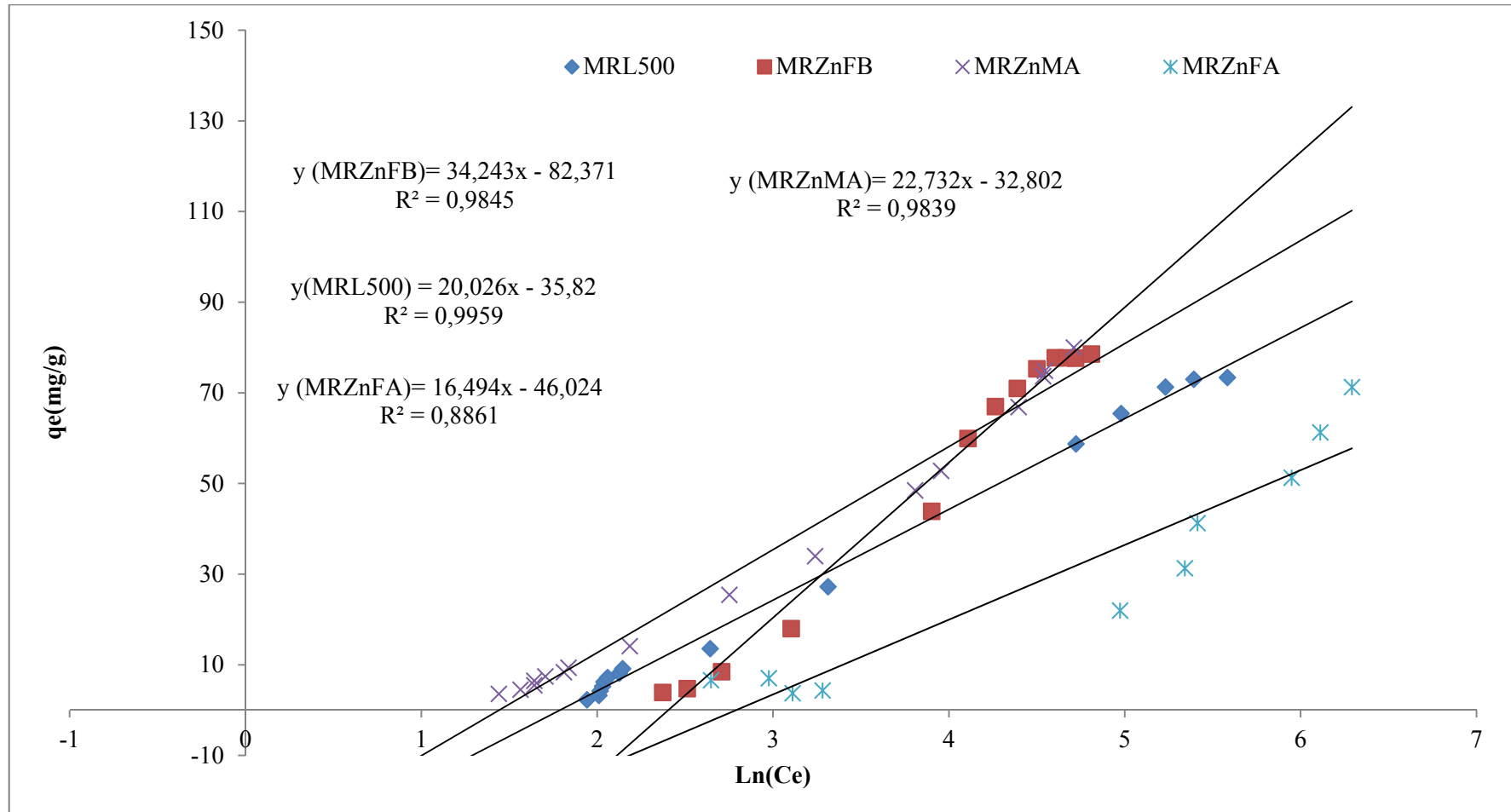


Figure 47. Modélisation de Temkin du colorant RB-ETL sur MRL₅₀₀ ; MRZnFA ; MRZnFB et MRZnMA

**CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES
MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT**

Tableau 21. Paramètres d'équilibres des différents modèles testés

Modèles	Matériaux			
	MRZnFA	MRZnFB	MRZnMA	MRL ₅₀₀
<i>q_e expérimentale</i> (mg/g)	71,26	78,58	90	73,40
<i>Modèle de Langmuir I</i>				
K_L (L/mg)	0,490	0,002	0,004	0,001
q_m (mg/g)	9,425	88,495	227,272	526,315
R²	0,942	0,906	0,903	0,922
<i>Modèle de Langmuir II</i>				
K_L	0,022	0,116	0,023	0,012
q_m (mg/g)	63,694	82,644	96,153	87,719
R²	0,990	0,993	0,992	0,997
<i>Modèle de Freundlich</i>				
K_F ((mg/g) (L/mg) ^{1/n})	1,573	1,328	1,583	2,193
n	1,703	1,309	1,159	1,490
R²	0,993	0,990	0,990	0,990
<i>Modèle de Temkin</i>				
K_T (L/mg)	0,061	0,090	0,236	0,167
ΔQ (J/mol)	9567,547	5981,130	10479,855	10852,435
R²	0,886	0,9840	0,983	0,995

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

A la vue des tracés des isothermes d'adsorption du colorant RB-ETL, il s'est avéré que l'allure des courbes obtenues obéissait à la forme L de Langmuir selon Gille, excepté celle de MRZnMB qui a présenté une forme de type S [31]. Cela voudrait dire que la modélisation se fera en s'appuyant sur le modèle BET, en traçant $(C_e / [q_e (C_0 - C_e)])$ en fonction de (C_e/C_0) .

Le tableau 22, rassemble les valeurs des paramètres du modèle BET.

Tableau 22. Paramètres du modèle BET

Adsorbants	C_{BET}	C_s	Q_m	R^2
MRZnMB	5,588	184,833	117,65	0,994

Le comportement de fixation des molécules du colorant RB-ETL sur MRZnMB fait référence à une isotherme BET (Type II), le point d'inflexion est attribué à l'insaturation de l'adsorbant d'une part, et à une couverture en multicouche qui commence à se former avec l'augmentation de la concentration initiale, d'autre part. Cette même constatation a été rapportée par Sheshdeh et al., 2014 [32], au cours de l'adsorption du colorant Basic Red 46 sur les nanoparticules d'oxyde de nickel de diatomite.

Sur la base des valeurs du coefficient de régression R^2 et les résultats de modélisation, l'adsorption du colorant sur MRZnMB est plus appropriée et mieux adaptée au modèle BET.

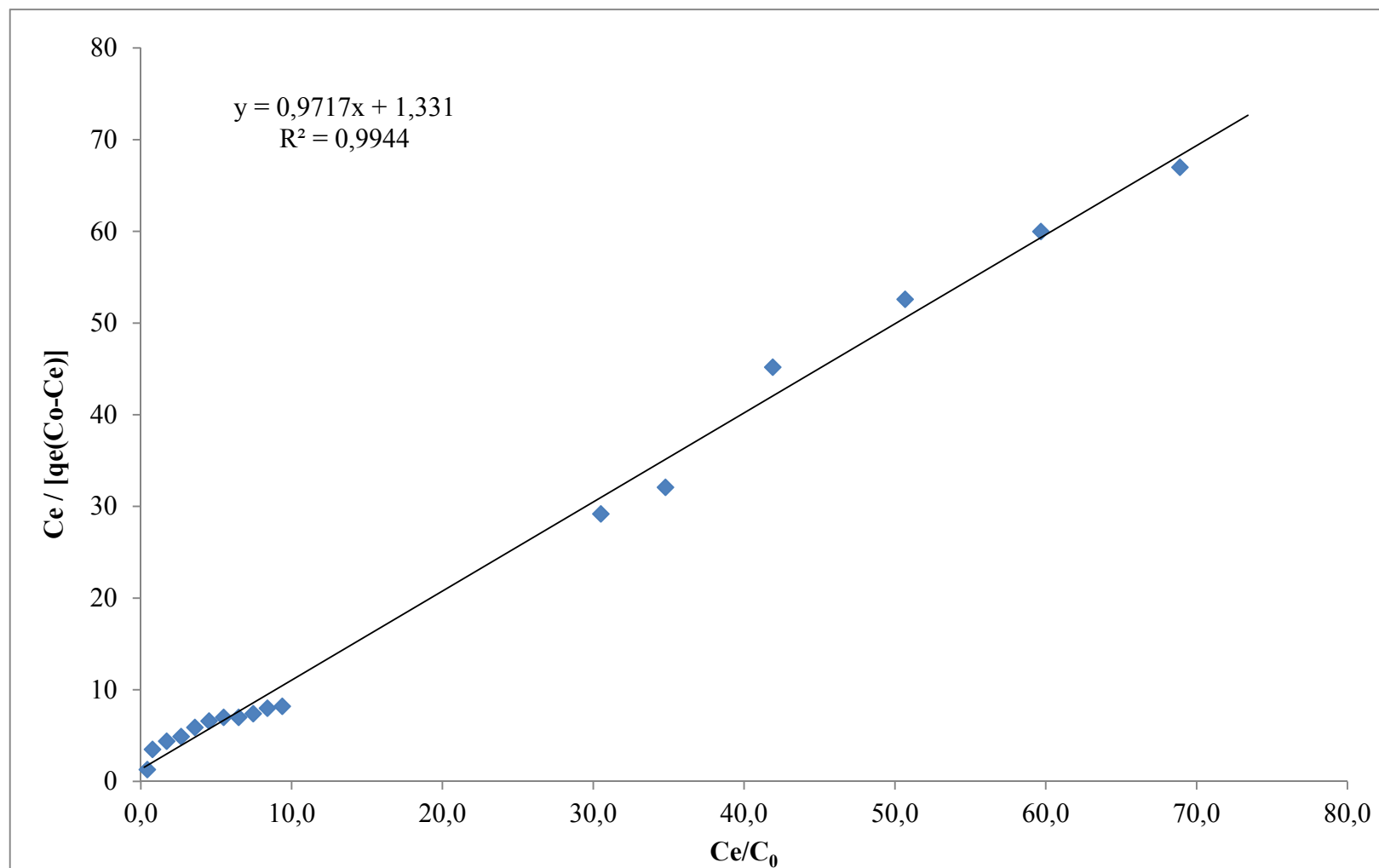


Figure 48. Modélisation de BET du colorant RB-ETL sur MRZnMB.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

References

1. C. Namasivayam, D. Sangeetha. (2006). «Removal of molybdate from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon». *Bioresource Technology*. 97(10). 1194-1200.
2. I. Ozdemir, M. Şahin, R. Orhan, M. Erdem. (2014). «Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation». *Fuel Processing Technology*. 125. 200–206.
3. F. Bouazza. (2019). «Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose». Thèse de doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid. Tlemcen. Algérie.
4. A. Kumar, H.M. Jena. (2016). «Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column». *Journal of Cleaner Production*. 137. 1246-1259.
5. P.M.K. Reddy, P. Verma, C. Subrahmanyam. (2016). «Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 58. 500-508
6. A.F. Hassana, H. Elhadidy. (2017). «Production of activated carbons from waste carpets and its application in methylene blue adsorption: Kinetic and thermodynamic studies». *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5(1). 955-963.
7. Y-S. Ho. (2006). «Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods». *Water Research*. 40(1). 119-125.
8. A. Aichour, H. Zaghouane-Boudiaf, C.V. Iborra, M.S. Polo. (2018). «Bioadsorbent beads prepared from activated biomass/alginate for enhanced removal of cationic dye from water medium: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies». *Journal of Molecular Liquids*. 256. 533-540.
9. F. Güzel, H. Saygılı, G.Akkaya Saygılı, F. Koyuncu. (2015). «New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling». *Journal of Molecular Liquids*. 206. 244–255.
10. F. Ouazani. (2018). «Amélioration de la biosorption des polluants cationiques et Application sur des matériaux biologiques». Thèse de doctorat en science. Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem. Algérie.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

11. A. Djafer, S. Kouadri Moustefai, A. Iddou, B. Si Ali. (2014). «Study of bimacid dye removal from aqueous solution: a comparative study between adsorption on pozzolana, bentonite, and biosorption on immobilized anaerobic sulfate-reducer cells». *Desalination and Water Treatment*. 52(40-42). 7723–7732.
12. J.O. Pezoti., A.L. Cazetta, I.P.A.F. Souza, K.C. Bedin, A.C. Martins, T.L. Silva, V.C. Almeida. (2014). «Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa L*)». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(6). 4401–4407.
13. J.P. Chen, S. Wu, K-H. Chong. (2003). «Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption». *Carbon*. 41(10). 1979–1986.
14. M.A. Islam, S. Sabar, A. Benhouria, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed. (2017). «Nanoporous activated carbon prepared from karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls for methylene blue adsorption». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 74. 96-104.
15. C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith. (1960). «Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids». *Journal of the Chemical Society*. 3973-3993.
16. H. Aksas. (2012). «Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels». Thèse de doctorat. Université M'Hamed Bougara Boumerdes Algérie.
17. A. Gürses, C. Dogar, M. Yalcin, M. Acikyildiz, R. Bayrak, S. Karaca. (2006). «The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay». *Journal of Hazardous Materials*. B131(1-3). 217-228.
18. F. Ouazani, A. Iddou, A. Aziz. (2017). «Biosorption of bemaacid red dye by brewery waste using single and poly-parametric study». *Desalination and Water Treatment*. 93. 171-179.
19. A.A. Spagnoli, D.A. Giannakoudakis, S. Bashkov. (2017). «Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters». *Journal of Molecular Liquids*. 229. 465-471.
20. H. Saygılı, F. Güzel, Y. Onal. (2015). «Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption». *Journal of Cleaner Production*. 93. 84-93.

CHAPITRE VI ETUDE DE L'ELIMINATION DE RB-ETL SUR LES MATERIAUX ACTIVES CHIMIQUEMENT ET THERMIQUEMENT

21. Z. Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche. (2005). «Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays». *Journal of Hazardous Materials*. B119. 117-124.
22. S. Chowdhur, S. Chakraborty, P. Saha. (2011). «Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder». *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 84(2). 520–527.
23. A-H. Chen, S-M. Chen. (2009). «Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans». *Journal of Hazardous Materials*. 172. 1111–1121.
24. B.H. Hameed. (2009). «Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue». *Journal of Hazardous Materials*. 162(2-3). 939-944.
25. G.G. Sonai, S.M.A.G.U. de Souza, D. de Oliveira, A.A.U. de Souza. (2016). «The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye». *Journal of Environmental Management*. 168. 149-156.
26. D-W. Cho, B-H. Jeon, C-M. Chon, F.W. Schwartz, Y. Jeong, H. Song. (2015). «Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 28. 60-66.
27. G. Vijayakumar, R. Tamilarasan, M. Dharmendirakumar. (2012). «Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent Perlite». *Journal of Materials and Environmental Science*. 3(1). 157-170.
28. M.A. Anderson, J.F. Ferguson, J. Gavis. (1976). «Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide». *Journal of Colloid and Interface Science*. 54(3). 391-399.
29. J.M. Chen., O.J. Hao. (1996). «Environmental factors and modeling in microbial chromium (VI) reduction». *Water Environment Research*. 68(7). 1156-1164.
30. I. Marzouk Trifi. (2012). «Étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée». Thèse de doctorat. Université Paris-Est. France.
31. M. Naderi. (2015). «Chapter Fourteen - Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET)». *Progress in Filtration and Separation*. 585–608.
32. R.K. Sheshdeh, M.R.K. Nikou, K. Badii, N.Y. Limaee, G. Golkarnarenji. (2014). «Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions». *Journa of the Taiwan Institute Chemical Engineers*. 45(4). 1792-1802.

Conclusion générale

CONCLUSION

Le charbon, matériau de texture poreuse très développée, reste l'adsorbant le plus approprié pour la dépollution des eaux en raison de sa grande capacité et de sa sélectivité, malgré le coût élevé de sa production et des difficultés rencontrées lors de sa régénération. Récemment, beaucoup d'adsorbants moins onéreux ont été testés dans le cadre de la protection de l'environnement. Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des déchets de l'industrie agroalimentaire ou autres, en particulier, les dérivés lignocellulosiques (bois, noyaux de fruits ...), dans le domaine de la dépollution des eaux.

Étant donné la place de l'Algérie dans la production du vin dans le bassin méditerranéen, une quantité importante de marc de raisin est générée chaque année et constitue une source importante de déchets. De tels sous-produits, sont susceptibles de présenter un intérêt économique appréciable. Il est donc judicieux de valoriser ces déchets en élaborant des charbons activés. Cette solution permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'élaborer des adsorbants à moindre coût.

Cette présente étude avait pour objectif l'élimination d'un polluant organique : le colorant rouge Bemacid (RB-ETL) et d'un polluant minéral : le plomb sous sa forme ionique (Pb II), en utilisant comme matrice solide le Marc de Raisin qui est un déchet issu de l'industrie agroalimentaire. Ce matériau a été utilisé sous sa forme brute à différentes granulométries, et sous sa forme traitée par différents procédés : lavage à l'eau, activation thermique au microonde et au four, activation chimique par le chlorure de zinc et thermique. Tous ces matériaux traités ont été lavés avec des solutions d'acide chlorhydrique et à la soude.

Les adsorbants préparés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et qui a révélé l'efficacité des traitements qu'a subit le matériau brut. La microscopie électronique à balayage a montré une nette différence dans l'évolution de l'état de surface des matériaux préparés.

Nous avons ensuite comparé l'adsorption de rouge Bemacid-ETL sur les différents matériaux bruts et modifiés. Nous avons étudié les cinétiques d'adsorption de rouge Bemacid-ETL sur les neuf matériaux ainsi que les isothermes d'adsorption dans différentes conditions de traitement afin de comprendre l'interaction à l'interface adsorbant-adsorbat.

CONCLUSION

Nous avons montré que l'adsorption est généralement contrôlée par le processus de diffusion intraparticulaire et l'élimination du colorant rouge Bemacid-ETL est favorisée à pH acide. Il a été observé dans les expériences que les échantillons activés thermiquement au microonde et chimiquement avec $ZnCl_2$ présentaient une affinité importante vis-à-vis du colorant rouge Bemacid-ETL par rapport aux autres matériaux. Il est à noter que ces variations sont dues principalement à l'effet microonde, qui agit sur les fonctions de surface et les propriétés texturales des matériaux.

La modélisation cinétique nous a conduit à dire que la cinétique d'adsorption obéit au modèle pseudo-second ordre avec des coefficients de détermination $R^2 > 0,99$ pour les différents matériaux et des capacités d'adsorption théoriques, proches des valeurs des capacités d'adsorption expérimentales.

Les isothermes obtenues sont de type L pour tous les matériaux, exceptés pour le matériau MRZnMB, qui présente une isotherme de type S. La forme L des isothermes de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat à la surface de l'adsorbant, tandis que le type d'isothermes S, résulte de l'adsorption coopérative avec prédominance de l'interaction adsorbat-adsorbat, expliqué par une adsorption verticale des molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

En perspectives, nous pouvons suggérer :

- L'amélioration des traitements par microonde en variant la puissance ;
- Exploitation d'autres procédés d'activation chimique autre que par le chlorure de zinc ;
- Tester des molécules polluantes émergentes ;
- Procéder à la régénération des matériaux par diverses méthodes pour s'inscrire ;
- Réaliser un pilote fonctionnant en mode dynamique aiderait à intégrer ce procédé dans l'industrie.