

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

N° D'ORDRE:
SERIE:

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THÈSE

En vue de l'obtention

DU DOCTORAT EN SCIENCES
EN GENIE DES PROCEDES

Par Mme

KHALFAOUI AMEL Épouse DERBAL

**Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants
Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des
Matériaux Naturels: Application aux
Peaux d'Orange et de Banane**

- Jury -

Mr. M. BENCHEIKH LEHOCINE	Professeur, Université de Constantine	Président
Mr. A.H. MENIAI	Professeur, Université de Constantine	Rapporteur
Mr. A. MEGHIZZI	Professeur, Université de Biskra	Examineur
Mr. A. HASSEINE	Maître de Conférences, Université de Biskra	Examineur
Mr. M. CHIKHI	Maître de Conférences, Université de Constantine	Examineur

...../...../2012



Dédicace

*A mes deux adorables et agréables parents, mon
guide dans ma vie, le symbole de tendresse
ma chère mère et le généreux père*

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari

*Aux deux prunelles de mes yeux, mes anges
Moundir et firas*

A ma petite sœur Batoul

*A mes deux frères et sœurs, ainsi que leurs petites
familles*

A ma belle famille, père, mère, frères et sœurs

*A toute mes amies et mes collègues le long de mes
études*

Je dédie cette modeste thèse



Remerciement

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail.

*Ma gratitude à mon enseignant, promoteur et directeur de Thèse le Professeur **Mr. A.H. MENIAI** de l'université de Constantine, département de Chimie Industrielle, pour son dévouement, sa motivation, son aide et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder et le grand souci dont il a montré pour la réalisation de ce travail.*

Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation du ce travail. Sans ses encouragements je ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation.

Qu'il reçoit l'expression de remerciements les plus sincères ;

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant, le professeur :

Mr. M. BENCHEIKH-LEHOCINE

Pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury;

*Toute ma gratitude et mes remerciements au Professeur **Mr. A. MEGHEZZI** de l'université Mohamed Khider de Biskra pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail;*

*Je remercie également le **Dr. A. HASSEINE** Maître de conférences à l'université Mohamed Khider de Biskra pour avoir accepté de juger ce travail*

*Je remercie vivement mon enseignant **Dr. M. CHIKHI** Maître de conférences à l'université de Constantine pour avoir accepté de juger ce travail*

*Je n'oublie pas de présenter mes remerciements au directeur et l'équipe du laboratoire **LIPE** et à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Sommaire

Titres	Page
Nomenclature.....	i
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux	viii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Revue bibliographique sur la pollution de l'eau	4
1.1. Introduction.....	4
1.2 La pollution de l'eau.....	4
1.2.1 Les sources de la pollution.....	4
1.2.1a Source urbaine.....	4
1.2.1b Source industrielle.....	5
1.2.1c Source agricole	5
1.2.1d Source naturelle	5
1.2.1e Source microbiologique.....	6
1.2.2 Les type de pollution.....	6
1.2.2a polluants organiques.....	6
1.2.2b Polluants inorganiques.....	7
1.3 Les paramètres de pollution des eaux.....	8
1.3.1 Les matières en suspension (MES).....	8
1.3.2 Les sels minéraux.....	8
1.3.3 Les éléments nutritifs.....	8

1.3.4 Les micro-organismes.....	9
1.3.5 Les matières colorantes	9
1.3.5a L'origine de matières colorantes.....	9
1.3.5b La toxicité des colorants.....	9
1.3.5c L'utilisation des colorants	10
1.3.6 Les colorants industriels et leurs caractéristiques.....	10
1.3.7 Les phénols.....	11
1.3.8 Les métaux lourds.....	11
1.3.8a Définition	11
1.3.8b la toxicité des métaux lourds.....	11
1.3.8c Sources d'émission.....	11
1.3.8d Normes de rejets.....	12
1.3.8e Les sources du cuivre et son utilisation.....	12
1.4 Les procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en métaux lourds ou colorants	14
1.4.1 Procédés chimiques.....	14
1.4.1a Précipitation des hydroxydes métalliques.....	14
1.4.1b Les procédés d'oxydation classique.....	14
1.4.1c Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	15
1.4.1d Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques.....	15
1.4.2 Procédés physicochimiques.....	16
1.4.2a La coagulation-floculation.....	16
1.4.2b Les techniques membranaires.....	17
1.4.2c L'échange d'ions.....	18
1.4.2d L'adsorption.....	19

1.4.2e Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques.....	19
1.5 Conclusion.....	20
Chapitre 2 : L'adsorption sur des supports biologiques : la biosorption	21
2.1 Définition de la biosorption.....	21
2.2 Définition et origines des biosorbants.....	22
2.3 Propriétés des biosorbants.....	23
2.3.1 Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique.....	23
2.3.2 Propriétés chimiques des biosorbants.....	24
2.3.2a Composition élémentaire.....	24
2.3.2b chimie de surface.....	25
2.3.2c Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.....	26
2.3.3 Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse.....	31
2.3.3a Fraction soluble.....	31
2.3.3b Gonflement.....	32
2.3.3c Capacité de rétention d'eau.....	32
2.4 Modification des biosorbants.....	33
2.4.1 Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques.....	33
2.4.2 Modification par traitements chimiques.....	35
2.4.2a Adsorbants produits par modification directe de cellulose.....	36
2.4.2b Déchets de plantes chimiquement modifiés.....	37
2.5 Aspects physico-chimiques des interactions entre phase aqueuse et phase solide.....	37
2.5.1 Réactions chimiques pouvant affecter le cuivre en solution.....	37
2.5.1a Hydrolyse des métaux.....	38
2.5.1b Complexation en solution.....	40

2.5.2 Modèles d'immobilisation des cations par une surface.....	40
2.5.2a Modèles de complexation de surfaces.....	40
2.5.2b Modèles de répartition des charges électriques à l'interface solide-liquide.....	41
2.5.3 Mécanismes d'interaction entre un solide et un cation.....	44
2.5.3a Adsorption.....	44
2.5.4 Facteurs modifiants la mobilité des éléments métalliques.....	48
2.5.4a Le pH.....	48
2.5.4b Le potentiel redox.....	48
2.5.4.3. La température.....	48
2.6 L'équilibre adsorption/désorption.....	48
2.6.1 Approche thermodynamique.....	48
2.6.2 Approche expérimentale (isothermes de sorption).....	50
2.6.3 Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté.....	51
2.6.3a Modèles mono-soluté à deux paramètres.....	52
2.6.3b Modèles mono-soluté à trois paramètres.....	55
2.6.3c Modèles mono-soluté à plus de trois paramètres.....	57
2.7 La cinétique adsorption/désorption.....	57
2.7.1 Introduction.....	57
2.7.2 Approche théorique de cinétique globale.....	58
2.7.2a Réaction globale.....	58
2.7.2b Les modèles cinétiques d'adsorption.....	58
2.8 Conclusion.....	60
Chapitre 3 : Matériels et méthodes	61
3.1 Introduction.....	61

3.2 Méthodologie expérimentale.....	61
3.2.1 Principe.....	61
3.2.2 Origine des matériaux.....	61
3.2.2a Origine des écorces d'orange.....	61
3.2.2b Origine des écorces de banane.....	63
3.2.3 Préparation et caractérisation des matériaux.....	64
3.2.3a Le séchage.....	64
3.2.3b Le Broyage.....	64
3.2.3c Lavage.....	64
3.2.3d Tamisage.....	65
3.2.4 Activation des matériaux.....	65
3.2.4a Traitement thermique (Calcination).....	65
3.2.4b Traitement par l'acide sulfurique.....	65
3.2.4c Traitement avec la soude caustique.....	66
3.2.4d Traitement avec le Méthanol (Estérification).....	66
3.2.4e Traitement avec le formaldéhyde (Méthylation).....	67
3.2.4f Traitement avec l'anhydride acétique (Acétylation).....	67
3.2.5 Caractérisation des matériaux.....	67
3.2.5a Méthodes de caractérisation physique.....	67
3.2.5b Méthodes de caractérisation chimique.....	68
3.2.5c Propriétés en milieu aqueux.....	70
3.2.6 Les solutions.....	71
3.2.7 Protocole suivi et détermination des concentrations des polluants.....	71
3.3 Les méthodes d'analyse des polluants.....	71

3.3.1 Principe d'une détermination par spectroscopie d'absorption.....	71
3.3.2 La loi de Beer Lambert	72
3.3.3 La spectrophotométrie d'absorption UV visible	73
3.3.3a L'appareillage.....	73
3.3.3b Principe de fonctionnement	74
3.3.4 L'absorption atomique.....	75
3.3.4a Principe de la méthode.....	75
3.3.4b Appareillage.....	75
3.3.4c Principe de fonctionnement de l'appareil.....	76
3.4 Analyse du Bleu de méthylène, Méthyle orange et le phénol par UV-Visible.....	76
3.5 La désorption du bleu de méthylène.....	77
Chapitre 4: Caractérisations physicochimiques de biosorbants	78
4.1 Introduction.....	78
4.2 Caractéristiques physiques.....	78
4.2.1 L'humidité et la teneur en cendres.....	78
4.2.2 Surface spécifique.....	79
4.2.3 Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais).....	80
4.3 Caractéristiques chimiques.....	82
4.3.1 Composition élémentaire.....	82
4.3.2 Chimie de surface.....	83
4.4 Propriétés en milieu aqueux.....	88
4.4.1 La capacité de rétention de l'eau (CRE).....	88
4.4.2 Le gonflement.....	88
4.4.3 Le pH d'équilibre.....	88

4.4.4 Le pH du point zéro charge (pH_{pzc}).....	89
4.5 Conclusion	91
Chapitre 5 : Résultats et discussions	92
5.1 Introduction.....	92
5.2 Adsorption des ions de cuivre sur les écorces d'oranges.....	92
5.2.1 Adsorption des Cu(II) sur les écorces d'orange bruts (EOB).....	92
5.2.1a L'effet des paramètres physico chimiques	92
5.2.1b Les isothermes d'adsorption.....	98
5.2.1c Validation des modèles cinétiques.....	100
5.2.2 Adsorption de Cu (II) sur les écorces d'orange calciné (EOC).....	104
5.2.2a Effet de paramètres physicochimiques.....	104
5.2.2b Isotherme d'adsorption.....	107
5.2.2c L'étude cinétique de la rétention.....	107
5.3 Adsorption du méthylorange sur les écorces d'orange activés avec l'acide (EOA)...	108
5.3.1 Effet des paramètres physico chimiques.....	109
5.3.2 Les isothermes d'adsorption.....	114
5.3.3 Etude de la cinétique de rétention du méthyle orange.....	115
5.4 Adsorption de bleu de méthylène sur les écorces de Banane.....	117
5.4.1 L'effet des différents paramètres physico-chimiques.....	117
5.4.2 Les isothermes d'adsorption.....	122
5.4.3 Etude de la cinétique de rétention du bleu de méthylène.....	124
5.5 Etude comparative des adsorbants.....	126
5.5.1 Biosorption du bleu de méthylène.....	126
5.5.2 Biosorption du méthyle orange	127



5.6 Etude de la compétition de certains polluants.....	128
5.7 Etude de la désorption du bleu de méthylène.....	129
Conclusion générale	130
Références bibliographiques.....	133

Annexe

Travaux publiés

Nomenclature

<i>Symboles</i>	<i>Désignations</i>	<i>Unité</i>
a	Activité des espèces	(mol.L ⁻¹)
A	Absorbance	
B_T	Constante de TEMKIN	
C_e	Concentration du soluté à l'équilibre	(mg.L ⁻¹)
C_s	Solubilité du soluté	(mg.L ⁻¹)
C_t	Concentration en soluté à chaque temps t	(mg.L ⁻¹)
C_0	Concentration initiale en soluté	(mg.L ⁻¹)
COD et COT	Carbone organique dissous et carbone organique total	(mg.L ⁻¹)
d	Diamètre des grains de support solide	(mm)
D ou D^0	Diffusivité ou coefficient de diffusion effective	(m ² .s ⁻¹)
E_1	Activation des réactions d'adsorption	(kJ/mol)
E_{-1}	Activation des réactions de désorption	(kJ/mol)
f_A	Fraction massique du site A	
f_B	Fraction massique du site B	
I	Intensité de la radiation transmise	(A)
I_0	Intensité de la radiation incidente	(A)
k_{ads}	Constante de vitesse d'adsorption (dépend du modèle)	
$k_{dés}$ (k_{-1})	Constante de vitesse de désorption (dépend du modèle)	
k_{in}	Constante de diffusion intra-particulaire	(mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})
k_1	Constante de vitesse de pseudo premier ordre	(min ⁻¹)

k_2	Constante de vitesse de pseudo second ordre	$(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
K_d	Coefficient de distribution	$(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$
K_E	Constante d'Elovich	$(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$
K_f	Constante de Freundlich	$(\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1})$
K_L	Constante d'équilibre de Langmuir	$(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$
K_{LA}	Constante d'équilibre de Langmuir de site A	
K_{LB}	Constante d'équilibre de Langmuir de site B	
K_{MeL}	Constante de formation de complexe	
K_T	Constante de Temkin	$(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$
K^0	Constante d'équilibre standard	
l	Épaisseur de la cuve	(cm)
m	Masse de solide	(g, mg)
n_f	Constante de Freundlich	
q_e	Quantité de soluté retenue à l'équilibre par le solide	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
q_m	Quantité maximum de soluté retenue à l'équilibre par le solide	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
q_{mDR}	Capacité maximum d'adsorption dans les micropores	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
q_t	Concentration en soluté à chaque temps t sur le solide	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
R_L	Constante indique est ce que l'adsorption est favorable ou non	
EOB, EBB	Écorces d'orange et de banane à l'état brut.	
EOA	Écorce d'orange activée avec l'acide sulfurique	
EO_{NaOH}	Écorce d'orange activée avec la soude caustique	
$EO_{Estér}$	Écorce d'orange activée avec le méthanol	
$EO_{Méthy}$	Écorce d'orange activée avec le formaldéhyde	
$EO_{Acéty}$	Écorce d'orange activée avec l'anhydride acétique	

EBA	Écorce de banane activée avec la soude caustique	
EOC, EBC	Écorce d'orange et de banane calcinées	
T	Température absolue	(K)
t	Temps de contact	(min)
V	Volume de solution	(L)
β	Constante reliée à l'énergie d'adsorption	
ΔQ	Variation d'énergie d'adsorption	(J.mol ⁻¹)
ζ	Potentiel de Polanyi	(J.mol ⁻¹)
λ_{max}	Longueur d'onde maximale	(nm)
θ	Taux de recouvrement de la surface	

Liste des figures

Figures	Titres	Page
Figure 2.1	La structure de la cellulose, le glucose est le monomère de cellulose, la cellobiose est le dimère	28
Figure 2.2	Illustration schématique des xylènes : (A) structure partielle de xylène de bois dur et (B) structure partielle de xylène de bois tendre	29
Figure 2.3	Illustration schématique des unités de bâtiment de lignine.	30
Figure 2.4	structure de la chitine/chitosane	31
Figure 2.5	courbe de distribution de plusieurs espèces Cu^{2+} hydroxylées en fonction du pH	39
Figure 2.6	Modèle triple couche. PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe de Helmotz.	43
Figure 2.7	Les quatre types d'isothermes.	52
Figure 3.1	Les principaux constituants d'orange.	63
Figure 3.2	Les épiluchures d'orange et de banane à l'état brute	64
Figure 3.3	Ecorces d'orange (a) et de la banane (b) après broyage.	65
Figure 3.4	Mécanisme de modification alcaline.	66
Figure 3.5	Essai au bleu de méthylène	68
Figure 3.6	La loi de Beer Lambert	72
Figure 3.7	L'appareille de spectrophotomètre UV-Visible.	74
Figure 3.8	L'appareillage d'un spectrophotomètre UV-visible	74
Figure 3.9	L'appareillage de l'absorption atomique	76
Figure 3.10	Spectrophotomètre UV visible pour le méthyle orange à pH = 5.3	77
Figure 4.1	MEB de peau d'orange (a) brut (b) traité avec NaOH	81

Figure 4.2	MEB de peau de banane (a), d'orange brut (b), et après adsorption du colorant (c) et (d)	81
Figure 4.3	(a) MEB de peau de banane (b) de peau d'orange	82
Figure 4.4	MEB de peau d'orange du Mexique (b) orange brut, (d) orange traité par formaldéhyde	82
Figure 4.5	spectres IR pour les EBB (B), EBA (D) et EBC (F).	85
Figure 4.6	Spectres IR pour les EOB (A), EOA(C) et EOC (E).	86
Figure 4.7	Détermination du pH_{pzc} : EOB(A), EOA(B), EOC(C), EBB(D), EBA(E), EBC(F).	90
Figure 5.1	L'effet du temps de contact sur la rétention des ions du cuivre pour les quatre	93
Figure 5.2	L'effet du pH sur la cinétique de l'adsorption des cations Cu (II) par l'EOB	94
Figure 5.3	L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption des Cu (II) sur l'EOB	95
Figure 5.4	L'effet de la concentration initiale sur l'élimination de Cu (II) par l'EOB	96
Figure 5.5	L'effet de la concentration initiale sur le rendement de la rétention de Cu (II) sur l'EOB	97
Figure 5.6	La variation du rendement d'adsorption en fonction du temps pour chaque support.	98
Figure 5.7	Comparaison de la capacité d'adsorption du Cu (II) entre les différents traitements effectués	98
Figure 5.8	Linéarisation des isothermes d'adsorption de Cu(II) sur l'EOB selon six modèles	99
Figure 5.9	Linéarisation de la cinétique de rétention du cuivre par les quatre supports du premier ordre	101
Figure 5.10	Linéarisation de la cinétique de rétention du cuivre du deuxième ordre	101
Figure 5.11	Représentation graphique du modèle de la diffusion intra particulaire pour la rétention du Cu par les quatre adsorbants.	102
Figure 5.12	Linéarisation de la tranche droite de la cinétique de rétention du cuivre avec le modèle de la diffusion intra particule	103
Figure 5.13	L'effet du temps de contact sur la rétention de Cu (II)	104

Figure 5.14	Effet du rapport r solide/liquide sur la rétention du cuivre par EOC	105
Figure 5.15	Effet de la température sur la rétention du cuivre par l'EOC	106
Figure 5.16	L'effet de concentrations initiales en ions sur la rétention du Cu (II)	106
Figure 5.17	Essai de cinétique premier ordre (a) , de deuxième ordre (b) et diffusion intra particule (c) pour la rétention du Cu (II) par l'EOC.	108
Figure 5.18	L'effet du temps de contact sur la rétention de méthyle orange par les deux adsorbants (EOB, EOA)	109
Figure 5.19	L'effet du pH sur la rétention du méthyle orange sur l'EOA	110
Figure 5.20	Variation du rendement d'adsorption en fonction du pH Sur l'EOA.	110
Figure 5.21	L'effet du rapport solide- liquide sur la rétention du méthyle orange Sur l'EOA.	111
Figure 5.22	Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport solide liquide Sur EOA.	112
Figure 5.23	Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption pour le méthyle orange Sur EOA	113
Figure 5.24	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration Sur EOA.	113
Figure 5.25	Linéarisation des isothermes d'adsorption de MO sur l'EOA selon six modèles	114
Figure IV-26	Représentation graphique d'une cinétique du pseudo premier ordre pou le MO sur EOA	115
Figure 5.27	Représentation graphique d'une cinétique du pseudo deuxième ordre du MO sur EOA	116
Figure 5.28	Linéarisation de la tranche droite de la cinétique de rétention du MO avec le modèle de la diffusion intra particule	116
Figure 5.29	L'effet du temps de contact sur la rétention du bleu de méthylène par EBB et EBA	118
Figure 5.30	L'effet de rapport solide-liquide sur la rétention du bleu de méthylène sur EBB (a) et EBA (b).	119
Figure 5.31	L'effet de pH de bleu de méthylène sur EBA	119
Figure 5.32	L'effet de pH sur le rendement de la rétention de bleu de méthylène sur le support activé	120

Figure 5.33	L'effet de concentration initiale sur l'élimination de bleu de méthylène par EBB (A) et EBA (B).	121
Figure 5.34	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale sur EBB et EBA	121
Figure 5.35	Représentation linéaire des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par EBA et EBB.	123
Figure 5.36	Représentation graphique d'une cinétique du pseudo premier ordre	124
Figure 5.37	Représentation linéaire d'une cinétique du pseudo deuxième ordre	125
Figure 5.38	Linéarisation de la tranche droite de la cinétique de rétention du MO avec le modèle de la diffusion intra particule	125
Figure 5.39	L'effet des adsorbants (EOB, EBB, EBA et 50% EBB +50% EOB) sur la rétention du BM.	126
Figure 5.40	L'effet des adsorbants (EBB, EOB, et 50% EBB +50% EOB) sur la rétention du MO	127
Figure 5.41	La rétention de méthyle orange par EOB, EOA	127
Figure 5.42	Compétition du BM, MO et phénol a adsorbés en utilisant EBB	128
Figure 5.43	Etude de la cinétique de la désorption du bleu de méthylène par les épiluchures de banane	129

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Page
Tab 1.1	Seuil de toxicité de polluants organiques	7
Tab 1.2	Seuil de toxicité des polluants minéraux en France	8
Tab 1.3	Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur	12
Tab 1.4	Avantages et inconvénients des procédés chimiques	16
Tab 1.5	Avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques conventionnels	20
Tab 2.1	Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs	24
Tab 2.2	Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels	25
Tab 2.3	Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants	26
Tab 2.4	Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	27
Tab 2.5	Capacités d'adsorption de sous-produits agricoles disponibles pour l'élimination des ions de cuivre	32
Tab 2.6	Modification des propriétés physiques de la Jute et la fibre de noix de coco.	33
Tab 2.7	Modification de la chimie de surface de la fibre de Jute et de la fibre de noix de coco.	34
Tab 2.8	Constante de première hydrolyse de quelques cations (pK_1)	39
Tab 3.1	Classification des fonctions, selon la méthode de Boehm.	69
Tab 4.1	Humidité et teneur en cendres des différents solides étudiés	79
Tab 4.2	Surfaces spécifiques des différents matériaux	80
Tab 4.3	Les principaux composés élémentaires de la peau de banane et d'orange brute d'après la littérature.	83
Tab 4.4	Fonctions de surfaces des matériaux à différents états	83

Tab 4.5	Attributions des bandes IR existants dans les différents matériaux étudiés.	87
Tab 4.6	Les capacités de rétention des matériaux bruts et activés.	88
Tab 4.7	Les pH d'équilibre pour chaque biosorbants.	88
Tab 4.8	Comparaison entre le pH_{pzc} et le pH d'équilibre	89
Tab 5.1	Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation de différentes isothermes d'adsorption de Cu (II) sur les épiluchures d'orange.	100
Tab 5.2	Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le cuivre	103
Tab 5.3	Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation des isothermes d'adsorption de Cu (II) sur les EOC.	107
Tab 5.4	Les constantes cinétiques du 1 ^{er} et de 2 ^{ème} ordre (EOC)	108
Tab 5.5	Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation des isothermes d'adsorption de méthyle orange sur EOA	115
Tab 5.6	Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le méthyle orange sur EOA.	116
Tab 5.7	Le rendement d'adsorption du bleu de méthylène sur EBA pour différentes valeurs du pH de BM.	120
Tab 5.8	Le rendement d'adsorption du bleu de méthylène sur EBB et EBA pour différentes concentrations de BM	122
Tab 5.9	Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation des isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur les épiluchures de banane	124
Tab 5.10	Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le bleu de méthylène.	125



INTRODUCTION

GENERALE

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution. La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus a conduit à de nombreux travaux de recherches tant au niveau fondamental qu'appliqué.

Les termes 'pollution' et 'contamination' sont utilisés alternativement d'une manière abusive d'où, peut être la nécessité d'apporter une clarification afin d'éviter toute confusion, où le terme 'contamination' doit qualifier un apport d'éléments, issus de l'extérieur du site, engendrant une élévation de leur teneur initiale, sans indication sur leurs conséquences sur le comportement des organismes vivants présents sur ou à proximité du site. Le terme 'pollution', par contre, doit être réservé à une contamination qui engendre une perturbation du milieu, ou de l'usage normal qui en est fait habituellement.

Depuis quelques années, les dangers potentiels des pollutions pour l'équilibre écologique et la santé publique sont considérés avec une inquiétude croissante par les pouvoirs publics. Avec l'adoption du Code de l'Environnement, le 14 septembre 2000, la problématique « eau polluée » est devenue une préoccupation essentielle.

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

Le rejet brutal et massif de résidus toxiques dans le milieu naturel a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes, mais aussi pour l'homme lui-même, le producteur de ces déchets, et instigateur de ce grand déséquilibre. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de

dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, particulièrement les écorces de certains fruits comme les oranges et les bananes, afin d'éliminer certains polluants organiques et inorganiques, par adsorption, et aussi améliorer leur capacité de rétention par activations thermiques et chimiques.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur l'eau dans la nature en décrivant ses différentes ressources naturelles, ainsi que les différentes et principales sources de sa pollution, leurs origines, les effets des polluants sur ses propriétés physico-chimiques, etc.

Le deuxième chapitre décrit et définit en détails le procédé de la biosorption ainsi que l'origine et les propriétés physico-chimiques des biosorbants utilisés dans la technique d'adsorption et les différentes modifications apportées aux matériaux (biosorbants) afin d'améliorer leurs capacités de rétention pour différents types de polluants. Ceci est suivi par une discussion de l'aspect physico-chimique des interactions entre phases aqueuse et solide, du mécanisme et de l'équilibre d'adsorption/désorption, des différentes isothermes et cinétiques décrivant ce processus, etc.

Le troisième chapitre décrit les matériaux utilisés, leurs origines et la méthodologie expérimentale suivie pour leur préparation, ainsi que la présentation des différents traitements appliqués et les techniques de caractérisations physiques et chimiques afin d'identifier la nature et la surface du biosorbants. Ce chapitre présente aussi les méthodes d'analyse des échantillons pollués utilisées.

Le quatrième chapitre consiste en une caractérisation physicochimique des biosorbants utilisés.

Le cinquième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion;

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.



CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR

LA POLLUTION DE L'EAU

CHAPITRE 1

Revue bibliographique sur la pollution de l'eau

1.1 Introduction

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale [1]. Par conséquent il est peut être utile de discuter, ne serait ce brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment.

1.2 La 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 physico-chimique 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.

1.2.1 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.

1.2.1a 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 [2].

1.2.1b 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. [3].

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agro-alimentaires, 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 [4].

1.2.1c Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épanchés dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [4]. 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.

1.2.1d 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 [4].

1.2.1e 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 [5].

1.2.2 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) libère dans ces dernières 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) [6].

1.2.2a 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 micro-organismes 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 micro-organismes 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 [6]. Le seuil de toxicité de polluants organiques est présenté sur le tableau (1.1) suivant:

Tableau 1.1: Seuil de toxicité de polluants organiques [6]

polluants	Procédé aérobie	Nitrification	Procédé anaérobie
	<i>(valeur limite en mg/l)</i>		
Hydrocarbures	50	50	50
Phénol	50(1000) **	10	(*)
Dinitrophénol	5	(*)	5
Pentachlorophénol	5	(*)	5
Chloroforme	20	20	10
Chlorure de méthylène	50	(*)	(*)
Chlorure	15000	(*)	(*)
Nitrites	40	(*)	(*)
Sulfites	20	(*)	(*)
Ammoniac	1600	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants

(**) : Après acclimation des bactéries.

1.2.2b 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 [7].

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 (1.2) suivant présente le seuil de toxicité des polluants minéraux en France [6].

Tableau 1.2: Seuil de toxicité des polluants minéraux en France [6]

Polluants	Procédé aérobie	nitrification	Procédé anaérobie
	(valeur limite en mg/l)		
<i>Cuivre</i>	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(50) **	(*)	100
Cyanures	1(50) **	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants

(**) : Après acclimation des bactéries.

1.3 Paramètres de pollution des eaux

1.3.1 Les 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 [6].

1.3.2 Les 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 [6].

1.3.3 Les 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 [7].

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 [8].

1.3.4 Les micro-organismes

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 [8].

1.3.5 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 [9].

En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

1.3.5a L'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 [6].

1.3.5b La 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 cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. Selon 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 [10].

1.3.5c L'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 [10].

1.3.6 Les colorants industriels et leurs caractéristiques

1.3.6a Constitution chimique des colorants

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

- 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

- 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 [10].

1.3.7 Les 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 [12].

1.3.8 Les métaux lourds

1.3.8a 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 [4].

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 [13].

1.3.8b 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 [14].

1.3.8c Sources d'émission

- Les 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.

- Les 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 [4].

1.3.8d 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 établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution [15]. Le tableau (1. 3) ci-dessous indique les normes de rejets de quelques métaux lourds en Algérie.

Tableau 1.3: Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur [15]

Polluant	Valeur limite (mg/L)	Polluant	Valeurs limite (mg/L)
Phosphate	30	Zinc	0.5
Cyanures	2	Cuivre	0.5
Aluminium	0.1	Chrome (+3)	0.5
Cadmium	3	Chrome (+6)	3
Fer	0.2	Hydrocarbures	20
Manganèse	3	Huiles et graisses	3
Mercure	1	Fluor et composés	0.3
Nickel	0.01	Composés organiques chlorés	2
Plomb	0.5		

1.3.8e Les sources du cuivre et son utilisation

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante. Dans l'environnement, il est généralement présent autour des sites sidérurgiques ou métallurgiques. Les sites d'électrolyse sont aussi des grands consommateurs de cuivre [4].

Le cuivre est présent dans la nature sous forme de métal et sous forme de minéraux, surtout de cuprite (Cu_2O) et de malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$). Les principaux minerais de cuivre sont les sulfures, les oxydes et les carbonates.

Il est très utilisé dans les industries car c'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité et il entre dans la composition de nombreux alliages (laiton, bronze, maillechort) [16].

Le cuivre est relativement abondant dans la croûte terrestre (26^{ème} élément par ordre d'importance). Toutefois, il est inégalement réparti à la surface du globe. Le cuivre existe à l'état natif (pur) ou combiné à d'autres éléments dans des minéraux (comme dans la chalcopryrite (CuFeS_2), la covelline (CuS), la chalcosite (Cu_2S), la cuprite (Cu_2O), etc.). Par ailleurs, de très faibles quantités de cuivre entrent dans la composition de certaines météorites et du soleil [17].

La source du cuivre la plus importante est constituée par les minerais soufrés primaires qui sont des sulfures et qui conduisent à plus de 80% de la production mondiale du cuivre. Les plus courants de ces minerais sont : chalcopryrite CuFeS_2 , la chalcosine Cu_2S et dans une moindre mesure la bornite Cu_5Fe_4 .

Lorsque ces minerais primaires ont pu réagir avec l'air et l'eau, ils se sont transformés en oxydes, en hydroxydes ou carbonates qui constituent des minerais secondaires tels que principalement la malachite $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$, l'azurite $2\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ et la cuprite Cu_2O .

Le cuivre natif qui a joué historiquement un rôle important, a aujourd'hui presque complètement disparu. Une autre source de cuivre, les nodules polymétalliques sous-marins contenant également: Mn, Co, Ni n'a pas encore commencé à être exploitée.

Enfin, le cuivre de récupération, qu'il s'agisse de déchets de fabrication immédiatement réutilisables ou provenant de produits finis, représente une source extrêmement importante.

En effet, à cause de son excellente stabilité chimique, notamment vis-à-vis de l'oxydation de 85% du cuivre utilisé peut être aisément récupéré et environ 1/3 du cuivre consommé provient du cuivre recyclé. Le recyclage s'effectue soit au niveau du raffinage, soit lors de la fabrication de demi-produits tels que laminés, tubes en cuivre et barres en laiton [16].

Le cuivre est principalement utilisé pour fabriquer des câbles, des fils et des appareillages électriques, car il possède la meilleure conductivité électrique de tous les

métaux industriels. On l'utilise également pour les toitures, les canalisations d'eau et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion.

Par ailleurs, comme c'est un excellent conducteur de chaleur, le cuivre sert à fabriquer des ustensiles de cuisine, des chaudières et des échangeurs de chaleur.

Le cuivre entre aussi dans la composition d'engrais et certains pesticides, sous la forme de sulfate de cuivre (de formule CuSO_4).

De nombreux alliages à base de cuivre (principalement le bronze) sont utilisés pour la fabrication de pièces de monnaie, de médailles, de statues et de cloches, en raison de leur dureté et de leur résistance et leur dureté à la corrosion.

Le cuivre a également des propriétés bactéricides reconnues: il détruit les micro-organismes et les bactéries.

1.4 Les procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en métaux lourds ou colorants

1.4.1 Procédés chimiques

1.4.1a Précipitation des hydroxydes métalliques

Cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques. Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par élévation du pH mais, selon les procédés utilisés, la précipitation a lieu sous forme d'hydroxydes $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de carbonates (NaHCO_3) ou plus rarement, sous forme de sulfures.

Par ailleurs, la précipitation ne suffit pas toujours à elle seule pour réduire la concentration des ces polluants jusqu'aux seuils de rejets admissibles par les normes de qualité de l'eau [18]. De plus, le rendement de la précipitation est étroitement lié à la composition de l'effluent. En effet, l'efficacité de la précipitation, selon Chen et Lin [19], diminue fortement en présence de certains composés, tel que l'EDTA, les phosphates ou les cyanures.

1.4.1b Les procédés d'oxydation classique

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur. Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et

les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles et moins toxiques. Enfin, les procédés d'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène sont utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [20].

1.4.1c Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques [21]. Leur développement est en plein essor depuis environ trois décennies. Elles consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène. Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles (OH[·]) dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone et du processus Photo-Fenton, qui a largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photocatalyse hétérogène a aussi émergé depuis quelques années [22].

1.4.1d Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques

Le tableau (1. 4) résume les avantages et les inconvénients des traitements chimiques, dont le principal atout réside dans le faible coût de réalisation et d'entretien de la plupart des dispositifs. Cependant, l'approvisionnement régulier de certaines de ces installations en produits chimiques, tel que l'ozone ou leur production sur place peuvent rendre certaines d'entre elles difficilement accessibles.

Du point de vue du coût, de la mise en œuvre, ainsi que des rendements obtenus, la chloration paraît particulièrement attractive. Mais la mise au point de nombreuses autres méthodes d'oxydation offre l'avantage de recueillir des effluents traités qui sont moins dangereux pour l'environnement et la santé humaine, tout en faisant preuve d'une efficacité comparable, voire supérieure. Globalement, dans le cadre du traitement d'effluents chargés en ions métalliques, les méthodes d'oxydation nécessitent le recours à des procédés additionnels, tant pour l'élimination des sous-produits que pour le traitement des boues.

Tableau 1. 4: Avantages et inconvénients des procédés chimiques

Procédé	Avantages	Inconvénients
précipitation	Mise en œuvre relativement faible	Production de boue importante
Hypochlorite de sodium	Elimination rapide des colorant ; coût très abordable ; manipulation simple	Production de sous-produits cancérigènes
Ozone	Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Courte durée de vie ; produit relativement cher
Peroxyde d'hydrogène	Coût très abordable	Stabilité à l'eau pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur
Réactif de Fenton	Efficace pour l'élimination des colorants résistant à la biodégradation	Forte production de boue
Electrochimie	Elimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants	Coût énergétique élevé
photochimie	Elimination des colorants, sans production de boue	Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits

1.4.2 Procédés physicochimiques

1.4.2a La coagulation-floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires. Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floes.

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation. De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau usée est soumise à certaines conditions de brassage. Ensuite un floculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floes lors du traitement de filtration [23].

Cependant, cette technique seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques ou des colorants [18]. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement d'eaux par coagulation-floculation-précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût de traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

1.4.2b Les techniques membranaires

La perm-sélectivité des membranes a été découverte dès le XVIIIe siècle (Abbé Jean-Antoine Nollet, 1735). Cependant le développement industriel des techniques à membranes ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts. On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide, par diffusion afin d'en séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant.

Ce sont les techniques de dialyse qui ont permis d'effectuer les premières séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant. Cette approche a donné lieu au développement de :

- l'hémodialyse qui désigne l'élimination des substances toxiques du sang à l'aide d'une membrane ;
- l'électrodialyse qui consiste en une séparation à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres.

Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, microfiltration / ultrafiltration, nanofiltration) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse. Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différents) associés, possédant une structure asymétrique: une couche fine (d'épaisseur environ 50 μm) supportée par une couche plus épaisse (>100 μm).

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en oeuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- le fluide à traiter ;
- le fluide traité (une solution à dépolluer, une eau à dessaler...) ;
- la membrane.

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre spontanément vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système [24].

1.4.2c L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations des ions métalliques à l'entrée sont relativement faibles (< 500 mg/L), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de 0.05 à 0.1 mg/L. En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates.

Le procédé d'échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [25, 26]. Il a été montré que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains adsorbants ligno-cellulosiques chimiquement modifiés, comme par exemple les écorces de riz modifiées par l'acide chlorhydrique [27] ou par l'acide tartrique [28].

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. En cas d'épuration d'effluent chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement. Par ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes [29]. Ainsi, ces techniques sont parfois regroupées et désignées sous le vocable de « procédé de sorption ».

1.4.2d L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages: elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine de faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différents et le prix relativement élevé des matériaux. Les biosorbants sont pressentis pour jouer le rôle de substitut ou complément aux charbons actifs commerciaux.

1.4.2e Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques

Le tableau (1.5) suivant résume les différentes méthodes physicochimiques de traitement contenant des ions métalliques et des colorants en milieu aqueux, ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

Hormis la précipitation, les procédés physicochimiques sont d'une bonne efficacité, au vu des taux d'élimination des polluants rapportés. Cependant, qu'il s'agisse des techniques membranaires, de l'échange d'ions ou de l'adsorption sur charbons actifs, tous nécessitent un investissement de base important, en plus des coûts d'exploitation et d'entretien.

En raison des contraintes liées à l'exploitation et la maintenance des installations de traitement des eaux, ces techniques d'épuration ont expérimentées. L'un des aspects de la stratégie élaborée consiste à produire localement du charbon actif à partir de déchets agricoles ligno- cellulosiques, pour le traitement d'effluents industries chargés en métaux

lourds et /ou en colorants. En revanche, la disponibilité des biosorbants tels que les coquilles de noix du Brésil [30], l'enveloppe de café [31], les épluchures du grenadier [32], sont utilisées pour le traitement des effluents riches en colorants et en ions métalliques.

Tableau 1. 5: Avantages et inconvénients des procédés physico-chimiques conventionnels

Procédé	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable ; mise en œuvre relativement simple	Production de boue importante ; faible sélectivité vis-à-vis des polluants
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevé ; production de boue concentrée
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Nécessité de régénérer la résine; coût des solvants de régénération élevé
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et de colorants	Coût relativement élevé ; nécessité de régénérer l'adsorbant

1.5 Conclusion

En effet, en considérant seulement l'eau, elle est la substance minérale la plus répandue à la surface de la terre et elle constitue l'hydrosphère. Elle est synonyme de vie et en est le vecteur privilégié. Donc il faut admettre combien il est important de ne pas la gaspiller ou la polluer. Par conséquent, il faut la traiter quel que soit son usage, domestique ou industriel et éviter ainsi des rejets pollués dans le milieu naturel. Tous ces paramètres ont poussé au développement d'un axe de recherche bien précis qu'est le « traitement des eaux ». Ainsi, le chapitre suivant traite du potentiel d'utilisation de divers supports biologiques pour le traitement d'eaux polluées, notamment par les cations métalliques et les colorants.



CHAPITRE 2

L'ADSORPTION SUR DES

SUPPORTS BIOLOGIQUES : LA BIOSRPTION

CHAPITRE 2

L'adsorption sur supports biologiques: la biosorption

2.1 Définition de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [33].

L'adsorption est un procédé bien connu pour l'équilibre de séparation et est une méthode efficace pour des applications dans la décontamination de l'eau. Elle s'est avérée mieux que d'autres techniques pour sa flexibilité, simplicité de conception et facilité de mise en œuvre [34, 35].

Par conséquent, bien que plusieurs techniques de traitement des eaux existent comme la précipitation chimique, la filtration sur membrane, l'électrolyse, etc. [36], le procédé d'adsorption est devenu assez attractif dans la dépollution des effluents chargés en polluants inorganiques ou organiques, du fait de la valorisation de matériaux naturels, assez abondants et pratiquement sans coût, s'en passant même l'adsorbant le plus connu qu'est le charbon actif mais dont le coût est relativement élevé [37]. A titre d'exemple, beaucoup de travaux sont rapportés dans la littérature, concernant l'utilisation des adsorbants issus de sous-produits agricoles tels que les déchets du café [38], paille de soja [39], déchet de thé [40], la sciure [41], cendres volantes [42], épis de maïs [43], pour la sorption de différents polluants de l'eau usée.

2.2 Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds [44]; [45]; la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants [46]; pour la fixation des ions métalliques les épiluchures de grenadier [32]; déchet de thé [47], cendre d'enveloppe de riz [48]; pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane [49], la sciure de bois [50], des écorces d'ail [51], marc de café [52], de papaye [53], des fibres marines [54]. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux.

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc. [55].

En général, des biosorbants lignocellulosiques crus ont été modifiés par de diverses méthodes pour augmenter leurs capacités de sorption parce que la liaison d'un ion métallique aux biosorbants lignocellulosiques, peut souvent avoir lieu par le biais de groupements fonctionnels chimiques comme les groupements carboxylique, aminé, ou des composés phénoliques.

Afin de contribuer au développement de nouveaux adsorbants ou à l'amélioration de ceux existants, la grande majorité des travaux de recherche considère les déchets agricoles qui présentent toujours un coût insignifiant [56, 57].

En effet les sous-produits agricoles se composent généralement de lignine et de cellulose en tant que constituants principaux et peuvent également inclure d'autres groupes fonctionnels polaires de lignine, les groupes d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, carboxyliques, phénoliques et d'éther. Ces groupes ont la capacité dans une certaine mesure de lier les métaux lourds par donation d'une paire d'électrons pour former des complexes avec les ions métalliques en solution [58, 33].

2.3 Propriétés des biosorbants

2.3.1 Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et cm^3/g , respectivement. Le tableau (2.1) regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, en prenant comme base de comparaison, les valeurs de surface spécifique (S_{BET}) de 1100 et de $1006\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ obtenues par Kang [59] et Swiatkowski [60], respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre.

Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse. En effet, des chercheurs ont obtenu des capacités d'adsorption (q_m) pour la carapace de crabe vis-à-vis du plomb, du cadmium, du cuivre et du chrome respectivement 16, 59, 12, et 26 fois supérieure à celles d'un charbon actif en grain, évaluées dans les mêmes conditions opératoires, et dont la surface spécifique ($1032\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est 76 fois plus élevée que celle de la carapace de crabe ($13.5\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) [61]. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller [62], qui ont utilisé les résultats de l'adsorption de l'azote (N_2) à 77K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes

permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption de l'azote à 77K.

Tableau 2.1 : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs

Matériau	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_t pore (cm^3/g)	ρ (kg/m^3)	Référence
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	-	[62]
fibre de noix de coco	1.186×10^{25}	3.9	0.62	[63]
Peau des tiges du tournesol	1.6–3.9	-	-	[64]
Ecorce de pin	22–26	-	-	[65]
écorce de cyprès	11–18	-	-	[65]
Déchet de maïs	37–43	0.31–0.65	-	[64]
Noyau d'olive	0,187	-	1.25	[66]
Enveloppe de blé	0.67	-	0.036	[67]
Enveloppe de riz	0.83	-	0.038	[67]
écorce de bois dur	25–32	-	-	[65]
Coquilles de graine	614.01	0.4722	-	[68]

2.3.2 Propriétés chimiques des biosorbants

2.3.2a Composition élémentaire

Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le tableau (2.2). Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Comme rapporté dans la littérature [59], l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grains au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi la forte teneur en oxygène des biosorbant suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

Tableau 2.2 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels

Matériau	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Référence
Déchet de maïs	46.1±0.04	6.1±0.04	-	1.2±0.02	[64]
Fibre de noix coco	45.94	5.79	42.84	0.30	[65]
Ecorce de bois dur	55.7	1.7	19.5	0.2	[65]
Vigne (sauvage)	49.01	6.17	42.77	1.93	[70]
Bagasse de canne de sucre	47.00	5.98	46.8	0.21	[71]
Coquilles de graine	36.623	5.785	49.501	1.625	[68]
Charbon actif	97.05	-	1.48	-	[59]
Charbon actif commercial	88.17	0.80	3.34	0.63	[72]
Écorce de manioc	43.7	5.5	48.8	1.9	[73]
Système vasculaire de manioc	50.6	5.9	42.8	0.7	
Moelle de manioc	51.3	5.9	42.0	0.8	

2.3.2b Chimie de surface

Le tableau (2.3), montre que les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons des biosorbants considérés présentent toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP), dont la chimie de surface a été caractérisée respectivement par [59, 60], en considérant les groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence des complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, donne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromène induit un caractère basique [74]. Selon leurs natures et leurs concentrations, ces fonctions de surface peuvent influencer sur la capacité d'adsorption ainsi que sur le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de la charge nulle (pH_{pcz}), la valeur du pH pour laquelle la charge surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente [74].

Tableau 2.3 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol. g^{-1})

Matériaux	Carboxyle	Lactone	Phénol	Carbonyle	Acidité totale	Alcalinité totale	pH
Enveloppe de blé [67]	0.146	0.020	0.842	-	1.008	0.00	6.1
Enveloppe de riz [67]	0.166	0.076	1.212	-	1.454	0.00	6.0
Pulpe de betterave [74]	0.246	0.220	0.109	-	0.575	-	5.5
Coquille de lentille [67]	0.434	0.051	0.586	-	1.071	0.00	5.0
Charbon actif grain [59]	0.08	0.37	0.17	-	0.62	1.06	7.8
Charbon actif poudre [60]	0.225	0.063	-	0.134	0.422	0.395	7.2
Déchets de céréale calciné [75]	0.00	1.42	1.58	-	-	-	-

La méthode de Boehm, qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique. Parallèlement, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui est une méthode qualitative, utilisée par plusieurs auteurs [76, 77], permet l'identification des groupements fonctionnels de surface. A l'inverse de la méthode de Boehm, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les liaisons chimiques existant entre les différents éléments constitutifs des matériaux.

2.3.2c Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Les données présentées dans le tableau (2.4), regroupent majoritairement les résultats issus des travaux de quelques auteurs [78, 73], menés sur un total de douze biosorbants. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables [79, 80], la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes [79]. L'intérêt

de ces composés vient du fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique que pour les propriétés d'adsorption des biosorbants.

Le terme *biomasse* (de grecque, bio, la vie + maza ou la masse) se rapporte à plusieurs matériaux comme le bois, les récoltes boisées de recyclage, les déchets agricoles, le recyclage d'espèce herbacée, les résidus industriels, les déchets de papier, les déchets solides municipaux, la sciure de bois, les bio solides, les herbes, les déchets issus des transformations des produits alimentaires, les plantes aquatiques, les déchets des animaux, d'algues, etc. [73]. Les plus grandes catégories d'hydrate de carbone qui sont prépondérants dans la composition de ces biomasses sont la cellulose et les hémicelluloses (holocellulose).

Tableau 2.4 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

Biosorbants	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Références
Ecorce de manioc	23.3	47.7	1.9	[73]
Système vasculaire de manioc	51.6	18.6	5.3	[73]
moelle de manioc	51.4	27.5	5.3	[73]
Coque de coton	48.7	18.5	22.3	[78]
Epi de maïs	38.4	40.7	9.1	[78]
Enveloppe de riz	13.0	7.2	43.0	[78]
Coque de soja	67.6	13.7	4.9	[78]
Pulpe de betterave	22-24	-	2.0	[74]
Ecorce de pin	29.2	1.1	54.8	[79]
Fibre de noix de coco	64	-	22	[79]
Tronc de papaye	34.1	-	37.33	[80]
Bagasse de canne a sucre	50.69	27.01	13.21	[80]

Les teneurs en cellulose et hémicelluloses peuvent être déterminées par hydrolyse d'acide, par mesure de la perte de masse de l'échantillon, ou par analyse de la solution acide et quantification des sucres monomériques dissous, constitutifs des hydrates de carbone, par chromatographie en phase liquide. Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine est non hydrolysable par les acides forts, même concentrés. La méthode de Van Soest [81] est la plus utilisée pour analyser quantitativement la fraction pariétale de ces matériaux, cette méthode repose sur une série d'hydrolyses sélective et

permet de la distinguer, par analyse gravimétrique, les résidus d'hydrolyse des quatre fractions de plus en plus résistantes : les solubles, les hémicelluloses, la cellulose et la lignine. Mis au point pour l'analyse de la valeur nutritionnelle de fourrages destinés à l'alimentation animale, ce protocole peut être mis en œuvre sur compostes, déchets ou d'autres catégories [82].

- Cellulose

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (voir figure 2.1). Elle est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) [83].

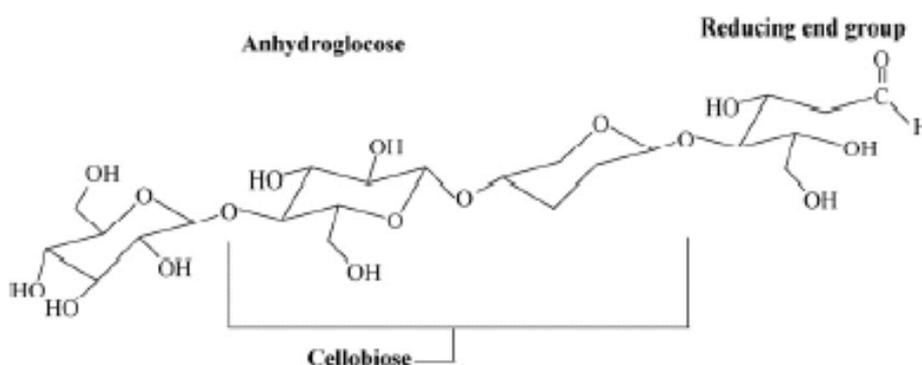


Figure 2.1 : La structure de la cellulose, le glucose est le monomère de cellulose, la cellobiose est le dimère [33].

- Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire.

Différemment à la cellulose, les hémicelluloses se composent de différentes unités de monosaccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau. Les hémicelluloses sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, et agir comme le ciment liant les micelles et la fibre de cellulose [84]. Parmi le sucre le plus important des hémicelluloses, la xylose (voir figure 2.2).

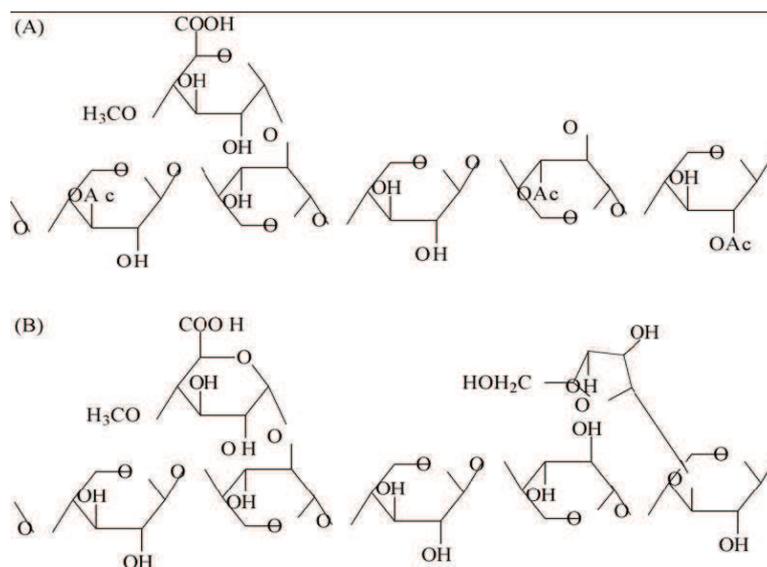


Figure 2.2 : Illustration schématique des xylènes : (A) structure partielle de xylène de bois dur et (B) structure partielle de xylène de bois tendre [33]

- Lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la figure (2.3). Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de qualité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale. Grâce à ces groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants.

La lignine a une forte résistance aux réactions chimiques, une superficie élevée (180m²/g) [85]. Le poids moléculaire de la lignine polymère change de 2000 en 15.000 g/mol [86]. Ces propriétés de lignine indiquent son grand potentiel comme matériau d'adsorption pour retenir les métaux lourds des eaux résiduaires. Sa structure comporte une variété de groupements fonctionnels, comme l'hydroxyle, le méthoxyl et le carbonyle, qui lui confèrent une polarité élevée [57, 87, 33].

La lignine est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée comme biosorbant. C'est le cas, entre autre, de la lignine extraite de la bagasse, [88] dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du cadmium est de 0,519 et 0.338 mmol/g respectivement. Pour leur part, d'autres chercheurs [89] ont obtenu des capacités

d'adsorption respective de 1.37 et de 1.22 mmol/g vis-à-vis du cuivre et du cadmium pour une lignine préparée à partir d'un extrait de pulpe d'eucalyptus.

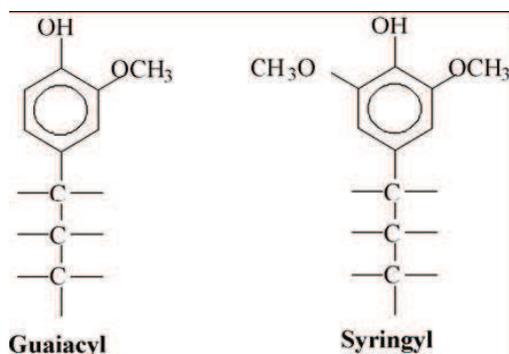


Figure 2.3 : Illustration schématique des unités formant la lignine [33]

- Les tanins

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcools du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les parties d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits) et comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants. L'efficacité des sous-produits dérivés de l'industrie du bois pour l'adsorption est déterminée par leur contenu en tanin et en lignine [36]. En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous-produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds [90]. Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Il arrive toutefois qu'un prétraitement chimique soit nécessaire pour les matériaux riches en tanin, en vue de prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques.

- La chitine/chitosane:

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la figure (2.4), est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [90]. Elle est le constituant du squelette des arthropodes (crustacés, insectes, etc.) et se trouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons.

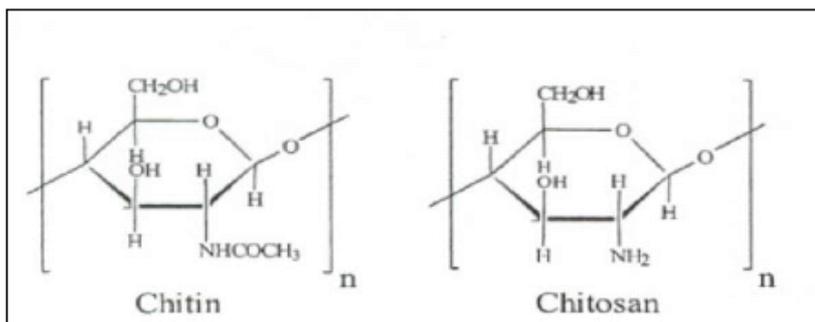


Figure 2.4 : Structure de la chitine/chitosane [90].

Par exemple la carapace de crabe a été utilisée comme adsorbant par [91] et a montré une capacité maximale d'adsorption de 243.9 mg/g vis-à-vis du cuivre. Cependant le dérivé dé-acétylé de la chitine, le chitosane, est le plus utilisé comme adsorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption [90]. Il importe aussi de souligner que ce matériau présente un potentiel d'adsorption remarquable vis-à-vis d'une grande variété de colorants avec des capacités d'adsorption souvent supérieures à celles des charbons actifs commerciaux [92].

- Les pectines

Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaîne secondaires. Les monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique. Le rôle des pectines est mis en évidence de façon plus spécifique par [74], lors de l'étude de la fixation des cations métalliques sur les pulpes de betteraves. Ainsi, en raison de la présence de fonctions carboxyliques, l'acide galacturonique confère de bonnes propriétés adsorbantes aux substances pectiques vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse.

La similitude de la pectine et de l'alginate a fait que certaines écorces de fruits sont des biosorbants prometteurs. Cependant leur potentiel de biosorption a été seulement étudié jusqu'à un degré limité malgré leur disponibilité abondante au coût minimal.

2.3.3 Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse

2.3.3a Fraction soluble

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement de l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation en traitement des eaux. Quoiqu'elle puisse comporter une partie minérale, la fraction soluble des biosorbants

est en générale majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT) [93], ou par la teneur en carbone organique dissous.

2.3.3b Gonflement

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec le solvant. Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu [74]. Il est exprimé par le rapport un volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement des biosorbants est de nature à entraver leur utilisation en lit fixe.

2.3.3c Capacité de rétention d'eau

L'évaluation de la capacité de rétention d'eau (CRE) d'un biosorbant correspond à la mesure de son affinité pour l'eau. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres intrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants. Le tableau (2.5) présente la capacité d'adsorption de quelques sous-produits agricoles.

Tableau 2.5 : Capacités d'adsorption de sous-produits agricoles disponibles pour l'élimination des ions de cuivre

Biosorbants	q (mg/g)	Réf.	Biosorbants	q (mg/g)	Réf.
Cendres volantes	1.39	[32]	Feuilles de tournesol	89.37	[97]
Scories activé	30.0	[32]	Ecorce de café	7.5	[31]
Boue rouge	19.72	[32]	Bois de papaye	19.9	[10]
Coque de soja	38.7	[94]	Ecorce de tabac	14.3	[84]
Coque de graine de coton	19.1	[94]	Bagasse de canne a sucre	0.3	[81]
Tourbe de mousse de Sphaigne	16.4	[94]	Coquille de noix de coco	2.6	[81]
Moelle de banane	13.5	[94]	Fibre de tabac	10.5	[81]
Déchet de pomme	10.8	[94]	Coque d'arachide	8.0	[98]
Sciure	1.74	[94]	Peau d'orange	3.7	[99]
Fougère d'arbre	11.7	[94]	Peau d'orange modifiée	70.67	[95]
Son de riz	33.58	[95]	Peau de banane	4.8	[99]
Peau d'orange	50.94	[95]	Solide de moulin d'olive	5	[100]

2.4 Modification des biosorbants

En raison de la libération de substances et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs travaux ont examiné les possibilités de modification de leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques.

2.4.1 Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques

La modification des biosorbants par pyrolyse comporte les mêmes étapes que les méthodes de fabrication des charbons actifs commerciaux. Elle permet l'obtention d'un produit final de qualité égale ou supérieure à ces derniers, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface. A titre d'exemple, la référence [74] a mis en évidence les modifications intervenues au niveau de la structure poreuse et de la chimie de surface de la fibre de jute et de la fibre de noix de coco, suite à leur transformation en charbons actifs. En particulier, au terme de la carbonisation, la surface spécifique des matériaux bruts a connu un développement spectaculaire, comme illustré dans le tableau (2.6).

Tableau 2.6 : *Modification des propriétés physiques des fibres de jute et de noix de coco [43].*

Echantillon	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mésopore}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micropore}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mésopore}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{mésopore}}$ (Å)
FJ brute	1.73	0.00	0.00	0.00	-
FNC brute	1.33	0.00	0.00	0.00	-
FJ carbonisée	657	0.07	0.289	0.00	4.90
FNC carbonisée	534	0.013	0.238	0.00	5.58
FJ (activation physique)	912	0.269	0.388	1.49	5.63
FNC (activation physique)	1088	0.132	0.473	1.69	5.89
FJ (activation chimique)	959	0.345	0.381	1.64	5.83
FNC (activation chimique)	1303	0.089	0.536	0.74	6.04

FJ : Fibre de Jute ; FNC : Fibre de noix de coco

En effet, la surface spécifique est passée de 1.73 à 657 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et de 1.33 à 534 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, soit une augmentation de 379% et de 400% pour les fibres de jute et de noix de coco,

respectivement. La surface spécifique des matériaux a par ailleurs augmenté de façon considérable, suite à l'activation. Ainsi, l'accroissement de la surface obtenu pour les deux précurseurs est respectivement 527 et au moins 800 fois plus élevée que celui des fibres de jute et noix de coco à l'état brut.

Concernant la surface des fibres brutes, elle a été modifiée de façon significative, particulièrement au terme de l'activation chimique, puisque la concentration totale des groupements fonctionnels basiques est passée de 2.9 et de 3.2 $\text{m\acute{e}q.g}^{-1}$, pour les fibres de jute et de noix de coco brutes à 6.4 et 5.5 $\text{m\acute{e}q.g}^{-1}$ pour les matériaux issus de l'activation chimique, respectivement, comme l'indique le tableau (2.7).

Les capacités d'adsorption des matériaux activés vis-à-vis du phénol et du cuivre sont au moins six fois meilleures que celles des matériaux bruts, et sont fortement liées à la création ou au renforcement des fonctions de surface. Globalement, ces résultats confirment d'une part, le meilleur rendement obtenu en utilisant la méthode d'activation chimique et l'obtention d'autre part, d'un produit final de qualité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en termes de capacité d'adsorption.

Tableau 2.7 : *Modification de la chimie de surface de la fibre de jute et de la fibre de noix de coco [74].*

	Fibre brute		Fibre carbonisée		Activation physique		Activation chimique	
	FJ	FNC	FJ	FNC	FJ	FNC	FJ	FNC
GI	0.25	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.80	0.40
GII	0.10	0.40	0.30	0.30	0.30	0.40	0.60	0.90
GIII	0.20	0.40	0.40	0.50	0.40	0.60	2.20	1.18
GIV	2.35	2.20	0.40	1.10	1.30	0.90	2.80	2.40
Total	2.90	3.20	1.10	1.90	2.00	1.90	6.40	5.50
pH_{pez}	6.80	7.60	9.60	8.20	9.60	8.80	4.60	4.90

FJ : Fibre de Jute ; FNC : Fibre de noix de coco ; Groupements fonctionnels acides : ($\text{m\acute{e}q.g}^{-1}$) : GI=fonction carboxyliques fortes ; GII=fonctions lactones et carboxyliques faibles ; GIII= fonctions phénoliques ; GIV= fonctions carbonyles [71].

De nombreux autres travaux ont eu pour objectif d'évaluer l'aptitude d'une grande variété de supports biologiques pour la production de charbon actif. Parmi les plus récents, peuvent être cités le déchet de manioc [73] les coquilles de noisette [101], la fibre de noix de coco [102]; la bagasse de canne à sucre [103], la sciure de cocotier, la fibre de banane et l'épi de maïs [104]. Dans de nombreux cas, les charbons actifs issus de l'activation des

déchets agro-industriels présentent des capacités d'adsorption supérieures à celles des charbons actifs commerciaux.

En effet, au terme de la comparaison des capacités d'adsorption des deux matériaux vis-à-vis du cuivre, du plomb et du zinc, il est apparu que le charbon actif à base de coquille de noix adsorbe au moins deux fois plus de cuivre et de plomb, et environ 25 fois plus de zinc que le charbon actif en grains, dont les capacités de fixation vis-à-vis du cuivre, du plomb et du zinc sont de 6.1, 14.6 et 0.29 mg/g., respectivement. Par conséquent, la transformation de supports biologiques en charbons actifs constitue une opportunité pour produire des matériaux à moindre coût au moyen de ressources locales renouvelables.

La plupart des résultats montrent que ces nouveaux adsorbants constituent une option économique attractive, puisqu'ils résultent de la valorisation de déchets agricoles et de sous-produits industriels locaux, largement disponibles, et de valeur marchande très faible, voire nulle. Cependant tout en reconnaissant la bonne qualité des charbons produits, il est suggéré de valoriser le matériau à l'état natif. Cependant, ces derniers nécessitent dans certains cas des traitements chimiques pour éviter la libération de composés organiques lors du contact avec les effluents.

2.4.2 Modification par traitements chimiques

Les principaux traitements chimiques permettent de stabiliser les biosorbants, tout en améliorant leur capacité d'adsorption. Parmi ces traitements, la réticulation et la protonation sont souvent mentionnées dans la littérature [36]. La réticulation d'un biosorbant consiste en une transformation de ses chaînes de biopolymère en polymère tridimensionnel par la création de liaisons transversales intermoléculaires. Beaucoup de travaux assez récents relatifs à la modification des biosorbants ont recouru à la réticulation en milieu acide, comme ceux qui ont respectivement procédé à la réticulation des écorces de pin *Pinus pinaster* [105] et *Pinus sylvestris* [106] par contact avec le formaldéhyde combiné à l'acide sulfurique.

Par ailleurs, d'autres traitements chimiques consistent à mettre les biosorbants en contact avec des solutions acides et/ou basiques. Selon le matériau, ces traitements peuvent soit libérer certains sites d'adsorption, préalablement obstrués par des cations échangeables se trouvant au niveau de la surface utile [107] soit favoriser l'élimination, la création ou le renforcement de certaines fonctions de surface [74].

D'autres travaux ont focalisé sur la modification de la teneur mécanique, la capacité d'adsorption et la sélectivité des biosorbants au moyen de traitements chimiques. A titre

d'exemple des souches bactériennes modifiées ont été utilisées pour l'adsorption du cadmium en présence des cations échangeables Ca^{2+} , Mg^{2+} . La plus forte capacité d'adsorption, soit environ 80% du cadmium fixé, été obtenue en présence de Ca^{2+} ou de Mg^{2+} , à l'aide des cellules traitées par contact avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) [108]. L'amélioration de la capacité d'adsorption des cellules bactériennes vis-à-vis du cadmium peut être attribuée en partie, à la désorganisation de la structure cellulaire suite à l'action des substances alcalines qui les rend aptes a mieux fixer les cations Cd^{2+} [108], mais aussi et surtout à la déprotonation des sites actifs [109].

Lors de l'étude de l'adsorption du cadmium sur l'enveloppe de riz modifié au moyen de hydroxyde de sodium, de l'épichlorohydrine et du carbonate de sodium, des rendements de 97%, 80% et 97% ont obtenu respectivement, par comparaison à la performance du matériau natif (75%), tandis que le rendement du même matériau traité par une solution acide n'a atteint que 65% [27].

2.4.2a Adsorbants produits par modification directe de cellulose

La cellulose non modifiée a une basse capacité d'adsorption de métal lourd. Cependant une modification chimique peut être utilisée pour altérer certaines de ses propriétés telles que le caractère hydrophile ou hydrophobe, l'élasticité, les possibilités d'échange d'ions, la capacité de rétention de l'eau et la résistance thermique [110]. Ce processus de modification peut être basé sur l'estérification, l'éthérification, l'halogénéation et l'oxydation.

- Estérification

Cette réaction consiste à introduire les groupements fonctionnels carboxyliques au matériel cellulosique de la pulpe de bois pour lui donner une capacité de fixation des métaux lourds assez importante. A titre d'exemple la pulpe de bois a été modifiée chimiquement, utilisant l'anhydride succinique, en présence d'un certain nombre de catalyseurs pour donner à la sciure de bois une capacité de rétention de cadmium (II) directement liée à l'indice d'acidité estimé par titrage pour atteindre des valeurs de 169 mg/g [111].

- Halogénéation

L'halogénéation représente une autre technique de modification de cellulose consistant à synthétiser le chlorodeoxycellulose en faisant réagir la poudre de cellulose avec du chlorure de thionyl dans un solvant comme le diméthylformamide [112]. Des groupements carboxyliques, amino, mercapto et hydroxyles ont été introduits à la cellulose et leur comportement d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques a été examiné [113].

- Oxydation

Les réactifs dérivés de cellulose peuvent être également préparés par oxydation. Par exemple, le dialdéhyde de cellulose a été préparé par oxydation de cellulose, subissant une autre oxydation par le chlorite modérément acidifié de sodium [114]. Cette modification a amélioré la capacité d'adsorption de certains métaux lourds comme le Ni(II) et le Cu(II), atteignant des valeurs de 184 mg/ g et 236 mg/g, respectivement.

- Éthérification

La plupart des éthers de cellulose sont préparés en faisant réagir la cellulose alcaline avec des halogénures organiques, modifiant les pores du matériau porteur de la cellulose, pour donner un adsorbant ayant des affinités de rétention pour les métaux lourds [115].

Par exemple, la sciure de bois a été modifiée chimiquement par les groupes d'amidoxime, en la faisant réagir avec l'acrylonitrile par une réaction d'éthérification afin d'ajouter les groupes cyanures à la structure de cellulose [116]. Ces derniers sont transformés en amidoxime par la réaction avec l'hydroxylamine. Cette sciure amidoximée a une capacité d'adsorption élevée pour le Cu(II) 246 mg/g et pour Ni(II) 188 mg/g [117].

2.4.2b Déchets de plantes chimiquement modifiés

Le prétraitement des déchets des plantes peut extraire les composés organiques solubles et augmenter l'efficacité de chélation. Les méthodes de prétraitement utilisant différents types d'agents de modification tels que des solutions basiques (hydroxyde de sodium, hydroxyde de calcium, carbonate de sodium), des solutions acides minérales et organiques (acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique, acide tartrique, acide citrique, acide thioglycolique), des composés organiques (éthylènediamine, formaldéhyde, épichlorhydrine, méthanol), des oxydants (peroxyde d'hydrogène), etc [118].

2.5 Aspects physico-chimiques des interactions entre phase aqueuse et phase solide

Différentes réactions chimiques peuvent avoir lieu entre une suspension de particules solides et des polluants organiques ou inorganiques, particulièrement avec les cations métalliques du cuivre et des colorants industriels. Une présentation des différents modèles concernant est donnée ci-dessous.

2.5.1 Réactions chimiques pouvant affecter le cuivre en solution

Les propriétés les plus importantes intervenant dans les réactions d'échange sont essentiellement la valence, la configuration électronique, le rayon ionique du cation ainsi que l'aptitude à être ionisé du soluté.

2.5.1a Hydrolyse des métaux

En milieux aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée. L'attraction et l'orientation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il convient de distinguer la première sphère d'hydratation, comprenant les molécules d'eau au contact du cation, des couches suivantes plus éloignées [119]. Par conséquent l'écriture Me^{2+} est une simplification pour l'ion hydraté ou complexe $[Me(OH_2)_n]^{2+}$.

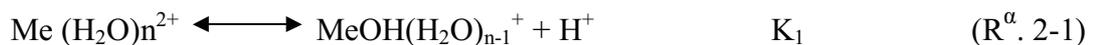
En petites quantités, le cuivre est indispensable pour tous les organismes. Cependant à des concentrations élevées, il devient toxique et plus à l'état libre que complexé, d'où la nécessité de considérer les complexes stables qu'il forme avec les substances organiques naturelles.

Les formes de cuivre les plus couramment rencontrées dans la nature sont les sulfites (chalcopyrite $CuFeS_2$), les hydroxocarbonates (malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$ et azyrite $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$) et les oxydes (ténorite CuO).

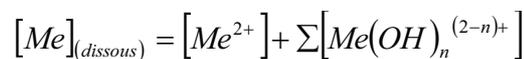
En solution aqueuse, les cations métalliques sont hydratés, avec des molécules d'eau, habituellement au nombre de 4 ou 6. De plus en solution et en présence des ligands inorganiques OH^- , $(CO_3)^{2-}$, le cuivre peut être sous différentes formes telles que Cu^{2+} , $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$.

En effet le pH est un facteur assez important qui affecte directement ou indirectement le comportement des métaux lourds. Par exemple, dans les sols calcaires, basiques, le principal responsable de la rétention du cuivre est la précipitation sous forme de malachite. Dans le sol, le cuivre est bien réparti le long du profil et se fixe préférentiellement sur la matière organique (25 à 50 %), les oxydes de fer, de manganèse et les argiles. La répartition du cuivre entre ces différentes fractions est fonction du pH, de la quantité et de la composition de la matière organique d'une part, et des colloïdes minéraux d'autre part [120].

Ces molécules de la sphère d'hydratation peuvent perdre des protons et laisser place à des oxy et hydroxycomplexes. La réaction pour un cation Me de valence 2 et de nombre de coordination n s'écrit donc comme suit:



Réaction écrite plus simplement :



Quelques valeurs de pK_1 de métaux sont présentées dans le tableau (2.8).

Tableau 2.8 : Constante de première hydrolyse de quelques cations (pK_1)

Cation	pK_1 associé
Hg ²⁺	2.4
Pb ²⁺	7.7
Cu²⁺	7.7
Zn ²⁺	9.0
Ni ²⁺	9.7
Cd ²⁺	10.1

Ces réactions de déprotonation s'opèrent successivement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation, d'où la série d'équilibres suivants:



D'après ces réactions, il apparaît un lien entre le pH (car les réactions mettent en jeu des protons) et le degré d'hydrolyse des métaux. La figure (2.5) présente les courbes de distribution de plusieurs espèces Cu²⁺ hydroxylées en fonction du pH [95].

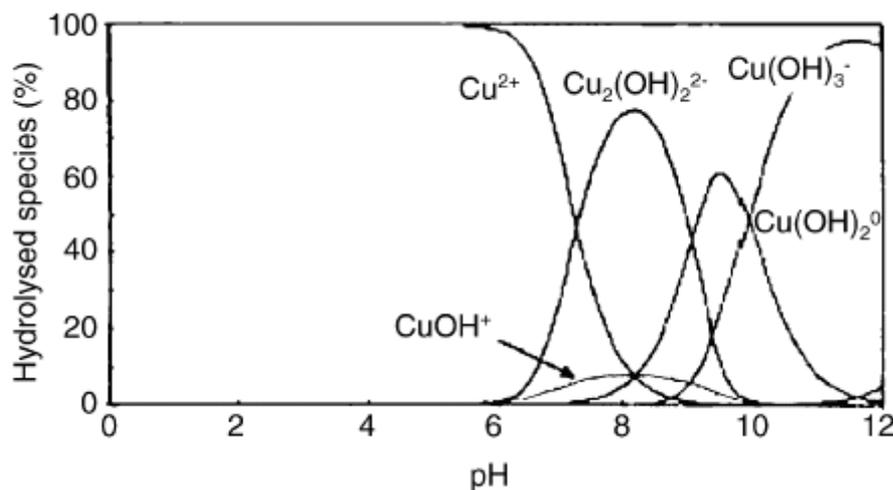


Figure 2.5 : Courbe de distribution de plusieurs espèces Cu²⁺ hydroxylées en fonction du pH ; ([Cu]=10⁻⁴M=6.3mg/l) [95].

2.5.1b Complexation en solution

Les cations métalliques peuvent réagir avec des ligands présents dans la phase aqueuse pour former des complexes. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donneurs d'électrons (bases de Lewis) comme O, N, et S. Les principaux ligands inorganiques pouvant être rencontrés en solution sont PO_4^{3-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- ..., les ions bicarbonates et carbonates étant des ligands particulièrement importants pour la formation de complexes avec les métaux [121].

Les réactions de complexation entre un métal divalent et un ligand sont de la forme :



Celles-ci sont décrites par la constante de formation K_{MeL} , définie par rapport aux activités des ions en solution :

$$K_{\text{MeL}} = \frac{[\text{LMe}^+]}{[\text{Me}^{2+}][\text{L}^-]}$$

Cette constante de formation rapportée le plus souvent dans la littérature [122], est une mesure de la stabilité du complexe. Le taux de complexation dépend donc de la concentration en métal et en ligand.

Deux types de complexes sont distingués :

- le complexe de sphère interne, si le ligand est en contact direct avec le métal ;
- le complexe de sphère externe, si une ou plusieurs molécules d'eau sont interposées entre le métal et le ligand.

La détermination de la spéciation (ensemble des formes chimiques d'une espèce) des métaux en phase soluble est particulièrement importante car les espèces complexées ainsi formées peuvent à leur tour réagir ou non avec les solides [123]. Par exemple les hydroxy-complexes de métaux s'adsorbent plus fortement que les ions libres [124], alors que les complexes formés avec les ions chlorures s'adsorbent moins que les ions libres [125].

2.5.2 Modèles d'immobilisation des cations par une surface

Deux types de modèles permettent de décrire la fixation d'ions sur une surface chargée: les modèles de *complexation de surface* [126] et de la *double couche électrique*.

2.5.2a Modèles de complexation de surfaces

D'après Alloway [126] les cations métalliques et les groupements fonctionnels de la surface solide peuvent interagir selon trois modes pour former :

- un complexe de surface de sphère interne: l'ion ou la molécule adsorbé est en contact direct avec les groupements fonctionnels de surfaces ;
- un complexe de surface de sphère externe: une ou plusieurs molécules d'eau s'interposent entre l'ion et les groupements fonctionnels ;
- un ensemble d'ions diffus où l'ion hydraté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel de la surface chargée, mais neutralise une charge de signe opposé appartenant à la surface adsorbante.

Les complexes de sphère externe et l'ensemble d'ions diffus sont généralement liés par des forces électrostatiques. Ils sont moins stables que les complexes de sphère interne qui font intervenir des liaisons de type chimique [126].

2.5.2b Modèles de répartition des charges électriques à l'interface solide-liquide

Ces modèles bien que plus anciens, ne contredisent pas directement le modèle précédent. Ils décrivent la distribution des ions à l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique. Leur fondement réside dans le fait que la charge électrique de surface des particules doit être compensée par une charge opposée qui se forme en solution, pour maintenir l'électro neutralité.

- Origine des charges électriques de surface

La charge électrique totale d'un solide peut se décomposer en deux termes :

- ✓ la charge intrinsèque,
- ✓ la charge de surface variable.

Dans le premier cas la charge est conditionnée par la structure et plus particulièrement par les substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Cette charge est fixe et indépendante de la composition de la solution [127]. Dans le deuxième cas, la charge créée par la protonation ou la déprotonation des sites fonctionnels est différenciée de celle causée par les réactions chimiques entre les groupements fonctionnels de surface et les ions présents dans la solution où ceux adsorbés peuvent déterminer le potentiel de charge, selon le fait qu'ils soient des ions constitutifs de la structure du solide ou des ions spécifiques. Ces derniers possèdent une affinité pour la surface, sont de nature chimique et non électrostatique. Ils peuvent s'adsorber sur une surface non chargée ou de signe opposé. Ils ont donc la capacité de déplacer le Point de Zéro charge (PZC), selon leur nature.

➤ Point de zéro charge PZC (point of zero charge)

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle. Il est déterminé par les mesures électrocinétiques (il est alors appelé le point isoélectrique) ou par l'étude de phénomènes de

floculation/dispersion qui dépendent de la charge nette totale des particules solides en suspension.

- Description du modèle physico-chimique

Les charges électriques fixes et variables des solides engendrent des propriétés électrostatiques à l'interface solide-liquide. Elles sont compensées par un nuage d'ions en solution constituant la double couche qui se développe à proximité de la surface chargée et où plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour la décrire.

➤ *Le modèle de Gouy-Chapman*

La théorie de la double couche électrique a été proposée initialement par Gouy et Chapman en 1910 [128]. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse possédant des propriétés différentes de celles de la solution et qui, au-delà d'une certaine distance d'un diamètre moléculaire (longueur de Debye), retrouve les propriétés de la solution électrolytique (potentiel nul, concentrations en ions identiques à celles de la solution). Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec la solution. Dans ce modèle, les ions sont assimilés à des charges ponctuelles et la charge électrique se trouve uniformément répartie à la surface du solide. Cette théorie ne tient pas compte du nombre limite de sites d'échange imposé par les données cristallographiques.

➤ *Le modèle de Stern*

Ce modèle a été introduit en 1924 [129]. L'interface solide-solution se décompose alors en deux parties : la première est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur matérialisant la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non. Cette couche est donc exempte d'ions ; la deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern.

➤ *Le modèle triple couche*

Dans ce modèle, introduit en 1947, la couche de Stern est elle-même subdivisée en deux parties (figure 2.6). La première est située entre la surface et le plan interne de Helmholtz (PIH). C'est une couche où seuls les ions présentant une forte interaction avec la surface (ions spécifiquement adsorbés) peuvent s'y loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation (complexes de sphère interne). Le centre de ces ions est localisé au niveau du PIH. La deuxième partie est comprise entre le PIH et le

plan externe de Helmholtz (PEH), confondu avec le plan de Stern. Elle prend en compte, comme la couche de Stern, les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques.

- Le potentiel zéta

Soumises à un champ électrique, les particules chargées d'une suspension acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements différents d'ions. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, peut être relié à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan externe de Helmholtz. Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zéta (ζ). Il est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques.

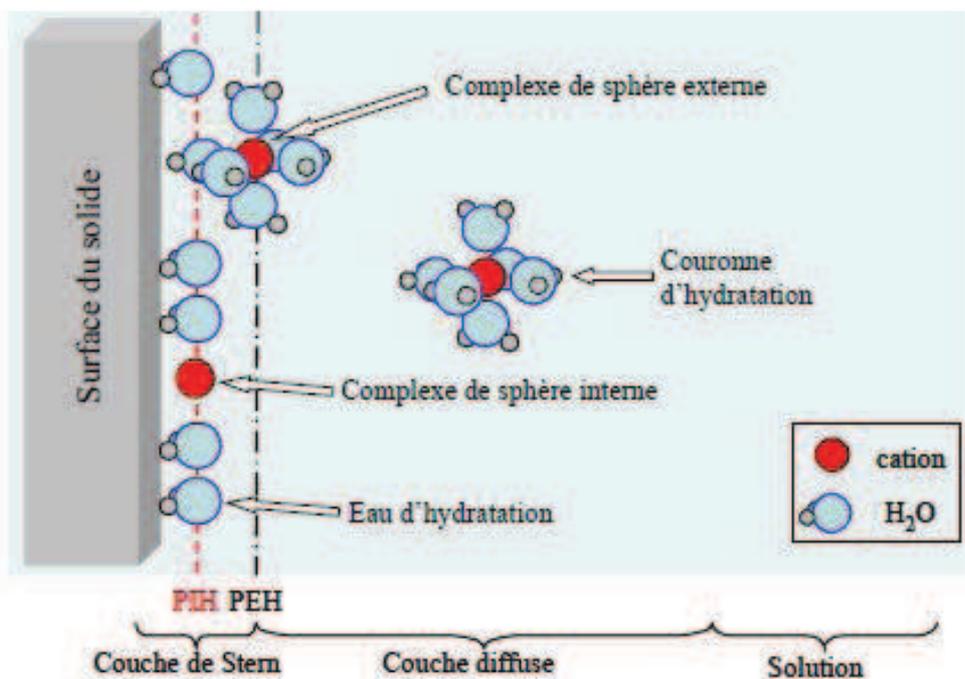


Figure 2.6 : *Modèle triple couche. PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe de Helmholtz [130].*

2.5.3 Mécanismes d'interaction entre un solide et un cation

Plusieurs phénomènes physico-chimiques interviennent au cours des transferts des « éléments traces » de la phase liquide vers la phase solide ou inversement : l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique et la précipitation.

Ces processus physico-chimiques de rétention peuvent intervenir simultanément, avec une plus ou moins grande importance sur l'interaction totale entre les cations métalliques et la phase solide.

2.5.3a L'adsorption

De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [130].

Deux grands modes d'interactions à l'interface solide-solution peuvent être dégagés: l'adsorption et la précipitation hétérogène. Cette dernière est un cas particulier de la précipitation.

L'adsorption est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques: acido-basiques, d'oxydoréduction ou de complexation, ou à leur combinaison.

Selon les liaisons chimiques mises en jeu deux types d'adsorptions peuvent être distingués : l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique.

- *Adsorption non spécifique*

L'adsorption non spécifique résulte des forces électrostatiques entre atomes portant des charges de signe différent. L'énergie de liaison est alors relativement faible. Par conséquent, les éléments métalliques adsorbés sont facilement mobilisables en cas de changements physicochimiques du milieu.

La matrice du solide, globalement chargée négativement, attire les cations en solution. Ce sont les minéraux argileux et la matière organique, souvent former des complexes, qui participent le plus à la charge négative du solide [131]. La présence des charges de surface peut provenir soit de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin (remplacement d'un cation trivalent par un divalent), soit de réactions chimiques de surface dues aux variations de pH [103].

Pour l'adsorption non spécifique, les atomes de métal ne sont pas directement en contact avec la surface des particules du solide, mais ils sont présents au sein d'une sphère de molécules d'eau enrobant les particules du solide, appelées couche d'hydratation. On nomme ce type d'interaction complexe de sphère externe.

L'adsorption non spécifique, également appelée physisorption [132, 135], peut être subdivisée en deux phénomènes: la complexation surfacique de sphère externe et l'adsorption physique non spécifique.

➤ Complexation surfacique de sphère externe

Cette complexation, également nommée adsorption physique spécifique, a lieu dans la couche externe de Helmholtz (PEH). Les sites de surface du solide et les cations métalliques sont séparés par la sphère d'hydratation qui accompagne ces derniers. Les interactions de type van der Waals (énergie de l'ordre de 1. 50 kJ. mol⁻¹) prédominent.

Ce type d'adsorption est parfois appelé *adsorption spécifique de faible affinité* pour la distinguer de *l'adsorption spécifique de haute affinité* (adsorption chimique).

La surface est sélective vis-à-vis des cations qu'elle fixe par physisorption. L'affinité du cation pour les sites de surface est fonction de plusieurs facteurs: la charge, le rayon hydraté et la spéciation du cation, et surtout la nature des sites de surface du solide.

D'après la loi de Coulomb, l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et à charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé [126]. Plus le rayon non-hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est grand car il attire les molécules d'eau plus fortement. A valence égale ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement sur la sphère externe. L'ordre de sélectivité des cations est le suivant : Pb²⁺ (0,120 nm) > Cd²⁺ (0,097 nm) > Zn²⁺ (0,074 nm) > Cu²⁺ (0,072 nm)

➤ Adsorption physique non spécifique

L'adsorption physique non spécifique, correspond à la compensation de la charge de surface du solide par des ions hydratés (contre-ions) situés dans la couche diffuse. Ces derniers ne forment pas de complexes avec les groupes fonctionnels de surface et sont généralement désignés comme des *ions indifférents* (les ions dits indifférents n'ont qu'une interaction électrostatique avec la surface et n'ont aucune influence sur la charge et le point de charge nulle du solide). Cette interaction est conditionnée uniquement par la valence du cation métallique et la charge surfacique de la particule solide [134]. Dans la couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique.

Dans les deux cas, les liaisons mises en jeu sont de types électrostatiques. Ces liaisons sont relativement faibles. De ce fait, les éléments sont facilement rémobilisables lors de changements physico-chimiques du milieu.

L'augmentation de la force ionique, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en ions dans la solution, favorise l'adsorption non spécifique. Ce mécanisme dépend du pH, qui :

- ✓ régule la valeur et la densité des charges de surface ;
- ✓ détermine l'activité des protons, qui, puisqu'ils réagissent avec les sites de surface, peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surface ;
- ✓ conditionne la spéciation des métaux en solution.

- Adsorption spécifique (la chimisorption)

L'adsorption spécifique est assimilable à la formation d'un complexe de sphère interne, c'est-à-dire que le soluté et les sites de surface sont en contact direct (sans molécule d'eau interposée). Cette adsorption a lieu généralement dans la couche interne de Helmholtz (PIH). Elle correspond à la mise en place d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface (ligands de surface) et les solutés accepteurs d'électrons (ions spécifiques) ; on parle alors de *chimisorption*.

Contrairement à l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique fait intervenir une liaison chimique forte, sans molécule d'eau interposée entre le groupement fonctionnel et la surface de l'ion adsorbé. Les éléments métalliques ainsi chimisorbés seront ainsi beaucoup moins susceptibles d'être mobilisés, d'où le complexe de sphère interne. Trois types de liaison chimique sont à l'origine de la spécificité de la chimisorption entre l'ion et la matrice :

- ✓ Liaison ionique: un transfert d'électrons s'opère entre les atomes; l'attraction électrostatique de ces ions de charges opposées assurent la liaison du composé.
- ✓ Liaison covalente: avec partage plus ou moins égal d'électrons.
- ✓ Liaison covalente de coordination: les électrons partagés proviennent d'un seul des atomes partenaires.

Elles peuvent se produire entre un ion métallique et un ligand organique ou inorganique. On appelle ligand un groupe fonctionnel, un atome ou un ion lié à un groupe central d'atomes ou d'ions. On parle alors de complexation ou de chélation. Les complexes formés peuvent parfois précipiter [132]. En outre, après avoir été adsorbés en surface, les éléments peuvent diffuser à l'intérieur des particules minérales d'où le phénomène

d'absorption. Tous ces processus de sorption sont réversibles et ceci dû aux conditions physicochimiques du solide, pH, le potentiel redox et la température.

Compte tenu de la nature des liaisons mises en jeu, les complexes formés sont très stables, rendant les cations difficilement échangeables. Ce type de réaction est donc largement conditionné par la structure électronique du cation métallique et celle des groupes fonctionnels de surface.

L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH et est reliée à l'hydrolyse des ions métalliques. Les métaux particulièrement capables de former des hydroxy-complexes sont plus spécifiquement adsorbés sur les surfaces déprotonées chargées négativement [133].

La réaction d'adsorption, entraînant la formation de complexes de sphère interne, peut être écrite selon le processus suivant :



La valeur de la constante de première hydrolyse des cations pK_1 , détermine donc l'efficacité de l'adsorption de métaux.

La proportion d'adsorption en sphère interne est d'autant plus grande que la valeur de pK_1 (tableau 2.6) est faible. Ainsi, le plomb se fixe plus favorablement en sphère interne que le cadmium. Pour un même pK_1 , le cation le plus fortement adsorbé est celui dont le diamètre ionique est le plus grand [133]. En effet, la complexation en sphère interne suppose la rupture de la sphère d'hydratation du métal et la formation d'une liaison chimique avec un groupement réactionnel de surface [135].

De plus, après avoir été adsorbés spécifiquement à la surface du minéral, les métaux lourds peuvent diffuser et s'incorporer dans la structure du solide. Ces réactions présentent généralement des cinétiques lentes non seulement en fonction de la constante de diffusion dans le solide mais également du pH [136].

Les cations aisément hydrolysables, tels que Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), etc. peuvent s'adsorber contre les forces électrostatiques a des valeurs de pH inférieures au PZC (point de charge nulle) du solide [130]. Le processus peut alors procéder par l'adsorption de complexes hydrolysés par la surface :



2.5.4 Facteurs modifiant la mobilité des éléments métalliques

2.5.4a Le pH

Le pH constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution. D'une façon générale, lorsque le pH augmente, les cations sont moins solubles et les anions sont plus solubles [132].

De plus, l'augmentation de pH induit souvent la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques. Cependant, elle entraîne également la dissolution de matières organiques et la formation consécutive de complexes organo-métalliques plus solubles [137]. Les variations de pH ont donc des conséquences complexes et parfois contraires sur la mobilité des métaux lourds, en particulier en présence de ligands organiques et inorganiques.

2.5.4b Le potentiel redox

Le potentiel redox permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, les formes oxydées prédominent pour un potentiel redox élevé, alors que les faibles valeurs favorisent l'apparition d'espèces réduites.

De plus, la modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des métaux lourds. D'autre part, la dissolution des (hydro) oxydes est favorisée entraînant de manière opposée la solubilisation des métaux associés [138].

Par conséquent, l'influence des conditions oxydoréductrices apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH. En raison du nombre important des couples redox et de la cinétique des réactions, l'influence du potentiel redox est souvent difficile à comprendre.

2.5.4c La température

La température a un impact direct sur la mobilité des éléments métalliques en déplaçant les équilibres des réactions de dissolution - précipitation et co-précipitation, et un impact indirect, en modifiant la teneur en eau du solide, le pH ou le potentiel redox [131].

2.6 L'équilibre adsorption/désorption

2.6.1 Approche thermodynamique

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide (sol, charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus agricoles ou autres) est un équilibre



entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption, qui peut être schématisé comme suit:

Par sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K^0) et par des constantes de vitesse d'adsorption (k_{ads} ou k_1) et de désorption ($k_{\text{dés}}$ ou k_{-1}).

Comme pour toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre (ΔG) est la différence entre l'enthalpie libre des produits (G_{complexe}) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), aux coefficients stoechiométriques près. Elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}} \cdot a_{\text{soluté}}} \tag{2.1}$$

ΔG^0 = variation d'enthalpie libre standard

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T = température absolue (K)

a = activité ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

ΔG est négative en début de réaction, puis devient nul quand l'équilibre est atteint et ΔG^0 est donné par :

$$\Delta G^0 = - RT \cdot \ln K^0 \tag{2.2}$$

Quand $\Delta G^0 < 0$ (ce qui implique $K^0 > 1$), la réaction est spontanée. A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0 est encore la différence entre les énergies d'activation des réactions d'adsorption (E_1) et de désorption (E_{-1}) :

$$\Delta G^0 = E_1 - E_{-1} \tag{2.3}$$

L'énergie d'activation est elle-même reliée à la constante de vitesse (k) de la réaction par la loi d'Arrhenius suivante :

$$k = D \cdot e^{-E/RT} \tag{2.4}$$

avec D le coefficient de fréquence de collisions

Les équations (2.1), (2.2) et (2.3) permettent d'établir que :

$$\Delta G^0 = RT \cdot \ln k_1 / K_{-1} \quad (2.5)$$

Et par suite,

$$K^0 = k_1 / K_{-1} \quad (2.6)$$

2.6.2 Approche expérimentale (isothermes de sorption)

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration de surface du complexe formé à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, q_e , en mol.g⁻¹ ou g.g⁻¹ ou unités dérivées) à la concentration en équilibre du soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e , en mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹ ou unités dérivées).

La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [139]:

$$q_e = \frac{m}{V} \cdot (C_0 - C_e) + q_0 \quad (2.7)$$

V : volume de solution,

m : masse de solide adsorbant,

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse,

q_0 : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nul ou négligeable).

Plusieurs auteurs, dont Giles et Coll. [140], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de Hinz [141] et de Limousin [142], présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification, en distinguant les formes d'isothermes suivantes:

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes L et H sont les plus courantes, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme H est un cas particulier de la forme L, où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide;

La forme L correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.

Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante;

La forme S présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée;

La forme C est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

D'après Hinz [141], une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution $K_d = q_e/C_e$ en fonction de q_e , en échelle linéaire ou logarithmique, notamment quand les expérimentations ont été effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentration. Le tracé de K_d en fonction de q_e exhibe :

- une pente négative presque constante (sauf pour les fortes valeurs de q_e) pour les isothermes de type L;
- une pente négative décroissante pour le type H;
- une horizontale pour le type C;
- une pente positive pour le type S à faibles concentrations.

Toujours d'après Hinz [141], les modélisations dites de Langmuir, Langmuir – 2 sites, Tóth et Redlich-Peterson sont celles qui décriraient mieux les données de l'isotherme de type L, alors que le type H serait mieux décrit par les modélisations dites de Freundlich, Langmuir-Freundlich et Freundlich généralisé (voir figure 2.7).

2.6.3 Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature, où les modèles distingués sont comme suit :

- les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich) ;
- les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth, Redlich-Peterson);
- les modèles à quatre paramètres ou plus [143].

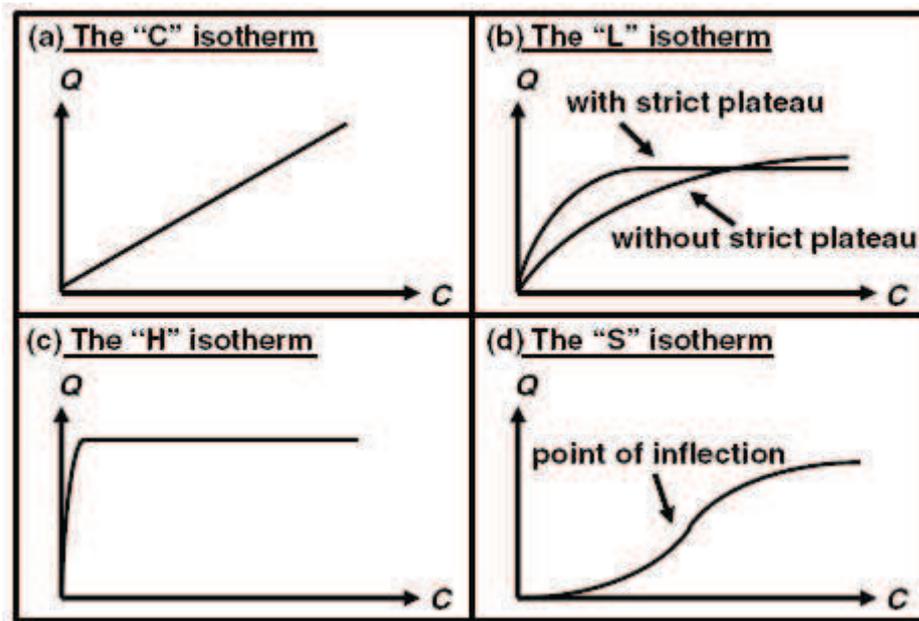


Figure 2.7 : Les quatre types d'isothermes [142]

2.6.3a Modèles mono-soluté à deux paramètres

- Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (1909) est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

$$q = K_f \cdot C_e^{n_f} \quad (2.8)$$

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

$$\log q_e = \log K_f + n_f \log C_e \quad (2.9)$$

K_f est une constante relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimé en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_f est $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$. La constante n_f (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis [143] que des faibles valeurs de n ($0.1 < n_f < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n_f < 1$) ou faible ($n_f > 1$). La constante n_f est très souvent remplacé par $1/n_f$ ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n_f (ou $1/n_f$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

- Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (1918) et dont les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité

d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a 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 la constante thermodynamique d'équilibre K^0 qui est le rapport $\frac{|\text{complexes}|_{\text{éq.}}}{|\text{Sites libres}|_{\text{éq.}} \cdot |\text{Soluté}|_{\text{éq.}}}$.

En remplaçant les activités par des concentrations et K^0 par K_L , l'équation devient :

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

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \tag{2.10}$$

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

Des développements de l'équation (2.10) 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 :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m} \quad \text{Langmuir I} \tag{2.11}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Langmuir II} \tag{2.12}$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et C_e en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, la constante K_L est exprimé en $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$. Il faut noter que K_L est souvent appelée b ou encore L et que certains auteurs ont défini le rapport R_L (2.13) suivant:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \tag{2.13}$$

R_L est une grandeur sans unité qui indique si l'adsorption est d'autant plus favorable quand R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable quand R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) [142, 144].

- Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin (1940) repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat 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 [142, 144] 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:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln (K_T \cdot C_e) \quad (2.14)$$

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

T , température absolue (en K)

ΔQ , variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1})

K_T , constante de Temkin (en L.mg^{-1})

Ce tracé permet de déterminer la pente $B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q}$, puis en introduisant une valeur de q_m

(par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ .

- Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich (1962) est basé sur un développement cinétique sur la base de l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouche. Il est exprimé comme par la relation suivante [143]:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = K_E \cdot C_E \exp\left(\frac{-q_e}{q_m}\right) \quad (2.15)$$

K_E , constante d'Elovich (en L.mg^{-1})

Le tracé de $\ln (C_e/q_e)$ en fonction de q_e permet d'obtenir q_m et K_E selon l'expression suivante:

$$\ln \frac{C_e}{q_e} = - \frac{q_e}{q_m} + \ln (K_E \cdot q_m) \quad (2.16)$$

- Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich [145] ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp\left(-\beta \zeta^2\right) \quad (2.17)$$

Avec q_{mDR} la capacité maximale d'adsorption dans les micropores, β la constante reliée à l'énergie d'adsorption par $E = \frac{1}{(\beta)^{0.5}}$ et ζ , potentiel de Polanyi = $RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)$, C_s étant la solubilité du soluté.

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \cdot \left(\ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \right)^2 \quad (2.18)$$

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln (C_e/C_s)^2$ permet d'obtenir q_{mDR} et E .

2.6.3b Modèles mono-soluté à trois paramètres

La plupart de ces modèles sont dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Les trois paramètres sont dénotés uniformément par q_m , K_L et n pour simplifier la comparaison entre les différents modèles, comme adopté dans [142].

- Modèle de Redlich-Peterson

C'est le modèle mono-soluté à trois paramètres qui est le plus utilisé et le plus cité dans la littérature parce que supposé pouvoir être appliqué pour une large gamme de concentrations [144, 146, 147]. C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Il a été appliqué à l'adsorption en phase gazeuse et par analogie, son expression en phase liquide est de la forme suivante:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + K_L C_e^n} \quad (2.19)$$

A et K_L sont les constantes de Redlich-Peterson.

D'après [141], ce modèle peut aussi s'écrire sous la forme:

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^n} \quad (2.20)$$

avec K_L la constante de Langmuir (en $L \cdot mg^{-1}$) correspondant à A/q_m du modèle précédent, n un coefficient (de type "n" de Freundlich) compris entre 0 et 1, correspondant à β , $K = K_L^n$ (ou β).

Une linéarisation donne la forme suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \left[\left(\frac{K_L^{n-1}}{q_m} \right) C_e^n \right] \quad (2.21)$$

Une autre forme possible de linéarisation est d'introduire les valeurs de K_L et de q_m de Langmuir et de tracer :

$$\ln \left[\left(\frac{q_m K_L C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = n \cdot \ln (C_e) + n \cdot \ln K_L$$

Dans certaines conditions, notamment pour les fortes concentrations de soluté en phase liquide, l'expression de Redlich-Peterson devient comparable à celle de Freundlich:

$$(K_L C_e)^n \gg 1$$

$$q_e = q_m \cdot K_L (C_e)^{(1-n)}$$

Si $n = 0$, l'isotherme devient linéaire (de type C).

- Modèle de Tóth

C'est également un modèle très souvent cité et utilisé [148, 149, 150]. Il a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse (1962) à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Ce modèle présente donc un intérêt particulier puisqu'il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson (équation 2-20) :

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = \frac{K_L C_e}{[1 + (K_L C_e)^n]^{1/n}} \tag{2.22}$$

Une linéarisation possible de l'isotherme de Tóth est :

$$\left(\frac{C_e}{q_e} \right)^n = \left(\frac{1}{q_m K_L} \right)^n + \left(\frac{1}{q_e} \right)^n C_e^n \tag{2.23}$$

Le tracé de $(C_e/q_e)^n$ vs $(C_e)^n$ doit être linéaire si le modèle est vérifié.

- Modèle de Langmuir -Freundlich

C'est un autre modèle mono-soluté à trois paramètres connu comme étant celui de Langmuir-Freundlich [143, 148] qui est exprimé comme suit:

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{(K_L C_e)^n}{1 + (K_L C_e)^n} \tag{2.24}$$

Où

$$\frac{q_m}{q_e} = \frac{1}{(K_L C_e)^n} + 1 \tag{2.25}$$

A noter que ce modèle est cité par d'autres auteurs sous une forme différente [145]:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = \frac{K_L C_e^n}{1 + (K_L C_e)^n} \quad (2.26)$$

Où

$$\frac{q_m}{q_e} = \frac{1}{K_L C_e^n} + \frac{1}{K_L} \quad (2.27)$$

- Modèle généralisée

Il est connu sous trois appellations différentes : Généralisé [150], Freundlich généralisé [148] et Langmuir généralisé [145]. Son expression est de la forme suivante:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = \left[\frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \right]^n \quad (2.28)$$

Ou

$$\left(\frac{q_m}{q_e} \right)^{1/n} = \frac{1}{(K_L C_e)} + 1 \quad (2.29)$$

2.6.3c Modèles mono-soluté à plus de trois paramètres

D'autres modèles à plus de trois paramètres peuvent être trouvés dans la littérature [143]. Un seul est présenté ici, il s'agit d'une variante du modèle de Langmuir, appelée Langmuir-2 sites. Il repose également sur la loi d'action de masse avec deux types de sites de réactivité différente.

En effet, si les deux types de sites libres (sites A et sites B) sont chacun caractérisés par des constantes d'équilibre de Langmuir K_{LA} et K_{LB} et des fractions présentes f_A et f_B , l'application de la loi d'action de masse (avec $q_{eA} + q_{eB} = q_e$) conduit à l'expression suivante [141, 145]:

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = \left[\frac{f_A K_{LA} C_e}{(1 + (K_{LA} C_e))} + \frac{f_B K_{LB} C_e}{(1 + (K_{LB} C_e))} \right] \quad (2.30)$$

2.7 La cinétique adsorption/désorption

2.7.1 Introduction

Dans la littérature la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), est considérée comme comprenant cinétiquement trois étapes importantes ci-dessous, excluant le transport du soluté au sein de la solution est exclu, notamment quand le système est agité:

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore diffusion externe;

- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite diffusion intra-particulaire;
- La réaction d'adsorption (et de désorption) dite réaction de surface.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [151, 152] ont considéré que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption. La désorption présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse, quand elle a lieu significativement (K_L faible, $n > 1$).

2.7.2 Approche théorique de la cinétique globale

2.7.2a Réaction globale

Comme déjà mentionné précédemment, la réaction de sorption d'un soluté (ou adsorbat) en solution sur un adsorbant (ou solide) pour conduire à des complexes de surface entre le soluté et le solide peut être globalement schématisée par :



Globalement, l'expression cinétique de cette réaction de sorption doit s'appuyer, comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption proprement dite (constante de vitesse k_{ads} ou k_1) et de sa réaction inverse de désorption (k_{des} ou k_{-1}), les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre K^0 .

2.7.2b Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit:

- Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \tag{2.31}$$

avec k_1 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}], q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$] et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$], respectivement.

L'intégration de l'équation (II-29) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_2 t \tag{2.32}$$

- Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre [147]. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{2.33}$$

Avec k_2 la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$], q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$] et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$], respectivement.

L'intégration de l'équation (2-33) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \tag{2.34}$$

- Modèle de la diffusion intra particulaire

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

- 1- le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- 2- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- 3- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macros pores;
- 4- 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_{int}) [139].

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

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (2.35)$$

avec k_{int} la constante de la diffusion intra- particulaire en ($\text{mg/g min}^{1/2}$), elle est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

2.8 Conclusion

D'après toute cette revue et sur les aspects théoriques rapportés dans ce chapitre, il peut être conclu que l'adsorption solide- liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par certains polluants solubles. Cette caractéristique a encore été renforcée par les nombreux résultats rapportés dans la littérature, particulièrement durant les trois dernières décennies, et qui ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux naturels et de supports biologiques d'origine agricole, industrielle ou aquatique, à être utilisés comme adsorbants et aussi être des substituts aux charbons actifs dont le coût est un facteur limitant.



CHAPITRE 3

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE 3

Matériels et Méthodes

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption sur des supports naturels de polluants organiques et inorganiques contenues dans l'eau tels que des colorants ou du phénol et des cations de métaux lourds, respectivement.

Comme mentionné auparavant, une description des différents supports utilisés pour l'adsorption ainsi que les méthodes de traitement physiques et chimiques appliquées sur ces derniers, ainsi que les méthodes d'analyses utilisées seront présentées.

3.2 Méthodologie expérimentale

3.2.1 Principe

Dans le but de la valorisation des déchets agricoles, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention d'une espèce métallique, des colorants ainsi qu'un composé phénolique ont été testés. Cette étude repose sur la proposition de deux supports naturels qui sont les écorces d'orange locale et de banane. Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption des différents polluants cités ci-dessus à l'état brut et après avoir subi des traitements consistant en des activations thermiques et chimiques. Ceci a aussi permis d'examiner l'effet de ces traitements sur la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux. Toutes les méthodes de traitement seront présentées dans par la suite.

3.2.2 Origine des matériaux

3.2.2a Origine des écorces d'orange

Dans le monde, les oranges comptent pour 75% dans tous les agrumes, et l'Algérie peut être considérée comme un producteur, d'où les grandes quantités de peaux d'orange qui en résultent. Ceci a encouragé le test de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination de différents polluants dans la présente étude. L'écorce d'orange se compose principalement de la cellulose, de l'hémicellulose, des substances de pectine, des colorants de chlorophylle et d'autres composés à faible poids moléculaire comme le limonène, etc.

[153]. Dans la cellulose les groupements fonctionnels d'hydroxyle et carboxyle sont considérés comme accepteurs actifs pour les métaux. La modification chimique s'est montrée prometteuse en améliorant la capacité d'échange cationique due à l'augmentation des groupes fonctionnels [154].

Quoique le déchet d'orange ait été récemment utilisé comme adsorbant dans beaucoup d'études [99; 155; 156], les mécanismes de liaison de biomasse-métal ne sont pas bien maîtrisés. Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, des modifications chimiques des déchets d'orange ont été effectuées pour déterminer indirectement les ligands de la biomasse responsable de la fixation du métal. Des essais de sorption, avec le déchet cru d'orange et chimiquement modifié, en combinaison avec les études FTIR spectrométriques ont été effectués pour étudier les groupes fonctionnels participants dans la bio-sorption [157]. L'écorce d'orange chargée avec le métal ou modifiée par des acides et des alcalis peut agir en tant que gel d'adsorption pour retenir les métaux lourds de l'eau usée [158], tandis que la poudre d'épluchure d'orange peut décolorer l'eau usée par le biais de l'adsorption [159; 160]. A ce jour un nombre réduit d'études ont été menées pour illustrer l'efficacité d'élimination des traces de polluants organiques ou inorganiques par les peaux ou les épluchures d'orange. Le charbon actif commercial devrait être un adsorbant préférable pour l'élimination des polluants organiques de l'eau, mais son utilisation est limitée en raison des coûts associés assez élevés [161].

- Structure morphologique de l'orange

La structure morphologique de l'orange est constituée de l'extérieur vers l'intérieur de [162] (voir figure 3.1) :

- *L'écorce*: constituée de deux parties :
 1. L'épicarpe: c'est la partie colorée appelée 'flavedo' elle représente 8 à 10 % du fruit, contient des glandes à huiles essentielles, des pigments caroténoïdes, des vitamines etc.
 2. Le mésocarpe: le mésocarpe interne est appelé 'albedo'. il représente 12 à 30 % du fruit, de couleur blanchâtre, il contient de la cellulose, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine.
- *La pulpe*: c'est la partie comestible représentant 50 à 80% du fruit.

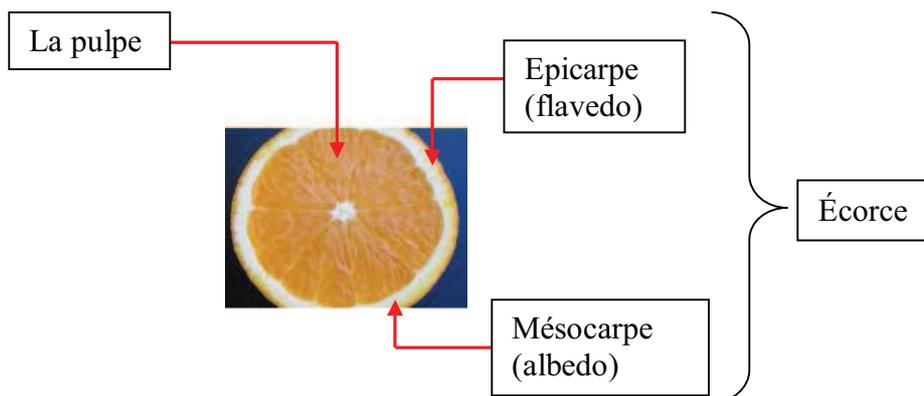


Figure 3.1 : Les principaux constituants d'orange [163]

3.2.2b Origine des écorces de banane

La banane est le fruit le plus répandu dans presque tous les pays tropicaux. En tant que sous-produits agroalimentaires, les peaux représentent environ 30-40g /100g du poids du fruit et peuvent contribuer d'une manière significative à certains problèmes écologiques si des mesures adéquates pour leur ramassage ne sont pas prises. La cellulose, la lignine et le contenu de l'hémicellulose d'écorces de banane constituent les fractions insolubles des fibres et sont variables allant de 7 à 12g/100g, de 6.4 à 9.6g/100g et de 6.4 à 8.4g/100g, respectivement, avec le contenu en pectine s'étalant de 13.0 à 21.7g/100g. Les concentrations de cyanure d'hydrogène, qui est une substance extrêmement toxique, et les teneurs d'oxalate dans les écorces de banane sont égales à 1.33mg/g et 0.51mg/g, respectivement, dans les limites tolérées [163].

La tige de fruit de banane n'a apparemment aucune utilisation significative industrielle et économique, mais par contre elle contribue à de sérieux problèmes écologiques [164]. Par conséquent, toute tentative de sa réutilisation peut être justifiée et aussi utile.

En effet des déchets de banane ont été utilisés comme matériau pour la préparation des adsorbants. A titre d'exemple, en greffant le polyacrylamide (PGBS) ayant le groupement $-COOH$ (PGBS- $COOH$) sur la tige de banane en utilisant le système initiateur redox par $Fe^{2+} H_2O_2$ [165 ; 166], permet d'obtenir un bon adsorbant pour l'élimination de $Co(II)$ des solutions aqueuses. Achak et coll. ont déterminé le potentiel d'application de l'écorce de banane comme un biosorbant pour l'élimination des composés phénoliques à partir des eaux usées issues des moulins d'olives [167].

3.2.3 Préparation et caractérisation des matériaux

La figure 3.2 ci-dessous représente les écorces d'orange (a) et de banane (b) dans leur état brut. Des quantités de matériaux ont été préparées en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption dans le cadre de ce travail. La préparation des écorces comporte 4 étapes physiques qui sont: le séchage, le broyage, le lavage et finalement le tamisage.



Figure 3.2 : Les épluchures d'orange et de banane à l'état brute

3.2.3a Le séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, entre 40 et 50°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire. A titre d'exemple, des algues vertes et des feuilles de tournesol ont été séchées à l'aide de l'énergie solaire par Ayla en 2008 ainsi que Benaïssa et Elouchdi en 2007, respectivement [168 ; 97].

3.2.3b Le Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2mm. La figure 3.3 représente des échantillons d'écorces d'orange (a) et de banane (b) broyés à l'aide du broyeur de type FRITSCH industrie. 8 6580 Idar Oberstein.

3.2.3c Lavage

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h à une vitesse de 300 tr/min. Cette opération a permis l'élimination des résidus de broyage. Après lavage, les matériaux ont été à nouveau séchés à une température modérée entre 40 et 50°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante.



Figure 3. 3 : Écorces d'orange (a) et de la banane (b) après broyage

3.2.3d Tamisage

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur (ANALYSENSIEB-RETSCH-5657 HAAN W) dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 1, 0.5 et 0.315mm. Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0.315mm ont été considérés pour les essais d'adsorption.

3.2.4 Activation des matériaux

Après lavage et séchage, une partie du support (matériau) est soumise à des traitements et des activations thermiques et chimiques.

3.2.4a Traitement thermique (Calcination)

Ce traitement repose sur l'activation thermique des deux supports préparés au laboratoire à partir de la calcination des sous produits qui sont les écorces d'orange et de banane. Après un lavage préliminaire, ces déchets ont été calcinés à 500°C, avec exclusion d'air dans un four électrique (HERAEUS d-6450 HANAU) pendant 1 heure. Les produits obtenus ont été broyés dans un broyeur (FRITSCH industrie. 8 6580 Idar Oberstein) et tamisés dans un tamiseur (ANALYSENSIEB- RETSH-5657 HAANW) pour obtenir à la fin des supports composés de particules dont le diamètre est inférieur à 0.315mm. Ces derniers ont été conservés dans un dessiccateur, prêts à être utilisés.

3.2.4b Traitement par l'acide sulfurique

Pour ce traitement, 25 grammes de support considéré sont mélangés avec 250 ml de l'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 1N, pour subir un traitement thermochimique à une température de 150°C pendant 24 heures.

Après ce traitement thermique, le mélange a été lavé par l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide sulfurique, avant de subir une filtration sur papier filtre. Le produit obtenu est immergé dans une solution de bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ (1%) pendant une nuit

afin d'éliminer la quantité d'acide sulfurique résiduaire. Finalement le produit obtenu est séché à une température modérée entre 40 et 50 °C jusqu'à un poids constant, prêt à être utilisé comme adsorbant [169].

Pendant l'élimination des ions métalliques par l'adsorbant, une partie de ces derniers est échangée avec les groupements fonctionnels carboxyliques sur la surface de l'adsorbant selon la réaction suivante:



3.2.4c Traitement avec de la soude caustique

Le traitement par de la soude caustique, consiste à mélanger une certaine quantité du support considéré avec un certain volume de la soude caustique (NaOH) 0.1M (voir réaction 3. 2), donnant un rapport poids/volume de 1/5, qui est laissé au repos pendant 24 heures, avant de subir un lavage par l'eau distillée jusqu'à l'obtention de la neutralité (pH neutre) [170]. Le support a été séché dans l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant, broyé et tamisé comme mentionné auparavant pour obtenir à la fin un support dont le diamètre des grains est inférieur ou égal à 0,315mm. Le mécanisme de la réaction est représenté par la figure 3.4 ci-dessous.

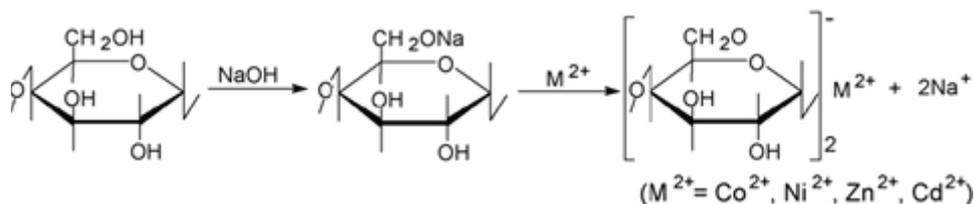
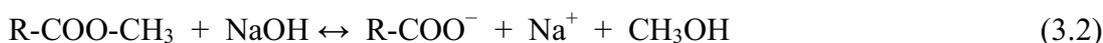


Figure 3.4 : Mécanisme de la modification alcaline [154]

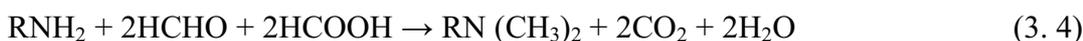
3.2.4d Traitement avec le Méthanol (Estérification)

Le traitement par le méthanol (estérification), consiste à mélanger 9g du support considéré avec 633ml de méthanol pur (99.9%), avec ajout de 5.4ml d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est ensuite chauffé à 60°C pendant 48 heures, suivi d'un lavage du support estérifié un nombre de fois avec l'eau distillée, puis séché à une température de 50-60°C, jusqu'au poids constant. La réaction générale du traitement est représentée par la réaction 3. 3 ci-dessous [157].



3.2.4e Traitement avec le formaldéhyde (Méthylation)

A la température ambiante de 20 ± 2 °C, une masse de 9g de support est mélangé avec 180 ml de formaldéhyde (HCHO) et 360ml d'acide acétique (CH₃COOH). Le mélange est mis sous agitation pendant 6 heures. Le produit obtenu est lavé plusieurs fois, et séché à 50-60°C, jusqu'au poids constant. Le schéma général de la réaction de ce traitement est représenté comme suit [157]:



3.2.4f Traitement avec l'anhydride acétique (Acétylation)

Ce traitement consiste à mélanger d'une masse de 12 g de l'adsorbant avec 64 ml en volume de l'anhydride acétique, suivi d'un chauffage en continu à 80°C pendant 10 heures, pour subir au préalable un lavage avec de l'eau distillée, puis filtré et séché à une température entre 50-60°C. Le schéma réactionnel général est représenté par les deux réactions 3.5 et 3.6 suivantes [157]:



3.2.5 Caractérisation des matériaux

3.2.5a Méthodes de caractérisation physique

- Matières sèches et humidité

La teneur en matière sèche et le taux d'humidité renseignent sur la masse réelle de matériau mise en contact avec les effluents. Ces paramètres ont été déterminés par pesée différentielle d'une quantité connue de matériau (5g), avant et après dessiccation à 105°C pendant 24 heures.

- Matière volatile et teneur en cendres

La teneur en cendres et la matière volatile ont été évaluées par la détermination de la perte de masse, par combustion de 5g de matériau à 550°C dans un four à moufle (Nabertherm, Controller B180) pendant 2 heures de temps. Le calcul a été effectué par pesée différentielle entre la quantité de matière sèche initiale et de celle recueillie à la fin de l'opération de calcination.

- Surface spécifique (Méthode de bleu de méthylène)

• Principe et mode opératoire

Le principe de cette méthode consiste à déterminer la quantité nécessaire de bleu de méthylène, pour recouvrir une couche monomoléculaire, des surfaces externe et interne des particules fines d'un solide en suspension dans l'eau.

Une masse d'environ 1g d'échantillon finement broyée a été mélangée dans un bécher de 100 ml, avec 20 ml d'eau distillée pour réaliser une suspension par agitation continue pendant quelques minutes. Ensuite, cette dernière été dosée par une solution de bleu de méthylène avec une concentration massique connue (goutte à goutte), jusqu'à la persistance de l'auréole bleue claire qui entoure le dépôt central de la tache formée sur le papier filtre [171].

- **Expression des résultats**

La surface globale est en relation directe avec le volume du bleu de méthylène ajouté. Sachant que par définition, la surface globale est proportionnelle à la masse du bleu de méthylène adsorbé par une surface S d'un matériau donné.

D'après la théorie, une molécule de BM occupe en moyenne une surface de 120 \AA^2 il est possible de calculer la surface massique (surface spécifique) via le nombre d'Avogadro. La concentration multipliée par le volume de solution de BM, lui même multiplié par le nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$ molécule / mole), donne le nombre de molécules de BM séquestrées. Ce nombre multiplié par $1.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ et divisé par la masse de substance adsorbante en solution donne la surface massique [172].

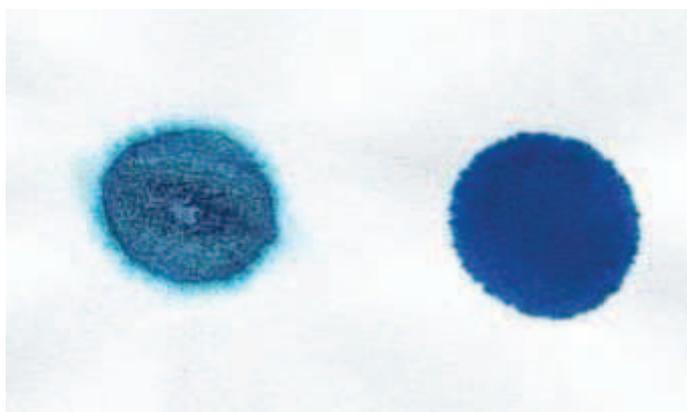


Figure 3.5 : Essai au bleu de méthylène

3.2.5b Méthodes de caractérisation chimique

- Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Des échantillons de matériau (0.1g) ont été mis en contact avec 50ml de solutions basiques de concentration 0.01M de différentes forces, comme indiqué par le tableau 3. 2, et de HCl,

respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10ml de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0.01M. Cette méthode permet également de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Le résultat est exprimé en mmol/g ou meq/g de matériau.

Tableau 3. 1 : Classification des fonctions, selon la méthode de Boehm.

Classification	Bases de dosage	Fonctions
Groupe I	NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , NaOH, NaOC ₂ H ₅	Carboxyliques fortes
Groupe II	Na ₂ CO ₃ , NaOH, NaOC ₂ H ₅	Carboxyliques faibles et lactones
Groupe III	NaOH, NaOC ₂ H ₅	Phénoliques
Groupe IV	NaOC ₂ H ₅	Carbonyles

Les groupements carbonyles n'ont pas été déterminés, du fait que ces derniers sont rarement pris en compte dans la plupart des données rapportées dans la littérature concernant la chimie de surface des biosorbants. Le protocole de la méthode de Boehm est présenté comme suit :

- **protocole opératoire**

Le dosage des fonctions de surface oxygénées acides est basé sur leur neutralisation par des bases de force croissante (NaHCO₃, Na₂CO₃ et NaOH). Ainsi, la neutralisation de 0.1g de matériau est réalisée par ajout de 50 ml d'une solution de base de normalité environ 0.01M en présence d'hélianthine pour NaHCO₃, et Na₂CO₃, et de phénophtaléine pour NaOH.

Les concentrations en chacun des groupes sont alors calculées selon :

$$GI = [\text{NaHCO}_3]; \text{GII} = [\text{Na}_2\text{CO}_3] - [\text{NaHCO}_3] \text{ et } \text{GIII} = [\text{NaOH}] - [\text{Na}_2\text{CO}_3]$$

Le dosage des fonctions oxygénées basiques de surface est réalisé de la même façon, en agitant 0.1g de matériau dans 50 ml d'acide chlorhydrique et en dosant 10 ml de filtrat par de la soude 0.01M en présence de phénophtaléine.

- Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge a été réalisée au sein de Laboratoire de Technologie des matériaux et de génie de procédés (LTMGP), département de génie de procédés, université A. MIRA de Bejaia, afin d'identifier le plus possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface des matériaux. Méthode non

destructive, la spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude de l'absorption par échantillon des radiations électromagnétiques.

- **Protocole expérimental**

L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles fabriquée à partir de bromure de potassium (KBr) en ajoutant une masse de matériau finement broyé en respectant des proportions déterminées. L'analyse des pastilles est effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type SHIMADZU FTIR 8400.

3.2.5c Propriétés en milieu aqueux

- Capacité de rétention d'eau

La capacité de rétention d'eau a été déterminée en mettant en contact 0.3g de matériau (0.315mm) avec de l'eau distillée. La suspension a été agitée pendant 16 heures à 4°C au moyen d'un agitateur magnétique. Filtré pendant deux heures, le matériau a été pesé avant et après séchage à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La CRE est exprimée en gramme d'eau par gramme de biosorbant sec [75].

- Gonflement

Le gonflement correspond à l'augmentation de volume d'une masse connue de biosorbant mise en contact avec de l'eau distillée. Sa détermination a été effectuée en mesurant le volume occupé dans une éprouvette de 100 ml par une masse connue de matériau (0.315mm) sec (1g). Après avoir ajouté de l'eau distillée, la suspension a été homogénéisée et laissée au repos à la température ambiante pendant 24 heures. Le gonflement est exprimé par le rapport du volume d'échantillon hydraté à celui de l'échantillon sec. L'essai a été réalisé en duplicat.

- pH d'équilibre

Le pH d'équilibre a été déterminé, en mettant 1 g de matériaux (0.315mm) en contact avec 100ml d'eau distillée (pH= 5.2±0.2). L'échantillon a été agité à 300 tr/min, pendant 24 heures. Les mesures du pH ont été effectuées toutes les 25 minutes à l'aide d'un pH-mètre de type pHM210 (Standard pH-mètre, MeterLab) jusqu'à l'équilibre. Au terme des 24 h, le pH d'équilibre des échantillons a été de nouveau mesuré.

- Détermination de pH_{pzc}

- ✓ Préparation d'une solution de NaCl de (0.01N) ;
- ✓ Ajustement de pH (2, 4, 6, 8, 10 et 12) puis introduction d'une masse de support;
- ✓ Agitation pendant 48h (à une température ambiante) ;
- ✓ Mesure du pH final dans chaque solution ;

- ✓ Tracé du pH final en fonction de pH initial et de la bissectrice. L'intersection des deux donne le pH_{pzc} .

3.2.6 Les solutions

Tous les produits utilisés sont de qualité analytique reconnue (PRS Panreac et PRS chiminova). Les solutions mères de concentration 1g/l pour le cuivre est préparée à partir du sel de cuivre qui est le sulfate hydraté de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$).

Les solutions mères de concentration 0.5g/l pour les colorants sont préparées à partir de sa poudre. Pour le phénol la concentration de la solution mère est de 1g/l. Les solutions étudiées ont été synthétisées par dilutions successives de la solution mère jusqu'à l'obtention des concentrations désirées. Le pH des solutions est ajusté avec de l'acide nitrique HNO_3 0.1N(ou 1N) et la soude caustique NaOH 0.1N (1N), tout en mesurant ces valeurs à l'aide d'un pH-mètre de type pHM210 (Standard pH-mètre, MeterLab).

Les solutions étalons des polluants sont préparées à partir de la solution mère déjà préparée, et qui ont aussi servi à l'établissement de la courbe d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations.

3.2.7 Protocole suivi et détermination des concentrations des polluants

- Préparation d'une suspension support- solution avec un rapport solide /liquide désiré;
- Mise sous agitation à la température ambiante et avec une vitesse moyenne;
- Prélèvement avec une seringue d'un volume de 5ml de la suspension à différents temps de réaction;
- Filtration de la suspension à l'aide du papier filtre pour le support brut, et des filtres milli pores de diamètre $0.2\mu\text{m}$ pour les supports traités;
- Analyse du filtrat par absorption atomique pour les ions du cuivre, et par l'UV- Visible pour le méthyle orange, bleu de méthylène et le phénol ;

3.3 Les méthodes d'analyse des polluants

Deux méthodes d'analyse ont été considérées dans ce travail. Pour le méthyle orange, le bleu de méthylène et le phénol, l'analyse est réalisée par spectroscopie UV visible de type SHIMADZU UV- 160A. Cependant, pour les cations métalliques du cuivre, le Spectrophotomètre RAYLEIGH d'absorption atomique de type AA a été utilisé vu sa grande précision pour les faibles concentrations.

3.3.1 Principe d'une détermination par spectroscopie d'absorption

Un échantillon de la substance à examiner est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée ou variable, qui est absorbé.

3.3.2 La loi de Beer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible (voir figure 3.6). Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k C l \quad (3.1)$$

Avec :

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

I_0 : intensité du faisceau incident (A) ;

k : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{l.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$) ;

C : concentration massique du composé dosé (g/l) ;

l : épaisseur de la cuve (cm).

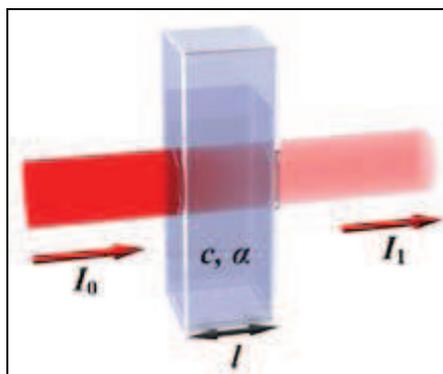


Figure 3. 6 : La loi de Beer Lambert.

Des écarts par rapport à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, une insuffisance de résolution ou des problèmes instrumentaux. [173 ; 75].

Validité de la loi de Beer-Lambert

Bien que les équipements soient conçus avec un pouvoir de résolution élevé, de légères variations du coefficient spécifique d'absorption peuvent être constatées d'un équipement à un autre ou sur même équipement selon des conditions opératoires choisies, dues au fait que la loi de Beer-Lambert n'est vraie que si le rayonnement est

rigoureusement monochromatique, dû à la détermination du coefficient spécifique d'absorption apparent lié au mode opératoire retenu.

Dans la pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert qui ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante [175].

3.3.3 La spectrophotométrie d'absorption UV visible

3.3.3a L'appareillage

Les différentes parties essentielles d'un spectrophotomètre sont :

- **Source lumineuse**

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié.

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre 180 – 380 nm. La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre 200 – 350 nm.

Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre 250 – 350 nm. La région du spectre visible entre 350 – 800 nm est donc couverte [176].

- **Fentes**

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a également pour rôle de réduire la largeur de la raie (λ) afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

- **Sélecteur de longueur d'onde**

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

- **Cuvettes**

Les cuvettes contenant les échantillons en solution doivent laisser passer la lumière dans la région étudiée.

Dans la région ultraviolette, des cuvettes de quartz sont utilisées, alors que dans la région du spectre visible, des cuvettes en pyrex ou en plastiques polystyrène, peuvent être utilisées. Elles peuvent avoir différentes formes: carrées, rectangulaires ou cylindriques et

leur largeur qui correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm [176].



Figure 3. 7 : L'appareille de spectrophotomètre UV-Visible.

3.3.3b Principe de fonctionnement

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes et des énergies de vibration et rotation due aux mouvements internes de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement la spectroscopie, car leur énergie n'est pas quantifiée.

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible) et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge.

L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [177].

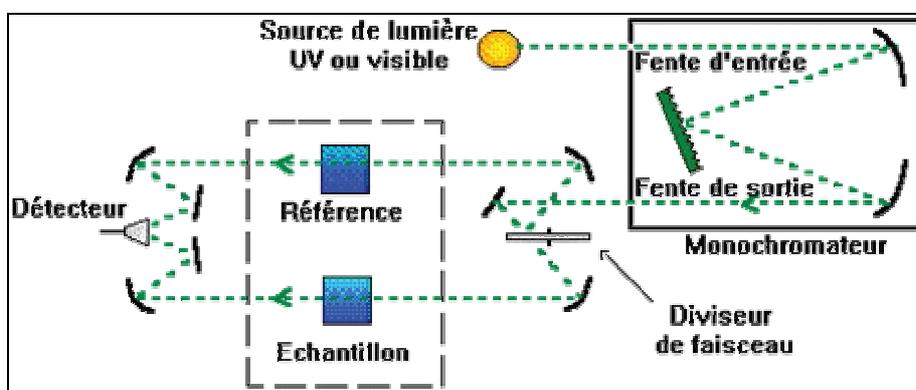


Figure 3. 8 : L'appareillage d'un spectrophotomètre UV-visible.

3.3.4 L'absorption atomique

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique qui s'est largement développée ces dernières années, bien que le phénomène de base fût déjà connu depuis très longtemps. Son champ d'application est considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées. Elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques.

Les éléments présents dans l'eau peuvent être classés, en fonction de l'analyse par absorption atomique comme suit:

- Eléments prédominants, tel que le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium, que l'on trouve dans les eaux à des concentrations largement supérieures aux limites de détection de la méthode par absorption atomique ;
- Eléments à l'état de traces, tels que le chrome, le cuivre, le fer, le manganèse, le zinc.

3.3.4a Principe de la méthode

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état fondamental, et à le balayer par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celui émis par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental.

La fraction absorbée du rayonnement incident est liée à la concentration de l'élément considéré par la loi de Beer-Lambert décrite ci dessus [178].

3.3.4b Appareillage

L'application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'analyse quantitative élémentaire nécessite (voir figure 3.9):

- Un flux de photons de longueur d'onde comprise entre deux valeurs λ_1 et λ_2 et centré sur une valeur λ_0 fonction de l'élément à analyser. Le générateur de photons le plus répandu est la lampe à cathode creuse constituée du métal à doser qui est volatilisé et excité par décharge cathodique dans une atmosphère gazeuse (néon ou argon) à de basses pressions;
- Un dispositif qui convertit l'élément à l'état d'atomes (un générateur d'atomes ou source d'atomisation), c'est un système de nébulisation suivi d'une chambre de pré mélange et de décantation, il alimente un brûleur de type laminaire muni d'une fente longitudinale pouvant atteindre 15cm ou de plusieurs séries de fentes transversales ;

- Un dispositif optique sélecteur de radiation (monochromateur)
- Un ensemble électrique de mesure qui permet d'évaluer les grandeurs des flux adsorbés (détecteur) [179].

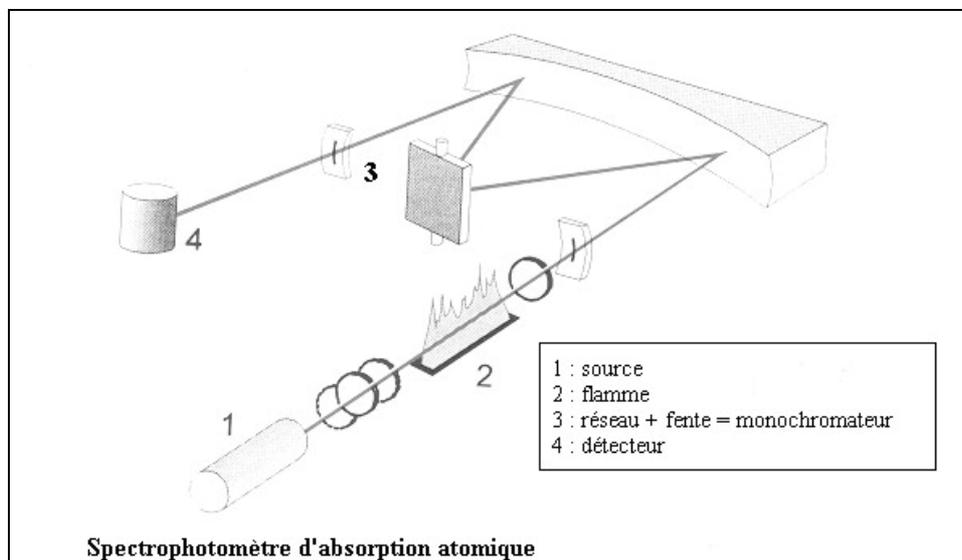


Figure 3. 9 : L'appareillage de l'absorption atomique.

3.3.4c Principe de fonctionnement de l'appareil

Le principe de fonctionnement de l'appareil est le suivant: la source de photons émet une raie étroite de spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément étudié. Elle est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié. La radiation parasite émise par la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption [180].

3.4 Analyse du Bleu de méthylène, Méthyle orange et le phénol par UV-Visible

Les spectres d'adsorption de Bleu de méthylène, Méthyle orange et le phénol révèle l'existence d'une bande d'adsorption correspondant a la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Les longueurs d'onde pour les trois polluants : le Bleu de méthylène, Méthyle orange et le phénol sont $\lambda_{\max} = 664.5 \text{ nm}$, $\lambda_{\max} = 463.0 \text{ nm}$, $\lambda_{\max} = 270.0 \text{ nm}$ respectivement.

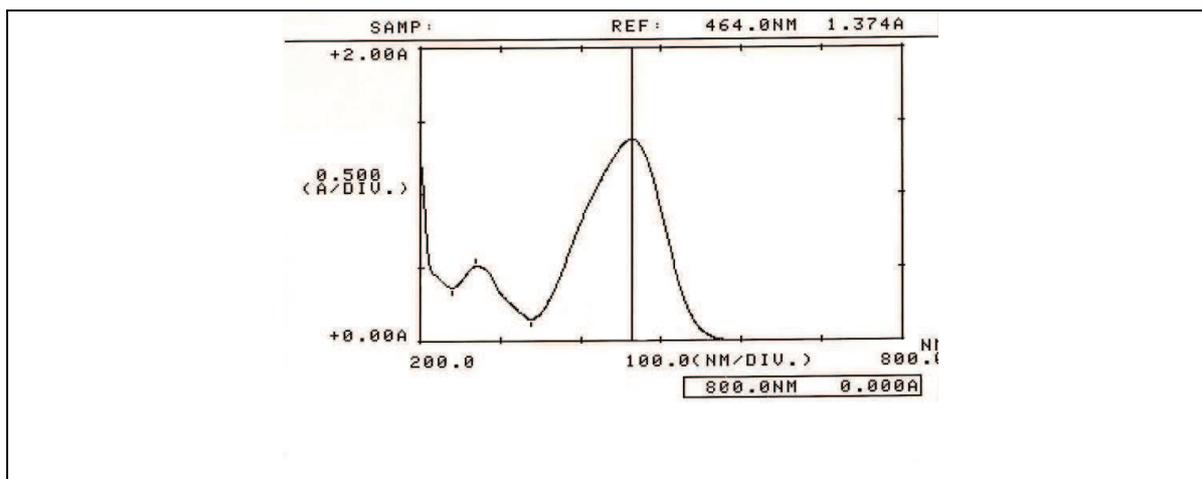


Figure 3. 10 : Spectrophotomètre UV visible pour le méthyle orange à pH = 5.3

Par la suite, une courbe d'étalonnage a été obtenue, exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en polluants représentée en l'annexe.

Cette courbe a servi de base dans l'analyse quantitative du polluant en question durant de la régression linéaire.

3.5 La désorption du bleu de méthylène

- ✓ Introduction de 50mg/l d'une masse de support chargé en polluant dans un bécher;
- ✓ Préparation d'une solution de HCl (0.1N) agent de désorption ;
- ✓ Agitation pendant 60 min avec des prélèvements, à des intervalles de dix minutes à une vitesse d'agitation de 190tr/min ;
- ✓ Filtration par le papier filtre ;
- ✓ Analyse les échantillons par l'UV-Visible [180].



CHAPITRE 4

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

DES BIOSORBANTS

CHAPITRE 4

Caractérisations physicochimiques de biosorbants

4.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre consiste en une étude macroscopique des capacités de rétention des supports considérés. Pour une bonne compréhension des propriétés correspondantes et afin d'établir d'éventuelles corrélations entre ces matériaux et leurs capacités de rétention envers les polluants choisis, les techniques de caractérisation physico-chimiques suivantes ont été considérées.

4.2 Caractéristiques physiques

4.2.1 L'humidité et la teneur en cendres

Le tableau (4.1) présente quelques caractéristiques physiques des différents supports utilisés qui sont les écorces d'oranges brutes (**EOB**), activées (**EOA**) et calcinées (**EOC**), les écorces de bananes brutes (**EBB**), activées (**EBA**) et calcinées (**EBC**). D'après le tableau ci-dessous, l'écorce de banane à l'état brut présente les taux d'humidité (13.148 %) et de matière minérale (19.055%) les plus élevés, ainsi qu'un taux en matière volatile (80.945%) inférieur à celui des écorces d'orange brutes (97.014%). Il peut être constaté que le traitement par calcination a fait augmenter les pourcentages de la matière sèche de 92.097 à 94.87% et de 86.851 à 93.788% et fait diminuer les taux d'humidité de 7.903 à 5.130% et de 13.148 à 6.212% pour les écorces d'oranges et de bananes respectivement.

D'après la littérature, les écorces d'oranges et de bananes présentent des teneurs en matières minérales (cendres) très proches. À titre d'exemple, Jamil et Coll. ont déterminé une teneur en cendres pour les épiluchures de banane de 19% qui est identique à celle trouvée dans cette étude, contrairement aux pourcentages de la matière sèche (90.4%) et d'humidité (9.6%) qui sont assez différentes [181].

Tableau 4.1 : Humidité et teneur en cendres des différents solides étudiés

Matériau	Matière sèche (%)	Humidité (%)	Matière Volatile (%)	Teneur en Cendre (%)
EOB	92.097	7.903	97.014	2.986
EOA	91.510	8.490	-	-
EOC	94.870	5.130	-	-
EBB	86.851	13.148	80.945	19.055
EBA	92.003	7.997	-	-
EBC	93.788	6.212	-	-

En effet, Achak et Coll. [167], ainsi que Kamsonlian et Coll. [182] ont déterminé des teneurs en cendres pour les EBB de 3.85% et 3.35%, respectivement, après une calcination à 450°C pendant 4 heures. Ceci explique la différence entre ces dernières et la valeur trouvée dans le cadre de la présente étude qui est de l'ordre de 19.055%. Aussi les taux d'humidité sont assez proches et sont de 13.55% et 12.20%, respectivement, en concordance avec la valeur du taux d'humidité de 13.148% obtenue dans ce travail pour les EBB. La teneur en cendres peut influencer le rendement en charbon actif où plus elle est importante plus le rendement en charbon actif est élevé.

Concernant les écorces d'orange brutes (EOB), Kamsonlian et Coll. ont trouvé une teneur en cendres du même ordre de grandeur que celle obtenue dans cette étude, et qui est de 3.10% [182].

4.2.2 Surface spécifique

Les résultats présentés dans le tableau (4.2), montrent que les activations chimiques et thermiques (calcination) ont permis d'augmenter significativement la surface spécifique des deux matériaux (EO et EB), mais les surfaces spécifiques des matériaux restent faible en comparaison avec les charbons actifs commerciaux. Ceci est cohérent avec ce qui a été mentionné dans la littérature (voir chapitre 2), concernant le faible développement de la structure poreuse des biosorbants par rapport à celle des charbons actifs.

Dans la littérature des valeurs légèrement différentes de la surface spécifique des peaux de banane et d'orange à l'état brut peuvent être trouvées. À titre d'exemple Renata et Coll. ont déterminé une valeur de $2.0 \pm 0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un diamètre des pores de 10.5 Å et cela

pour les EBB [183]. Feng Ning-chuan et Coll. ont déterminé une autre valeur pour la peau d'orange qui est de $0.83 \text{ m}^2/\text{g}$ en utilisant la méthode BET. [184].

Tableau 4.2: Surfaces spécifiques des différents matériaux

Matériau	Surface spécifique (m^2/g)
EOB	1.581
EOA	13.556
EOC	11.296
EBB	2.259
EBA	6.778
EBC	9.037

Kamsonlian et Coll. ont déterminé des valeurs de la surface spécifique des peaux d'oranges et de bananes de $1.856 \text{ m}^2/\text{g}$ et $2.341 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement, en utilisant la méthode de BET [182]. Ces dernières valeurs sont comparables à celles obtenues dans cette étude et qui sont de 1.581 et $2.259 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les EOB les EBB respectivement.

4.2.3 Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface.

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons – matière.

- D'après Feng Ning-chuan et Coll., les micrographes électroniques à balayage indiquent clairement la texture extérieure et la morphologie de l'adsorbant (Figure 4.1). La morphologie externe de la surface des EOB est différente de celle de l'EO traitée avec le NaOH. Après avoir été traité avec de l'hydroxyde de sodium, l'EO a une structure très irrégulière et plus poreuse que EO à l'état brut, et donc une surface spécifique plus grande, justifiant une meilleure capacité d'adsorption. Les surfaces spécifiques d'EO et EO_{NaOH} déterminées par la méthode de BET sont de 0.83 et $1.17 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement [184].

- Les images de MEB rapportées dans le travail d'Annadurai et Coll. [99], des écorces de banane (a) et d'orange (b) ont montré que les pores dans les particules des peaux sont

fortement hétérogènes. Cependant, ce n'est pas le cas après adsorption (Figure 4.2c et 4.2d). En effet après adsorption de colorant, un changement de la structure des écorces a été observé et elles semblent avoir une surface rugueuse des pores parce qu'ils sont partiellement couverts par des molécules de colorant [99].

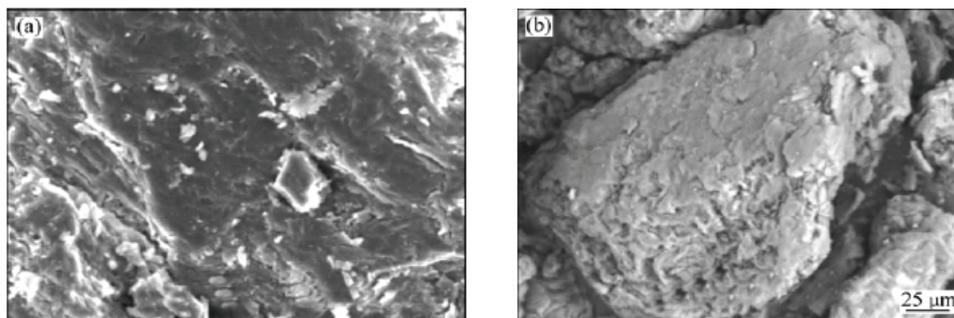


Figure 4.1: MEB de peau d'orange (a) brut (b) traité avec NaOH [99]

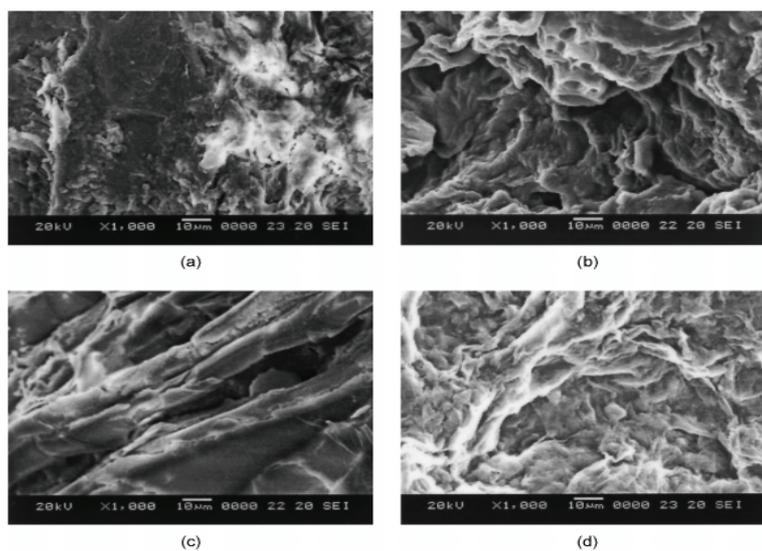


Figure 4.2: MEB de peau de banane (a), d'orange brut (b), et après adsorption du colorant (c) et (d) [99]

- La caractérisation des peaux de bananes et d'oranges a été étudiée aussi par Kamsonlian et Coll. à l'aide du micrographe MEB. Les figures 4.3(a) et 4.3(b) montrent leur comportement morphologique, confirmant qu'elles ont une surface irrégulière et poreuse [182].

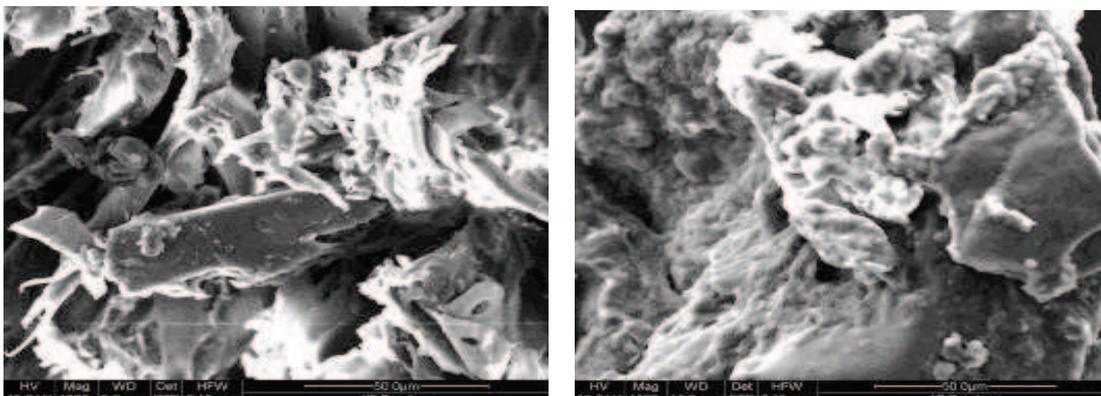


Figure 4.3: (a) MEB de peau de banane (b) de peau d'orange [182].

- La figure 4.4 montre que la surface de l'EOP est un arrangement cellulaire continu avec des pores autour de 20 μm de diamètre. Cette porosité de peau d'orange est située dans la zone d'albedo, sa partie blanche et spongieuse qui se compose des cellules parenchymateuses agrandies avec les grands espaces intercellulaires, comme montré

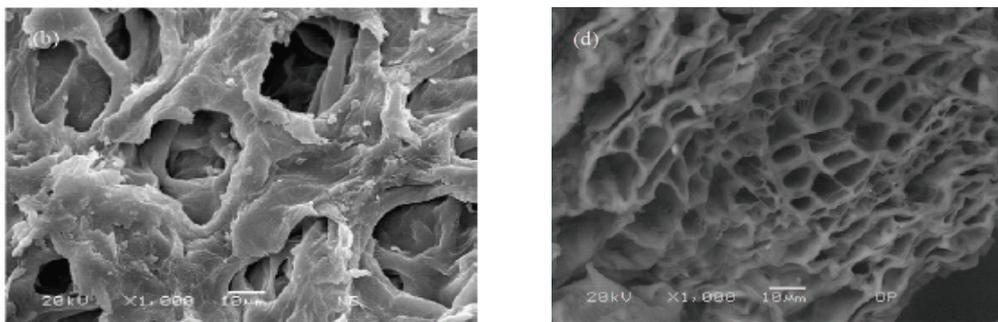


Figure 4.4 : MEB de peau d'orange du Mexique (b) orange brut, (d) orange traité par formaldéhyde [185]

dans le micrographe. L'écorce d'orange a également une structure cellulaire très compacte, appelée la zone de flavedo, contenant des glandes d'huile en étant couverte d'une couche de cire normale [185].

4.3 Caractéristiques chimiques

4.3.1 Composition élémentaire

D'après la littérature, les pourcentages massiques de la composition chimique disponible sur la surface des écorces de banane et d'orange sont montrés dans le tableau (4.3).

Il est clair que les proportions de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique et acide des deux matériaux.

Comme il a été mentionné dans la partie bibliographique (sec. 2.3.2.1) l'oxygène est mis en cause par des chercheurs pour le caractère acide des adsorbants, y compris les charbons actifs commerciaux.

Tableau 4.3: Les principaux composés élémentaires de la peau de banane et d'orange brute d'après la littérature.

(%)	C	O	N	H	K	Na	Si	Al	Cl	Ca	Mg
EOB₁	30.12	44.12	-	-	13.02	1.30	1.12	1.34	-	0.4	3.30
EOB₂	42.2	51.4	1.0	5.4	-	-	-	-	-	-	-
EBB₁	33.22	41.81	-	-	15.60	2.03	1.32	0.8	-	0.32	2.33
EBB₂	31.79	42.87	-	-	14.86	1.33	1.48	1.05	3.22	-	-

₁ [182]; ₂ [154]; ₂ [167]

4.3.2 Chimie de surface

- Résultats du dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Les résultats de dosage des fonctions de surface des matériaux par la méthode de Boehm sont résumés dans le tableau (4.4) où il peut être constaté que la chimie de surface des deux matériaux est légèrement affectée par les activations à l'exception des écorces de banane qui ont montré une différence à l'état calciné.

Tableau 4.4: Fonctions de surfaces des matériaux à différents états

Matériau	Fonctions carboxyles (mmol/g)	Fonctions lactones (mmol/g)	Fonctions phénols (mmol/g)	Total de fonctions acides	Fonctions basiques (mmol/g)
EOB	2.560	1.532	3.842	7.933	2.336
EOA	3.175	1.994	2.349	7.517	2.4
EOC	2.6	1.384	2.870	6.855	2.989
EBB	2.469	1.427	2.937	6.834	2.358
EBA	2.387	1.069	3.088	6.724	4.717
EBC	1.724	0.660	2.042	4.494	4.673

Pour les écorces d'orange, le traitement avec l'acide sulfurique a provoqué une augmentation des groupements carboxyles, ce qui a causé une augmentation de l'acidité de la surface. La calcination a induit une diminution de la teneur en fonctions phénols, provoquant une légère diminution des fonctions lactones, d'où une augmentation de la teneur en groupement basiques de la surface de 2.3 à 2.98 mmol/g.

Concernant les écorces de bananes, les données montrent que la surface de ce support à l'état brut a un caractère acide mais plus faible que celui des peaux d'orange. L'activation avec la soude caustique a engendré une augmentation des fonctions phénols (hydroxyles) et une légère diminution des autres groupements. Par conséquent, une élévation du caractère basique est notée. Pour l'activation thermique, les résultats montrent clairement que les groupements basiques prédominent sur la surface du matériau, où il y a une réduction de tous les groupements fonctionnels acides.

- ***Résultats de l'analyse des fonctions de surfaces par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier***

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface des épiluchures d'oranges et de bananes, leurs structures ont été observées par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus pour les deux matériaux à l'état brut et activés sont présentés sur les figures (4.5) et (4.6).

Les figures (4.5) et (4.6) montrent les spectres de FTIR des écorces sèches de bananes et d'oranges avec une dimension particulière de 0.315mm de diamètre.

Le spectre d'EBB présente une large bande dans la région de $3674 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH (de carboxyle, phénols ou alcools) ou lié aux groupements amines (NH). Dans la même région, un maximum vers 3550 cm^{-1} est observé sur le spectre d'EBA (écorces de banane activé) ce qui confirme l'existence des groupements fonctionnels hydroxyles; cette bande a été réduite dans le cas d'EBC (écorces de banane calcinés). Des bandes à 2941, 2880 et 2830 cm^{-1} caractérisent généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques. Elles sont un peu intenses pour l'EBA et presque indétectables pour l'EBC. La bande apparaissant sur le spectre d'EBA à 1728 cm^{-1} a été attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques, groupes acétate (COO^-), cétones, aldéhydes ou lactones [181]. En tenant compte du fait que le caractère acide d'EBA (écorces de banane activée par NaOH) diminue l'intensité élevée de la bande de

carbonyle (C=O) dans ce matériau ainsi que l'absence des fonctions carboxyles comme il est observé précédemment par le dosage de Boehm, suggérant la présence des groupes cétones. Tous les spectres de la figure (4.7) montrent également des forts pics dans la région spectrale entre 1394 et 1050cm^{-1} , communément décrite dans les carbones oxydés et attribuée à l'élongation de C-O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters [154]. Les changements de cette bande résultent habituellement de la complexation de l'oxygène carboxylique [182]. La large bande dans la région de 762 cm^{-1} a été attribuée aux déformations des liaisons C-H aromatique. Le spectre d'EBC montre une réduction remarquable des bandes dans la région $1394\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ et une apparition d'un pic à 1006cm^{-1} qui représente une élongation des liaisons C-F, sont observées.

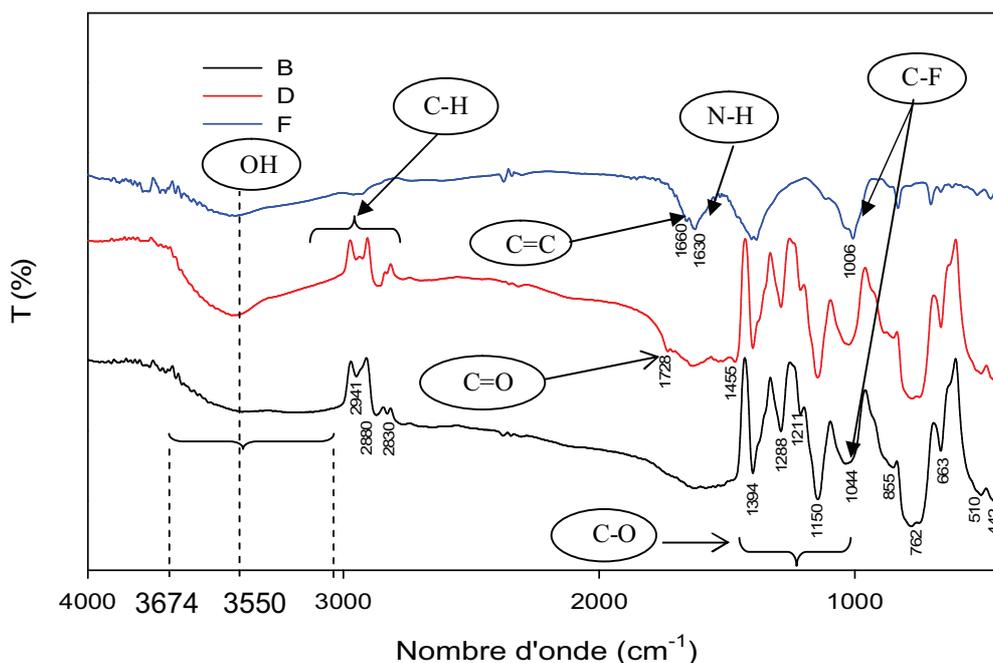


Figure 4.5 : Spectres IR pour les EBB (B), EBA (D) et EBC (F).

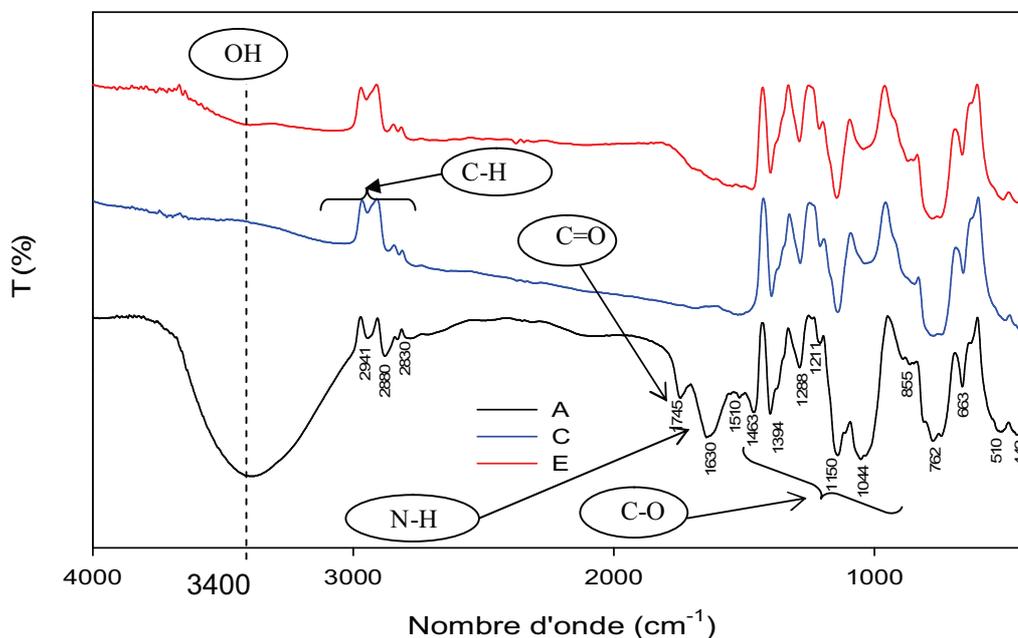


Figure 4.6 : Spectres IR pour les EOB (A), EOA(C) et EOC (E).

Pour les écorces d'orange (figure 4.7), les spectres IR montrent une distribution des pics presque similaire pour les trois types de matériaux à l'exception de la bande à 3400cm^{-1} qui fait la différence entre l'EO à l'état brut et traité. Les bandes $2941\text{-}2880\text{cm}^{-1}$ représentent toujours les vibrations d'élongation C-H aliphatique, et restent inchangées en activant l'EO thermiquement ou chimiquement, mais leurs teneurs augmentent. Dans la région $2000\text{-}1000\text{cm}^{-1}$, le pic à 1745cm^{-1} indique la présence des vibrations d'élongation C=O. Autour de 1630cm^{-1} , ce sont les liaisons N-H d'une amine ou amide. Les pics de 1463 à 1044cm^{-1} sont dus aux vibrations d'élongation C-O d'un ester, éther, acide carboxylique ou alcool. Des pics semblables sont observés par Khormaei et Coll. [170]. Les bandes enregistrées à 762 et 665cm^{-1} sont résultantes de la déformation des C-H aromatiques di- substitués ou tri -substitués où le carbone est hybridé sp^2 . Les bandes à 663 et 510cm^{-1} peuvent être dues à l'élongation de liaison C-Br.

Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres sont restées globalement inchangées, tandis que la teneur du matériau traité en

groupements fonctionnels a augmenté. Le tableau (4.5) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes.

Tableau 4.5 : Attributions des bandes IR existants dans les différents matériaux étudiés.

	<i>Liaison</i>	<i>Nature</i>	<i>Longueur d'onde (cm⁻¹)</i>
<i>EBB</i>	O-H ou N-H C _{sp3} -H aliphatique C-O C-F C _{sp2} -H aromatique C-Br	Élongation Élongation Élongation Élongation Déformation Élongation	3100-3600 2830-2941 1150-1394 1044 762 510-663
<i>EBA</i>	O-H C-H aliphatique C=O C-O C-F C _{sp2} -H aromatique C-Br	Élongation Élongation Élongation Élongation Élongation Déformation Élongation	3550 2880-2941 1728 1150-1394 1040 762 510-663
<i>EBC</i>	O-H ou N-H C=C cis(RCH=CHR) N-H C-F	Élongation Élongation Déformation Élongation	3550 1660 1630 1006
<i>EOB</i>	O-H ou N-H C _{sp3} -H aliphatique C=O N-H (amine ou amide) C-O C _{sp2} -H aromatique C-Br	Élongation Élongation Élongation Déformation Élongation Déformation Élongation	3400 2880-2941 1745 1630 1044 -1463 762 663 et 510
<i>EOA</i>	C _{sp3} -H aliphatique C-O C _{sp2} -H aromatique C-Br	Élongation Élongation Déformation Élongation	2880-2941 1150 – 1394 762 663 et 510
<i>EOC</i>	C _{sp3} -H aliphatique C-O C _{sp2} -H aromatique C-Br	Élongation Élongation Déformation Élongation	2880-2941 1150 – 1394 762 663 et 510

4.4 Propriétés en milieu aqueux

4.4.1 La capacité de rétention de l'eau (CRE)

Le tableau (4.6) représente des capacités de rétention d'eau des deux matériaux utilisés qui sont les EO et de les EB à l'état brut et après traitement chimique et thermique. Ces résultats montrent l'aptitude de chaque matériau à contenir une quantité d'eau ce qui traduit une certaine affinité qui peut être synonyme de l'augmentation de leur surface spécifique en milieu aqueux, ou aussi être un facteur limitant de leur capacité d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques [75].

A partir du tableau (4.6), il est clair que les biosorbants à l'état brut ont des CRE plus grandes qu'à l'état activé chimiquement ou calciné. Ces données confirment le faible taux d'humidité des matériaux calcinés et une teneur plus importante en matière volatile, indiquant la présence des composés organiques (le pourcentage de carbone est le plus élevé).

Tableau 4.6 : Les capacités de rétention des matériaux bruts et activés.

Matériau	EOB	EOA	EOC	EBB	EBA	EBC
CRE (g _{eau} /g _{mat})	6.871	2.713	0.680	8.780	7.833	0.200

4.4.2 Le gonflement

Les gonflements moyens des peaux d'orange et de banane étudiés sont de 10% et 5%, respectivement. Ce phénomène peut bloquer l'utilisation de ces matériaux lors de la conduite des essais en colonne, et il peut aussi être le facteur essentiel du colmatage des filtres millipores utilisés pour la filtration, d'où l'utilisation du papier filtre durant notre étude au laboratoire.

4.4.3 Le pH d'équilibre

Le tableau (4.7) résume les mesures de pH d'équilibre effectuées sur les suspensions des matériaux avec de l'eau distillée.

Tableau 4.7: Les pH d'équilibre pour chaque biosorbants.

Matériau	EOB	EOA	EOC	EBB	EBA	EBC
pH _{équil}	3.42	2.62	7.94	4.85	6.23	9.78

Le pH des deux supports EO et EB à l'état brut est de 3.4 et 4.8 respectivement et il est clair que les deux pH sont acides. Par la suite une augmentation de pH a été montrée pour les deux matériaux après activation thermique (calcination), alors que le traitement chimique avec de l'acide sulfurique des peaux d'orange a fait diminuer le pH d'équilibre de 3.4 à 2.6. Concernant les peaux de banane, l'activation avec le NaOH a provoqué une augmentation du pH de 4.8 à 6.2, ce qui explique l'effet de la nature de l'activation effectuée sur matériaux.

4.4.4 Le pH du point zéro charge (pH_{pzc})

La figure (4.7) montre les graphes de la dérivée du pH pour chaque échantillon de matériaux à partir duquel les pH_{pzc} sont déduits.

Le pH avec lequel la charge de la surface pleine est zéro est mentionné comme le point nul de charge (pH_{pzc}). Au-dessus du pH_{pzc} la charge extérieure de l'adsorbant est négative [170].

Tableau 4.8 : Comparaison entre le pH_{pzc} et le pH d'équilibre

Matériau	EOB	EOA	EOC	EBB	EBA	EBC
pH_{pzc}	3.87	3.63	7.84	5.60	7.03	9.08
pH_{equil}	3.42	2.62	7.94	4.85	6.23	9.78

Le tableau (4.8) montre que les valeurs du pH_{pzc} sont du même ordre de grandeur que les pH d'équilibre pour les deux supports à l'état brut et après traitement chimique et physique. Les épluchures d'orange ont une surface de caractère acide qui a augmenté avec le traitement acide subi où le pH_{pzc} a diminué de 3.87 à 3.63. Contrairement, la calcination change carrément le caractère de surface en basique avec une valeur de pH de 7.84.

D'autre part, les épluchures de banane ont une surface légèrement acide où le pH_{pzc} est de 5.6, qui a augmenté à 7.03 par la modification de la surface en utilisant NaOH. Le traitement thermique a aussi favorisé le caractère basique et le point nul de la charge de la surface est atteint la valeur 9.08. Ces résultats rejoignent les constatations précédentes relatives à l'analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm.

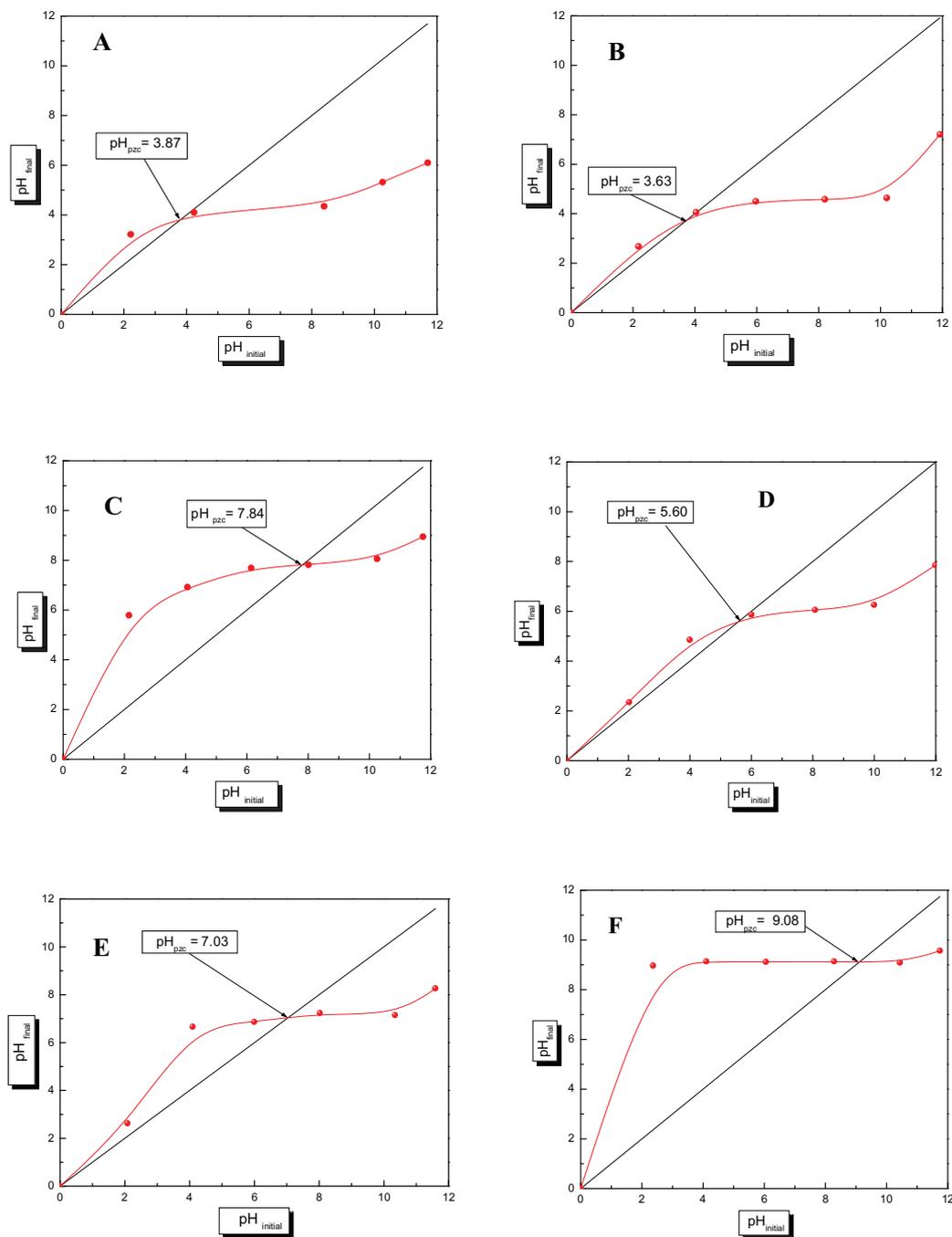


Figure 4.7 : Détermination du pH_{pzc} : EOB(A), EOA(B), EOC(C), EBB(D), EBA(E), EBC(F).

4.5 Conclusion

A la lumière de ces résultats, il apparaît que les propriétés des écorces d'orange et de banane sont sensiblement affectées par les modifications apportées à ces deux matériaux.

Dans le cas de l'écorce d'orange, parmi les résultats les plus marquants concernent notamment le renforcement des groupements fonctionnels carboxyles et lactones en traitant ces écorces chimiquement par l'acide sulfurique, parallèlement à l'élimination des groupements phénols (OH) et la création des fonctions basiques. En même temps, il y a un faible changement des groupements fonctionnels dans le cas de la calcination.

Dans le cas des écorces de banane, les résultats montrent une réduction des fonctions carboxyles et surtout les fonctions lactones, chose qui fait augmenter le caractère basique de la surface des écorces de banane en activant ces derniers thermiquement. Les valeurs de pH d'équilibre et pH_{pzc} , sont des arguments pour ces résultats.

Les images de MEB des deux matériaux montrent que la surface est toujours hétérogène, irrégulière et poreuse, ces résultats sont apportés à partir de différents travaux qui ont utilisé ces matériaux à l'état brut et modifié.

Les spectres IR montrent une distribution similaire des pics identifiés pour les deux matériaux avec un changement marqué dans la section d'élongation ($>1500\text{cm}^{-1}$).



CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 5

Résultats et Discussions

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, Tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du méthyle orange et du bleu de méthylène (colorants) comme polluants organiques, et du cuivre comme contaminant métallique, sur les écorces d'orange et de bananes comme matériaux naturels adsorbants, à l'état brut ou après prétraitement chimique ou thermique. (EOB, EOA, EOC). Pour chaque polluant, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides, à l'état brut ou après activation thermique et chimique.

5.2 Adsorption des ions de cuivre sur les écorces d'oranges

5.2.1 Adsorption des Cu(II) sur les écorces d'orange bruts (EOB)

Pour étudier la rétention des ions de cuivre par adsorption sur les écorces d'orange, le plan de travail expérimental suivi a été comme suit:

- Etude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale et la nature du prétraitement chimique appliqué au support, sur le processus de rétention des Cu(II), en faisant varier un seul paramètre à la fois, maintenant les autres constants;
- La Détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption;
- Détermination de la cinétique d'adsorption.

5.2.1a L'effet des paramètres physico chimiques

- L'effet du temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Ce paramètre est étudié dans le cas de la rétention des ions de

cuire par les écorces d'orange à l'état brut (EOB) et à l'état traité avec, la soude caustique (EO_{NaOH} , l'acide sulfurique (EOA), et le support estérifié avec du méthanol ($\text{EO}_{\text{Estér}}$).

La figure (5.1) représente la variation de la capacité d'adsorption (q) en fonction du temps de contact où la forme des courbes montrée est typique de celles de saturation avec une légère différence qualitative et quantitative, mais avec des vitesses d'adsorption de Cu^{2+} assez importantes pendant les cinq premières minutes pour les supports traités (EO_{NaOH} , $\text{EO}_{\text{Estér}}$ et EOA) et les dix premières minutes pour le support brut (EOB), avant de diminuer tendant vers la saturation (palier d'équilibre). Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption sont vacants donc facilement accessibles aux ions métalliques d'où un taux plus élevé d'adsorption, en plus du fait aussi que le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevé au début de la mise en contact des phases solides et liquides. Cependant, après la période initiale, l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant [8]. L'élimination rapide des cations métalliques a une importance pratique significative, car ceci facilitera l'utilisation de volumes réduits d'adsorbant, et assurera donc l'efficacité et l'économie du procédé. Ainsi, les trois adsorbants traités EO_{NaOH} , $\text{EO}_{\text{Estér}}$ et EOA présentent une capacité d'adsorption plus importante (1.56, 1.73 et 1.69 mg/g respectivement, que celle à l'état brut (1.25mg/g). Ceci peut être dû à la disponibilité d'une plus grande surface de transfert pour les adsorbants traités, due aux modifications induites au niveau des surfaces de ces phases solides.

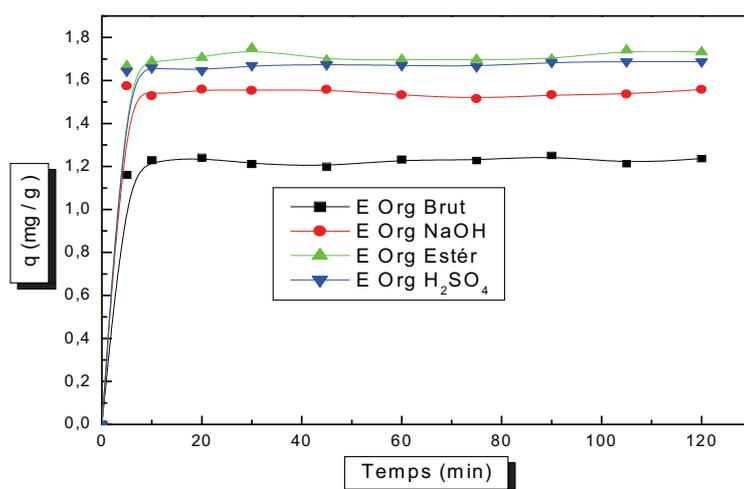


Figure 5.1: L'effet du temps de contact sur la rétention des ions du cuivre pour les quatre adsorbants : $C_0 = 20 \text{ mg/l}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $V_a = 600 \text{ tr/min}$, $r = 10 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 5.33$; $d = 0.315 \text{ mm}$.

- L'influence du pH sur l'adsorption

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination des cations métalliques dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

Dans ce cadre l'effet du pH sur la cinétique de la rétention a été étudié pour les valeurs de 2, 4, 6, 8 et 10 pour les écorces d'orange brut (EOB).

D'après la figure (5.2), on remarque que la capacité d'élimination de cuivre (II) à l'équilibre augmente avec le pH initial de 2 jusqu'à 10. La comparaison des courbes d'équilibre montre qu'à pH = 2, la capacité de l'adsorption est minimale (1.16mg/g), par contre, en augmentant le pH (4, 6, 8, 10) la variation de la capacité entre ces valeurs de pH est légèrement différente : 1.39, 1.40, 1.50 et 1.51 mg/g, respectivement.

Cela peut être expliqué par le fait qu'à de faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait également entourée par des ions H^+ ce qui diminuerait l'interaction de cuivre avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces répulsives. Donc la diminution du taux d'adsorption aux faibles valeurs de pH peut être due à la concentration élevée et la grande mobilité des ions H^+ qui sont préférentiellement adsorbés plus que les ions métallique [186]. Avec l'augmentation du pH, la surface globale de l'adsorbant devient négative d'où une augmentation de la sorption. Dans la gamme de pH 4.0 et 6.0, l'hydroxyde de cuivre insoluble $Cu(OH)_{2(s)}$ commence précipiter dans la solution, ce qui rend l'étude du phénomène d'adsorption impossible. Par conséquent, à ces valeurs du pH, l'adsorption

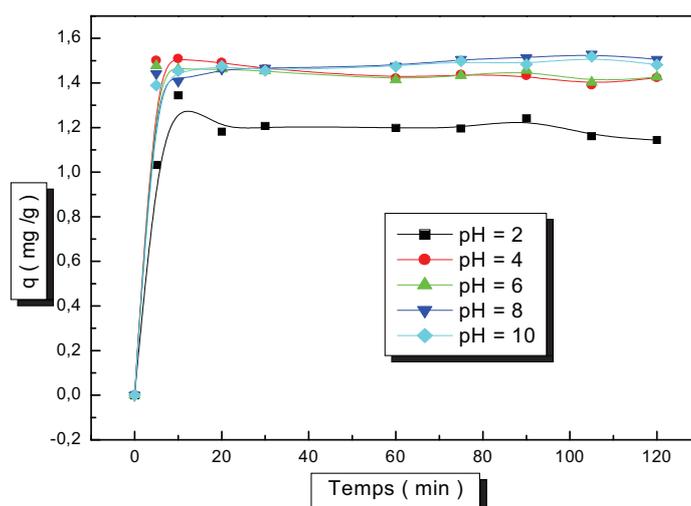


Figure 5.2: L'effet du pH sur la cinétique de l'adsorption des cations Cu (II) par le EOB
 $C_0 = 20 \text{ mg/l}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $V_a = 600 \text{ tr/min}$, $r = 10\text{g/l}$, $d = 0.315\text{mm}$

et la précipitation seraient les deux mécanismes responsables de l'élimination du cuivre (II) dans les solutions.

Au delà de pH 6.0 et surtout dans l'intervalle du pH 8-10, le taux d'élimination du Cu (II) est remarquable d'après la figure (5.3) où il atteint un maximum de 1.51 mg/g à pH 10. Ceci est le résultat non seulement du phénomène d'adsorption mais aussi des processus de précipitation et de complexation des cations métalliques.

Comme le pH est l'un des facteurs les plus importants influençant non seulement la dissociation des sites, mais également la chimie de solution et la répartition des espèces métalliques, une étude des produits d'hydrolyse du cuivre en fonction du pH a été menée et rapportée dans la littérature [187, 188], montrant que les espèces dominantes du cuivre dans la gamme 2–5 du pH sont Cu^{2+} et CuOH^+ , tandis que le cuivre est sous forme $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ insoluble pour un pH au dessus de 6.3. Donc à pH 6.0, il y a trois espèces: Cu^{2+} (avec une faible quantité), CuOH^+ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$, comme montré par le diagramme de répartition des espèces de cuivre de la figure (2.1) du chapitre 2.

À des valeurs du pH plus élevées, le faible nombre des ions H^+ et le grand nombre de ligands avec des charges négatifs, engendre une plus grande adsorption de cuivre. Par exemple, les groupes carboxyliques ($-\text{COOH}$) sont assez importants pour la rétention du métal par les matériaux biologiques [189].

Au pH supérieur à 4, les groupes carboxyliques ont des charges négatives d'où une plus grande attraction des ions métalliques chargés positivement.

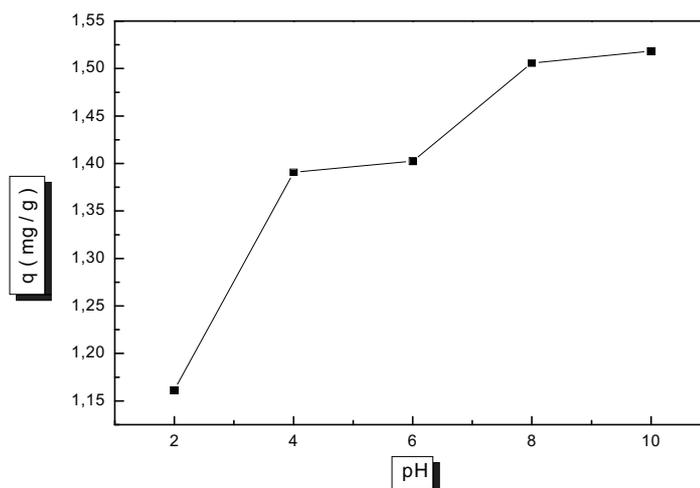


Figure 5.3: L'effet du pH initial sur la capacité d'adsorption des Cu (II) sur l'EOB
 $C_0 = 20 \text{ mg/l}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $V_a = 600 \text{ tr/min}$, $r = 10 \text{ g/l}$, $d = 0.315 \text{ mm}$

L'effet du pH sur l'adsorption de Cu^{2+} a été étudié par divers chercheurs en utilisant une variété d'adsorbants obtenus à partir des sous-produits agricoles. Les résultats d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les écorces d'orange obtenus dans ce travail montrent que l'élimination optimale est obtenue dans une gamme de pH 5 – 6, ce qui est confirmé par des travaux de recherches cités dans la littérature [190]. Par conséquent la valeur optimale de pH pour les autres expériences concernant l'adsorption des Cu^{2+} sera considérée égale à 5, le long de cette étude était.

- L'effet de la concentration initiale du cuivre

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide. Dans le but d'étudier son effet les valeurs suivantes: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 100mg/L, ont été considérées.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (5.4) ci-dessous. Pour tous les échantillons, les données montrent que la capacité d'adsorption du métal augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cu^{2+} .

Par contre pour le rendement de rétention la figure (5.5) montre qu'après une augmentation entre les concentrations 5 et 20 mg/l, il subit une diminution à partir de la concentration de 30 mg/l. ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions métalliques totaux dans la solution est élevé, et donc tous les ions métalliques peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, a des concentrations élevées, la force d'entraînement,

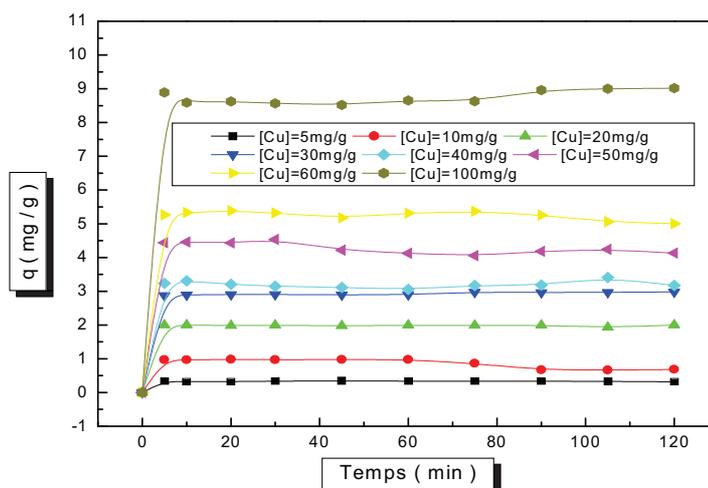


Figure 5.4: L'effet de la concentration initiale sur l'élimination de Cu (II) par EOB : $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $V_a = 600 \text{ tr/min}$, $r = 10 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 5.33$; $d = 0.315 \text{ mm}$

dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de Cu^{2+} adsorbé par unité de masse d'adsorbant, q_e , est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible [190]. En conséquence, il peut être conclu que l'adsorbant de l'écorce d'orange est plus efficace pour les eaux usées de faibles concentrations en ions métalliques, et le rendement de purification peut être augmenté en diluant les eaux usées contenant les fortes concentrations.

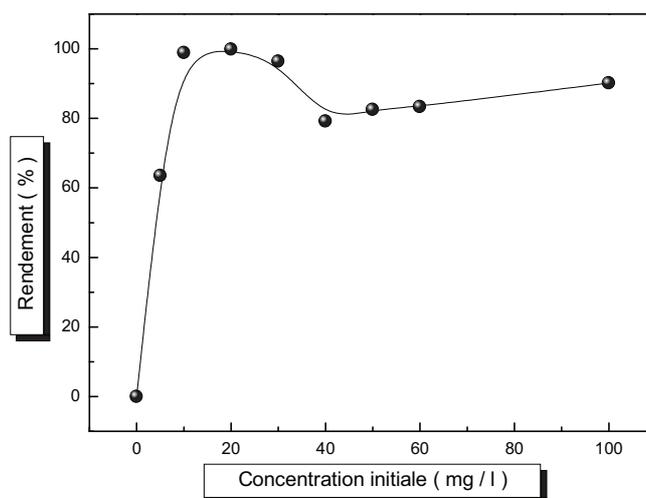


Figure 5.5: L'effet de la concentration initiale sur le rendement de la rétention de Cu(II) sur l'EOB; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $V_a = 600 \text{ tr/min}$, $r = 10 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 5.33$; $d = 0.315 \text{ mm}$

- L'effet des différents traitements chimiques appliqués sur le support

Dans cette étude, différents traitements chimiques tels que l'estérification, la méthylation, l'acétylation, ont été appliqués sur le support utilisé traité avec NaOH et l'acide sulfurique. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (5.6) ci-dessous qui montre que le rendement d'adsorption du cuivre est important pour les supports EO_{NaOH} , EOA , et $\text{EO}_{\text{Estér}}$. C'est le cas aussi d'EOB (support brut) avec un taux de 75.595 % mais un rendement moins important par rapport aux trois premiers supports, où il atteint des valeurs maximales de 90.798%, 99.83%, 92.473%, respectivement. Par contre, les deux autres supports (EO_{Meth} et EO_{Acety}), présentent de bons rendements justes aux 30 et 20 premières minutes, respectivement, pour diminuer le long du temps de contact.

Donc il peut être conclu que les modifications apportées au support par les trois traitements avec de la soude caustique (EO_{NaOH}), l'acide sulfurique (EOA), et l'estérification par le méthanol ($\text{EO}_{\text{Estér}}$) sont les plus efficaces pour augmenter la rétention

des ions métalliques de cuivre. Cela peut être dû aux groupements fonctionnels caractérisant la structure du support, tels que les carboxyles, les hydroxyles et les amines [190].

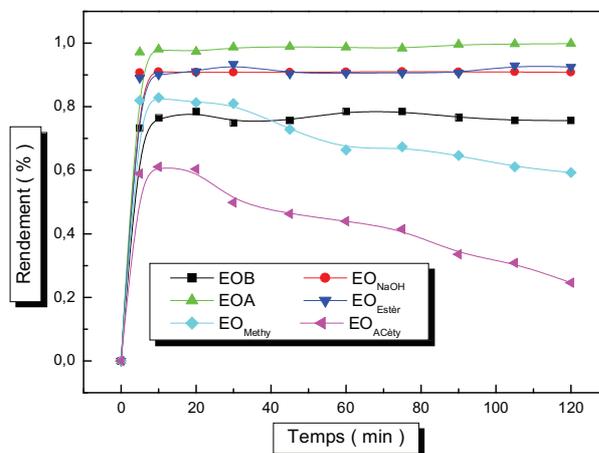


Figure 5.6: La variation du rendement d'adsorption en fonction du temps pour chaque support.

La figure (5.7) a bien montré un taux d'adsorption relativement élevé avec le EOA, surtout après un temps de contact (après 120minutes), mais ceci n'empêche pas de dire que les deux supports EO_{NaOH} et EO_{Estér} ont des taux de rétention significatifs vis-à-vis les ions Cu(II).

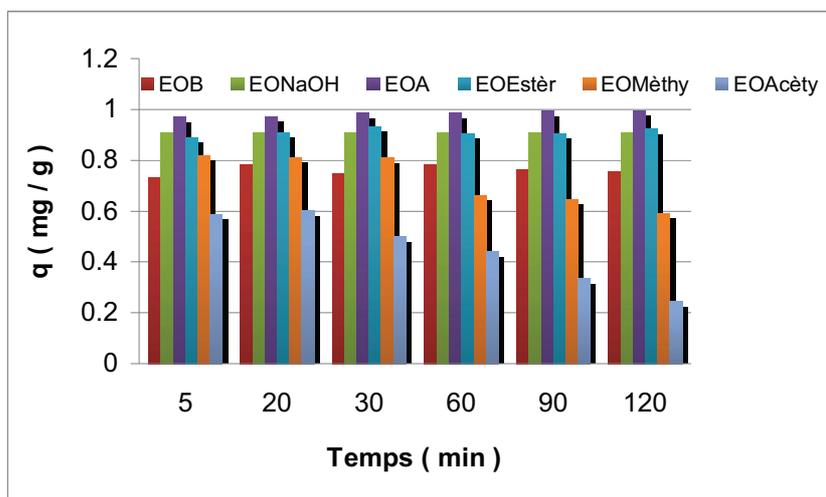


Figure 5.7: Comparaison de la capacité d'adsorption du Cu(II) entre les adsorbants : $C_0 = 20 \text{ mg/l}$; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$; $V_a = 600 \text{ tr/min}$; $r = 10$; $\text{pH} = 5.33$; $d = 0.315 \text{ mm}$

5.2.1b Les isothermes d'adsorption

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention pour les concentrations initiales ($C_0 = 5$ à 100 mg/L), et identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption des ions de

cuivre sur les écorces d'orange (EOB), six modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich, D-R et Redlich-Peterson.

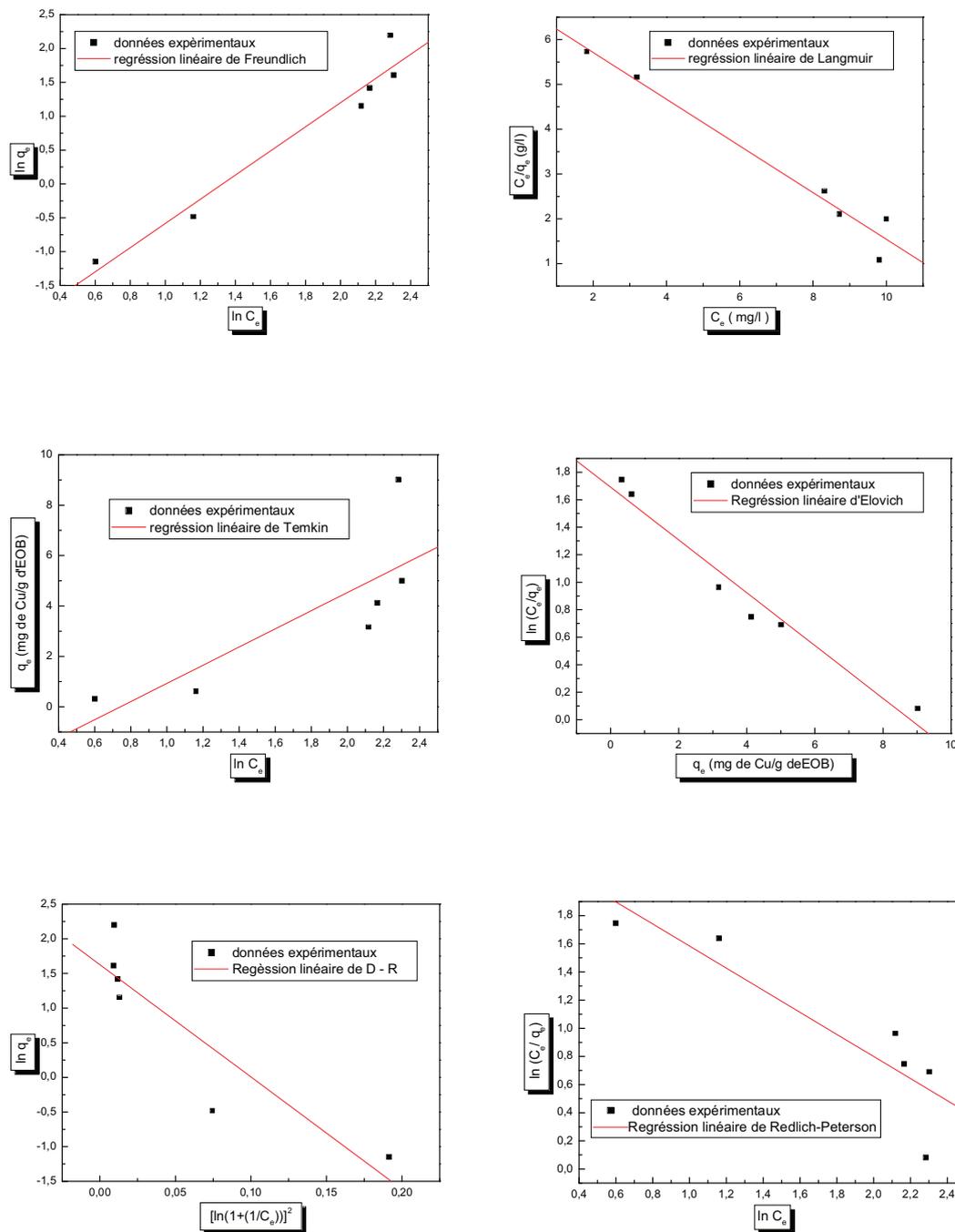


Figure 5.8: Linéarisation des isothermes d'adsorption de Cu(II) sur l'EOB selon six modèles

D'après la représentation graphique de chaque isotherme (figure 5.8) et le tableau ci-dessous (5.1) qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque

modèle, il est évident que le mécanisme de rétention des ions de cuivre est représenté par l'isotherme de Freundlich qui a le facteur de corrélation le plus élevé, par rapport aux autres modèles. Donc et d'après la théorie de Freundlich, le cas d'une formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface peut être possible et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

Tableau 5.1: Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation de différentes isothermes d'adsorption de Cu (II) sur EOB.

Type d'isotherme	Constantes	
Langmuir	q_m (mg/g)	-1.918
	K_L (L/mg)	-0.077
	R	-0.98347
Freundlich	K_f ($mg^{1-n} \cdot l^n \cdot g^{-1}$)	0.094
	n_f	0.560
	R	0.97690
Temkin	B_T (mg/g)	3.604
	K_T (L/mg)	0.476
	R	0.80594
Elovich	K_E (L/mg)	-1.041
	q_m (mg/g)	-5.208
	R	-0.98159
Dubinin-Radushkevich	q_{mDR} (mg/g)	5.085
	β	-16.197
	R	-0.90564
Redlich-Peterson	n	-0.784
	$\ln (K_L^n / q_m)$	2.368
	R	-0.89521

5.2.1c Validation des modèles cinétiques

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des trois modèles les plus courants discutés précédemment dans le chapitre 2. La cinétique du cuivre a été étudiée pour quatre types de supports, l'EOB, EO_{NaOH}, EO_{Estér}, et l'EOA pour une concentration de 20 mg/l.

- Modèle de pseudo premier ordre

La validité de l'équation de Lagergren est d'abord testée en traçant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t .

D'après la figure (5.9), il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du cuivre et ce pour les quatre types des supports étudiés.

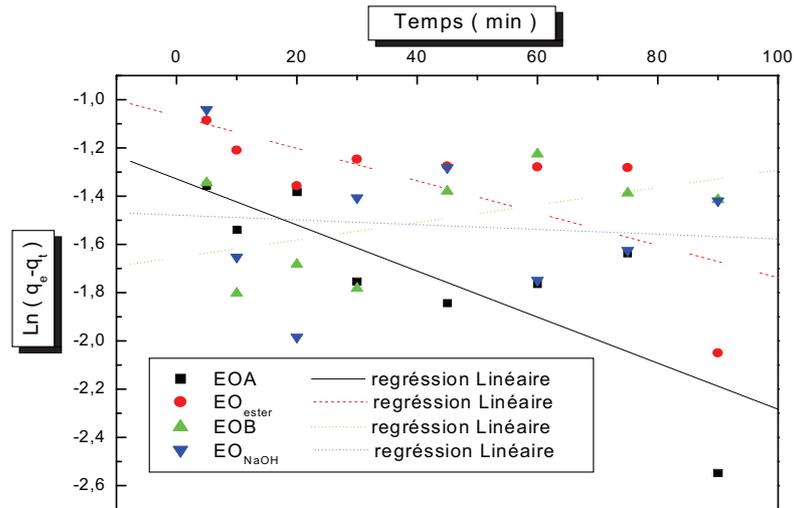


Figure 5.9: Linéarisation de la cinétique de rétention du cuivre par les quatre supports du premier ordre : $C_0= 20\text{mg/l}$, $\text{pH}= 5.33$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T= 20\pm 2^\circ\text{C}$, $r= 10\text{g/l}$, $d = 0.315\text{mm}$

- Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre

A partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre et sa forme linéaire (chapitre 2), la constante de vitesse k_2 peut être calculée graphiquement en traçant t/q_t en fonction de t .

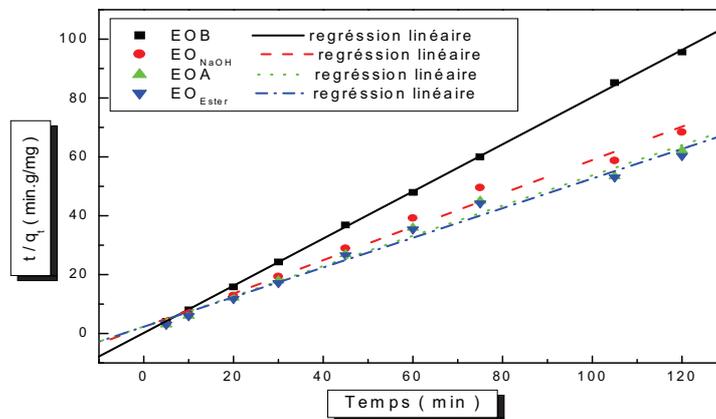


Figure 5.10: Linéarisation de la cinétique de rétention du cuivre du deuxième ordre : $C_0= 20\text{mg/l}$, $\text{pH}= 5.33$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T= 20\pm 2^\circ\text{C}$, $r= 10\text{g/l}$, $d = 0.315\text{mm}$

La figure (5.11) montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo deuxième ordre, et les valeurs pour la constante k_2 pour les quatre supports sont montrées dans le tableau (5.2).

- Modèle de la diffusion intra-particule

L'application de l'équation (2.35), aux données expérimentales, en traçant q_t en fonction de $t^{0.5}$ suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

Ainsi les courbes présentées ci-dessous présentent les cinétiques de la diffusion intra particulaire pour les quatre supports EOB, EO_{NaOH}, EOA et EO_{Estér}.

D'après les courbes de la figure (5.11). Il est constaté qui n'y a pas de linéarité continue le long du processus. Donc, il suffit d'appliquer la régression linéaire sur la tranche la plus linéaire, comme le montre la figure (5.12).

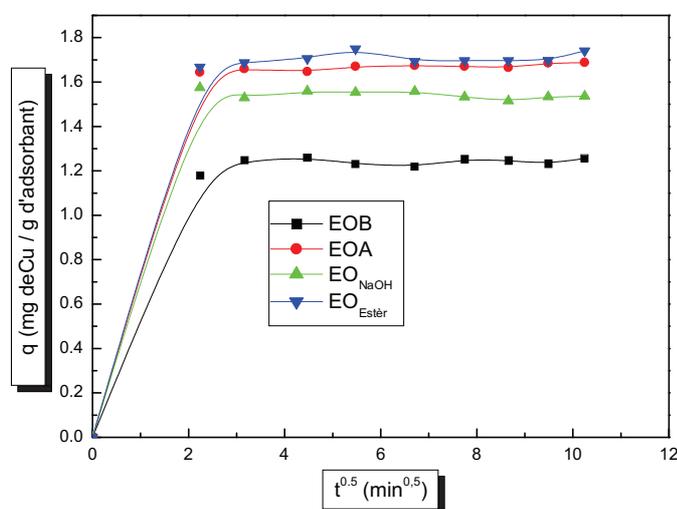


Figure 5.11: Représentation graphique du modèle de la diffusion intra particulaire pour la rétention du Cu par les quatre adsorbants : $C_0=20\text{mg/l}$, $\text{pH}=5.33$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$, $r=10\text{g/l}$, $d=0.315\text{mm}$.

La régression linéaire a été uniquement faite sur la tranche où la droite est linéaire comme montré sur la figure 5.12.

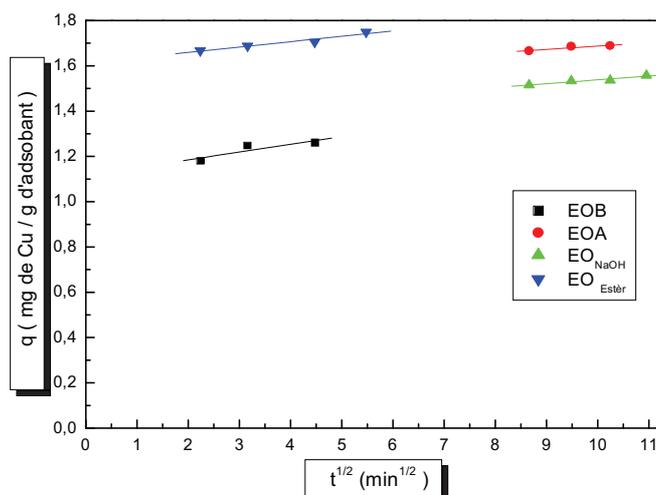


Figure 5.12: Linéarisation de la tranche droite de la cinétique de rétention du cuivre avec le modèle de la diffusion intra particule : $C_0= 20\text{mg/l}$, $\text{pH}= 5.33$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$, $r= 10\text{g/l}$, $d = 0.315\text{mm}$.

Pour le modèle de la couche diffuse, la pente de la partie linéaire de la courbe a été calculée et elle représente la constante cinétique k_{int} .

Tableau 5.2: Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le cuivre

	Constantes	EOB	EO_{NaOH}	EOA	EO_{Estér}
Cinétique du 1^{er} ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.00363	-9.8583E-4	-0.00955	-0.0067
	$q_e(\text{mg/g})$	0.191	0.228	0.265	0.344
	R	0.51162	-0.10406	-0.78862	-0.70696
Cinétique du 2^{ème} ordre	$k_2(\text{g}.\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	3.992672	0.255679	0.215796	0.219946
	$q_e(\text{mg/g})$	3.033	1.328	1.396	1.409
	R	0.99987	0.99416	0.99385	0.99366
Diffusion intra particule	$k_{\text{int}}(\text{mg/g}.\text{min}^{0.5})$	0.3491	0.17667	0.15504	0.40431
	R	0.88453	0.96174	0.92613	0.96955

D'après les données de régression linéaire des différents modèles représentés sur le tableau ci-dessus (5.2) et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité, il peut être conclu que les cinétiques de rétention du cuivre sont mieux décrites par le modèle de pseudo deuxième ordre que les deux autres

modèles. Par conséquent, l'adsorption dépend de la concentration des ions sur la surface des adsorbants en conformité avec une nature d'une chimisorption [191]. Pour les supports EO_{NaOH} et EO_{ester} les facteurs de corrélation sont de l'ordre de 0.96, dans ce cas le cation métallique peut être adsorbé à l'intérieur des pores par diffusion intra-particule.

5.2.2 Adsorption de Cu (II) sur les écorces d'orange calciné (EOC)

Cette étude est portée sur la modification thermique amenée pour les écorces d'orange qui sont utilisés comme un adsorbant pour l'élimination du cuivre contenu dans les eaux usées. En effet, l'influence de certains paramètres physicochimiques sur l'élimination de Cu (II) a été étudiée. Les résultats obtenus pour la rétention des cations de cuivre sont montrés et discutés.

5.2.2a Effet de paramètres physicochimiques

- L'effet du temps de contact

La figure (5.13) montre l'effet du temps de contact sur l'élimination du cuivre par calcination des écorces d'orange, les courbes montrent une rétention rapide des ions métalliques.

En fait, les résultats montrent un pourcentage d'élimination de 82.82% pendant seulement 5 minutes. Ceci indique une grande affinité du matériau (EOC) pour les cations de cuivre. La capacité de rétention augmente avec le temps et atteint pratiquement l'équilibre après 40 minutes avec un pourcentage d'élimination d'environ 98 %.

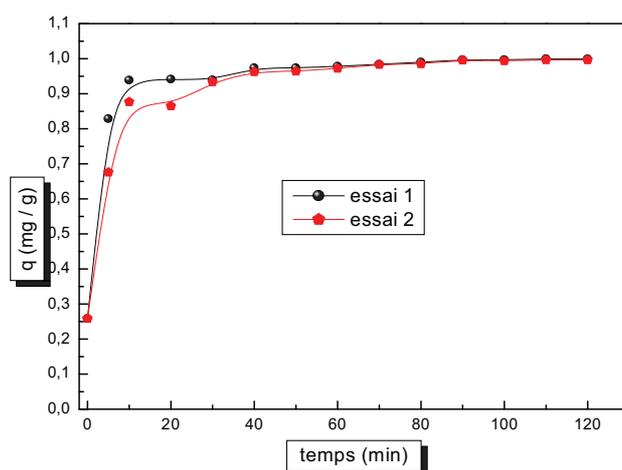


Figure 5.13: L'effet du temps de contact sur la rétention de Cu (II), $C_0=10\text{mg/l}$, $V_a= 600 \text{ tr/min}$, $r=10 \text{ g/l}$, $\text{pH}=5.58$, $T=23^\circ\text{C}$, $d=0.315\text{mm}$

- Effet du rapport solide – liquide

Selon la figure (5.14) suivante, les trois courbes sont étroites. Cependant, il y a une légère augmentation de la quantité adsorbée du cuivre avec un faible rapport solide/ liquide ($r = 5$ g/l).

Les courbes des figures (5.13) et (5.14) ne commencent pas à partir de zéro, en raison de la fixation d'un peu de cuivre sur les parois du bûcher en verre, entraînant une réduction de la concentration initiale.

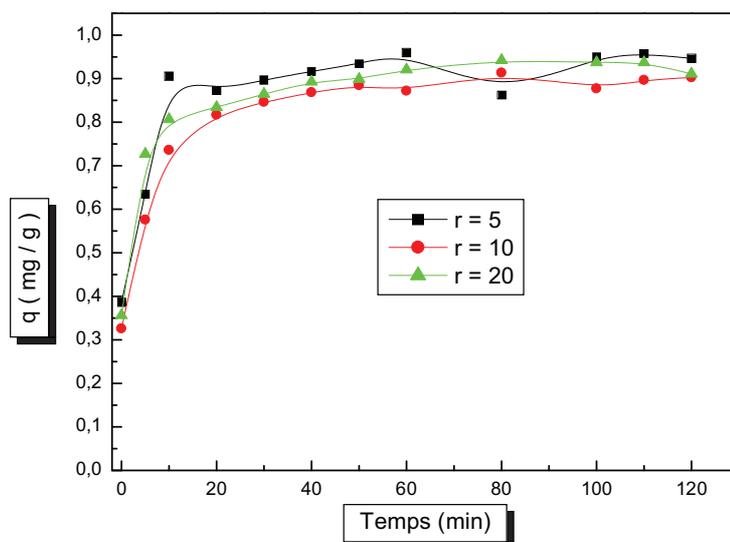


Figure 5.14: Effet du rapport r solide/liquide sur la rétention du cuivre par EOC
 $C_0=10\text{mg/l}$, $V_a = 600 \text{ tr/min}$, $T=23^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.58$, $d=0.315\text{mm}$

- L'effet de la température

L'effet de la température sur la capacité de rétention d'EOC a été également étudié, pour le même polluant métallique. Trois températures différentes de 20, 30 et 60°C, avec une concentration initiale de $C_0=10$ mg/l à $\text{pH}=5.58$, ont été considérés.

A partir de la figure (5.15), le pourcentage d'élimination du cuivre diminue de 99.80% ($q = 0.9980$ mg/g) à 90.35 % ($q = 0.90335\text{mg/g}$), quand la température change de 20 à 60°C, respectivement. Ces résultats indiquent que l'adsorption peut être exothermique et peut être expliqué par le fait que l'élévation de la température peut ne pas être en faveur de toute agglomération des cations métalliques sur la surface solide.

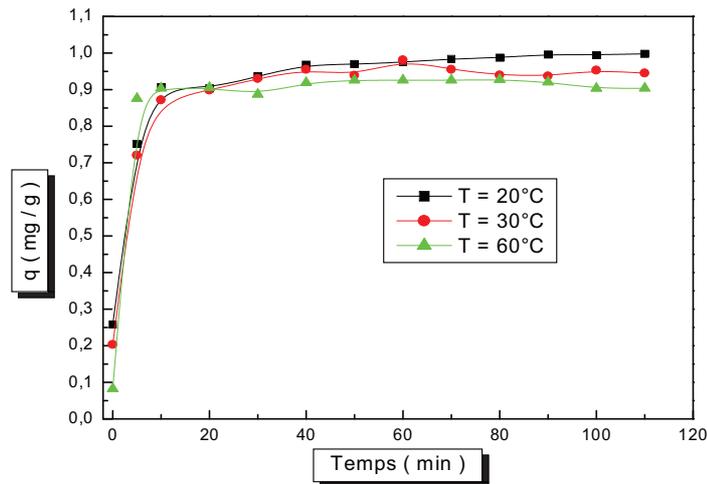


Figure 5.15: Effet de la température sur la rétention du cuivre par l'EOC : $C_0=10$ mg/l, $V_a = 600$ tr/min, $r=10$ g/l, $pH=5.58$, $d = 0.315$ mm

- Effet de concentration initiale

La figure (5.16) montre l'influence de la concentration initiale sur la capacité de rétention de cations de cuivre par EOC. Différentes concentrations initiales du Cu (II) variant entre 5 et 30 mg/l, à 23°C, ont été considérées. Il est clair de la figure (5.16) que la quantité adsorbée a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale du Cu (II) dans la phase aqueuse pour un rapport solide/liquide constant r égal à 10g/l. Quand la concentration de cuivre initiale a été augmentée de 5 à 30 mg/l, la capacité de sorption des

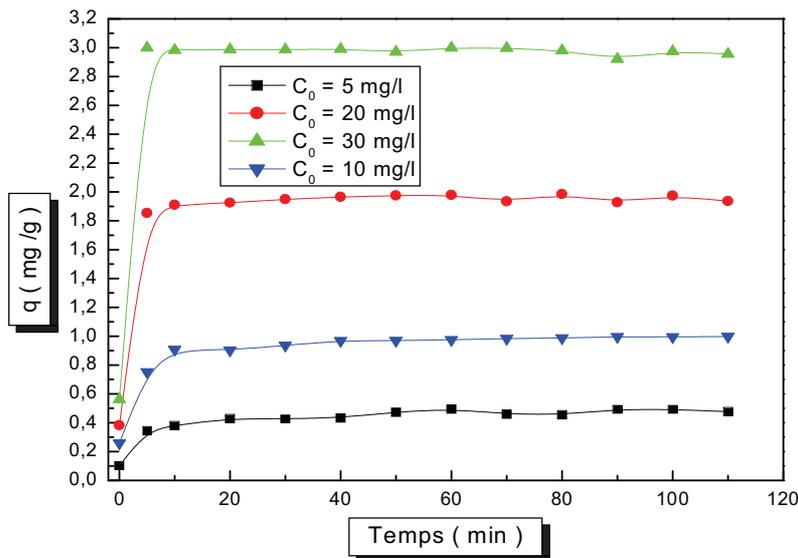


Figure 5.16: L'effet de concentrations initiales en ions sur la rétention du Cu (II): $V_a = 600$ tr/min, $r = 10$ g/l, $pH = 5.58$, $T = 23^\circ\text{C}$, $d = 0.315$ mm

écorces d'orange a augmenté également. Une grande concentration initiale fournit une importante force d'entraînement pour augmenter toutes les résistances des ions métalliques entre la phase aqueuse et le solide, de ce fait en augmentant la rétention. En outre, l'augmentation des concentrations initiales en ions du Cu (II) augmente le nombre de collisions entre les ions métalliques et l'adsorbant, par conséquent augmentation du processus d'adsorption.

5.2.2b Isotherme d'adsorption

Deux modèles différents d'isotherme de sorption sont comparés pour les données expérimentales de l'élimination de cuivre par les écorces d'orange calcinés (EOC) à pH 5.58 et à une température ambiante. L'isotherme de Langmuir suppose la formation d'une monocouche de l'adsorbant au-dessus d'une surface homogène d'adsorbant où toutes les molécules ont la même énergie d'activation. Tandis que l'isotherme de Freundlich suppose que la surface est hétérogène avec une distribution non uniforme de la chaleur de l'adsorption au-dessus de la surface et où une adsorption multicouche peut être montrée.

Tableau 5.3: Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation des isothermes d'adsorption de Cu (II) sur les EOC.

	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	$1/n$	R^2
Cuivre	0.618	2.836	0.941986	0.458	0.524	0.917572

Les constantes de l'adsorption et les facteurs de corrélation des isothermes de Langmuir et de Freundlich évalués à partir des tracés sont énumérées dans le tableau (5.3) qui montre que les données d'équilibre sont compatibles avec le modèle de Langmuir, ce qui illustre que l'adsorption sur la surface de l'EOC a été une adsorption de monocouche.

5.2.2c L'étude cinétique de la rétention

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention du cuivre sur les écorces d'orange calcinés, trois modèles cinétiques ont été examinés pour les données expérimentales obtenues: pseudo premier ordre, deuxième ordre et la diffusion intraparticule.

A partir des Figures (5.17 (a), 5.17 (b) & 5.17 (c)), il peut voir que la réaction d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre. Ceci est confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation montrés dans le tableau (5.4) le quel montre également le taux cinétique obtenu constant

pour les deux modèles. Par conséquent les résultats suggèrent une sorption chimique du Cu (II) sur les écorces d'orange.

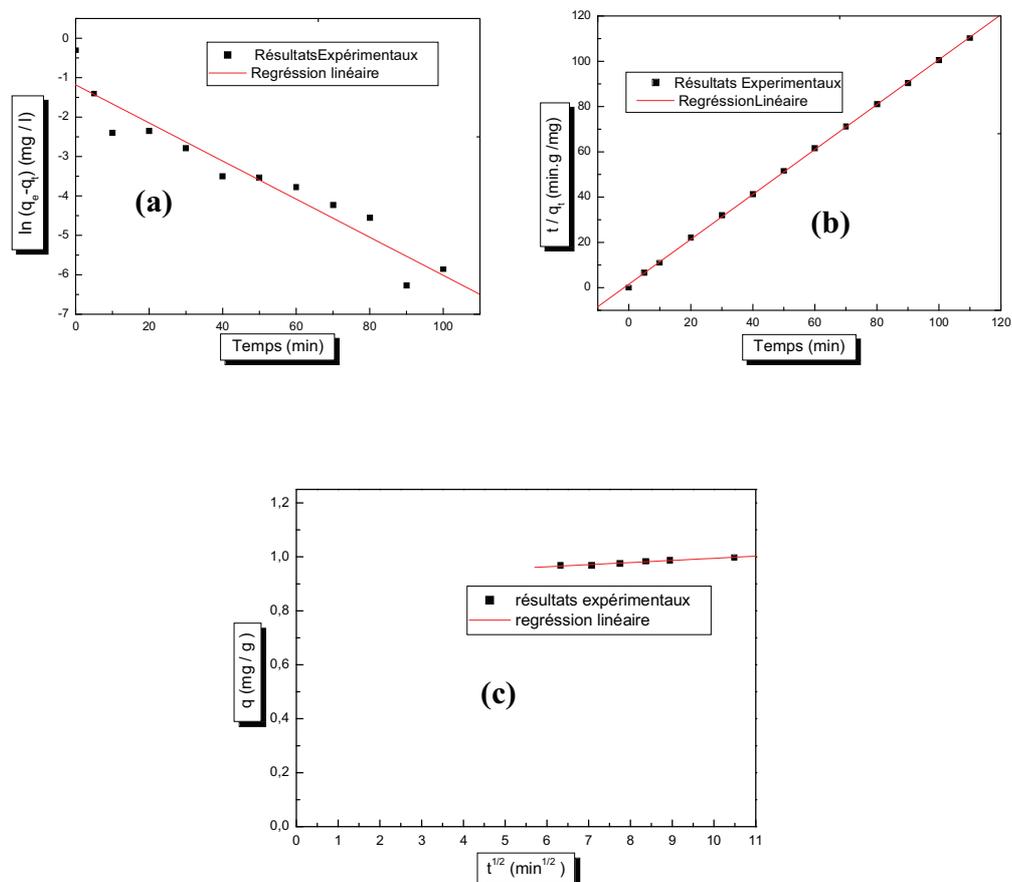


Figure 5.17: Essai de cinétique premier ordre (a), de deuxième ordre (b) et diffusion intra particule (c) pour la rétention du Cu (II) par l'EOC.

Tableau 5.4: Les constantes cinétiques du 1^{er} ordre, 2^{ème} ordre, diffusion intra-particule

cinétique 1 ^{er} ordre		cinétique 2 ^{ème} ordre		Diffusion intra particule	
R	k_1 (min ⁻¹)	R	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	k_{int} (mg/g.min ^{0.5})	R
0.9212	0.04831	0.9997	1.5414248	0.11721	0.9852

5.3 Adsorption du méthylorange sur les écorces d'orange activés avec l'acide (EOA)

L'étude de l'élimination du méthyle orange par adsorption sur les écorces d'orange activés chimiquement avec de l'acide sulfurique (EOA) est subdivisée en deux parties:

- ✓ Une présentation de l'influence de certains paramètres physico chimiques sur l'adsorption du méthyle orange (MO).
- ✓ La deuxième partie est réservée à la détermination des isothermes et le modèle cinétique d'adsorption qui décrit le système MO-EOA.

5.3.1 Effet des paramètres physico chimiques

5.3.1a L'effet du temps de contact

La figure (5.18) représente l'effet du temps de contact sur le support brut (EOB) et activé par l'acide sulfurique (EOA). L'allure de la courbe (a) n'est pas typique à la courbe de saturation et le mécanisme d'adsorption dans ce cas n'atteint pas l'équilibre jusqu'à $t = 120$ min. Dans le cas de l'EOA, il est remarquable que la capacité d'adsorption atteigne l'équilibre après 5 minutes de contact.

En comparant la rétention des ions de cuivre et le méthyle orange (MO) en utilisant les mêmes supports, il est clair que dans le cas d'adsorption des ions de cuivre sur l'EOB; le mécanisme d'adsorption atteint l'équilibre après 10 minutes (palier de saturation) ce qui n'est pas le cas du méthyle orange. Pour le cas de l'EOA, aucun changement entre les deux types de polluants, l'équilibre est atteint après cinq minutes de contact. Ce qui confirme que la rétention du méthyle orange par les EOB nécessite une durée de contacte plus longue.

Par conséquent, le support à l'état brut est favorable pour la rétention des espèces métalliques que les colorants industriels portant la charge négatives (anioniques) dans un temps minimal. Par contre le support EOA peut éliminer les deux polluants dans une durée de dix (10) minutes.

Donc, l'acidité de la surface du matériau joue un très grand rôle dans ce processus, puisque le traitement des écorces d'orange avec l'acide augmente la teneur en groupements fonctionnels carboxyle et lactones ce qui est confirmé par le dosage de fonction en utilisant la méthode de Boehm (chapitre 4).

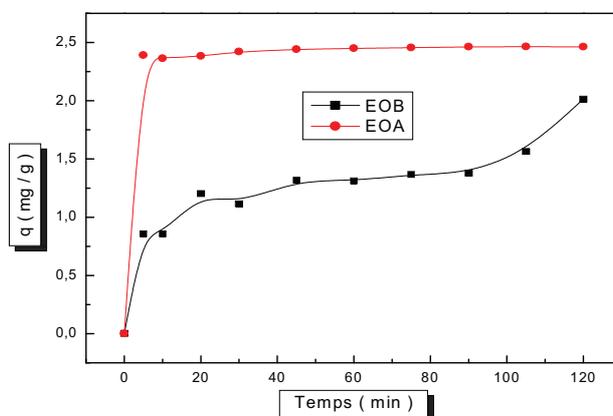


Figure 5.18: L'effet du temps de contact sur la rétention de MO par les deux adsorbants (EOB et EOA) : $C_{0MO}=50$ mg/l, $pH=5.33$, $V_a=600$ tr/min, $T=20\pm 2^\circ C$, $r=20$ g/l, $d=0.315$ mm.

5.3.1b L'effet du pH

Il est connu que le pH joue un rôle majeur dans les phénomènes d'adsorption, c'est pour cette raison qu'on l'a fait varier de 3 à 10, alors que la concentration initiale du méthyle orange, la vitesse d'agitation, la température et le rapport solide liquide sont maintenus constants.

La figure (5.19) ci-dessous, montre que le pH n'a pas une grande influence sur la capacité de rétention du méthyle orange, sauf qu'aux premiers temps (les 40 premières minutes), où au pH= 8 et 10, la capacité de l'adsorption est retardée légèrement pour atteindre la saturation comparativement avec les pH=3 et 5.33.

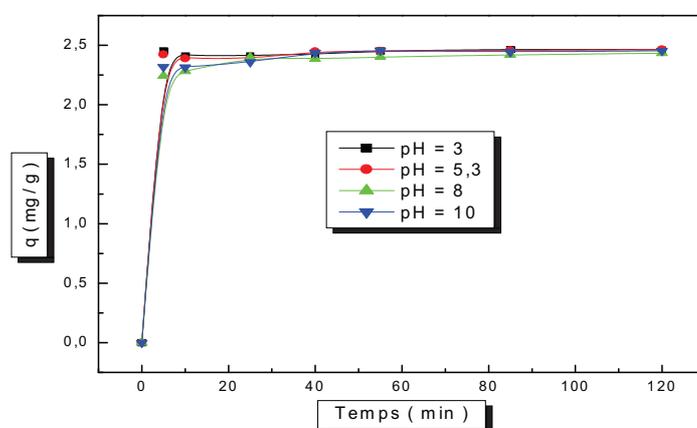


Figure 5.19: L'effet du pH sur la rétention du méthyle orange sur l'EOA:
 $C_{0MO} = 50 \text{ mg/l}$, $V_a = 600 \text{ tr/min}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $r = 20 \text{ g/l}$, $d = 0.315 \text{ mm}$.

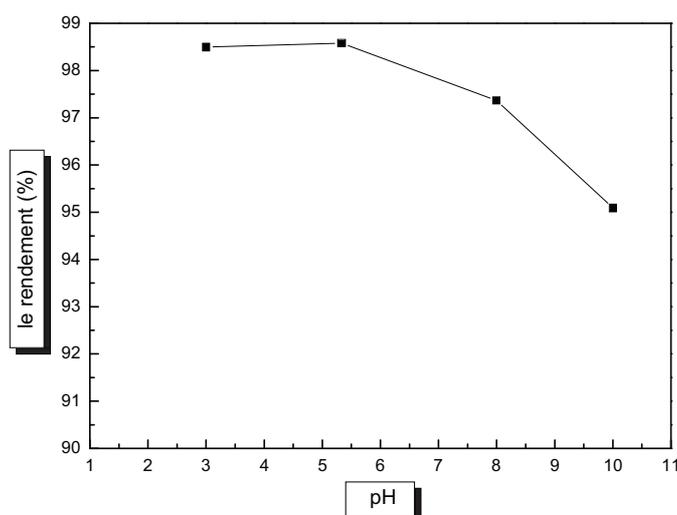


Figure 5.20: Variation du rendement d'adsorption en fonction du pH
 Sur l'EOA : $C_{0MO} = 50 \text{ mg/l}$, $V_a = 600 \text{ tr/min}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $r = 10 \text{ g/l}$.

L'effet du pH sur le rendement de la rétention des molécules de méthyle orange par les écorces d'oranges activées chimiquement par l'acide sulfurique (EOA) est montré dans la figure (5.20). Pour la concentration en colorant de 50mg/l, la valeur maximale du rendement dans l'intervalle de pH 3 - 5.33 est égale à 98.5 %, avant de décroître à 95 %, quand le pH a augmenté à 10.

Le méthyle orange est un colorant anionique (porte la charge négative), et en milieu acide le nombre des H^+ est plus important dans la solution, donc les sites vacants de l'adsorbant vont être occupés par ces cations, et les molécules de méthyle orange vont être adsorbées par les sites positifs du support, comme montré par les rendements d'adsorption à pH=3 et 5.33. Le rendement d'adsorption commence à diminuer à partir de ce pH pour atteindre un minimum à pH égal à 10 donc en milieu basique.

À pH égal à 3 les forces d'interactions électrostatiques sont sensiblement élevées entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et le colorant anionique. À mesure que le pH du système augmente, le nombre des sites chargés négativement augmente contrairement à celui des sites chargés positivement qui diminue. La charge négative des sites de l'adsorbant ne favorise pas l'adsorption des anions de colorant à cause à la répulsion électrostatique. En outre, le faible taux d'adsorption du méthyle orange au pH alcalin est dû à la présence des ions OH^- en excès, qui vont être en compétition avec les molécules anioniques de colorant pour les sites d'adsorption [192].

5.3.1c L'effet du rapport solide-liquide

En vue d'examiner son influence, le rapport solide-liquide a été varié donnant les résultats présentés sur la figure (5.21) suivante:

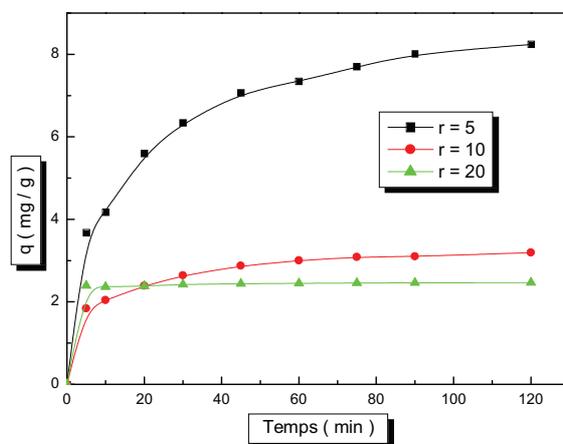


Figure 5.21: L'effet du rapport solide- liquide sur la rétention du méthyle orange Sur EOA : $C_{0MO}=50$ mg/l, $V_a=600$ tr/min, $T=20\pm 2^\circ C$, $pH=5.33$, $d = 0.315$ mm.

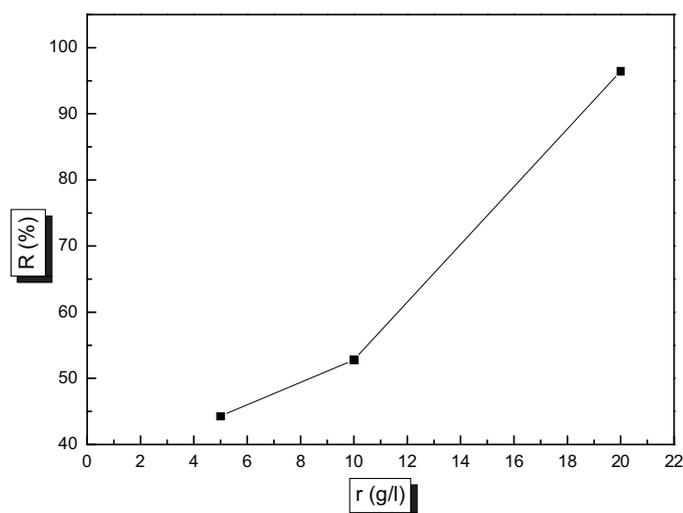


Figure 5.22: Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport solide liquide
Sur EOA : $C_{0MO}=50$ mg/l, $pH=5.33$, $V_a=600$ tr/min, $T=20\pm 2^\circ C$.

Les résultats concernant ce paramètre sont montrés dans les figures (5. 21) et (5.22) ci- dessus, où il peut être noté, que toute augmentation du rapport solide/liquide provoque une diminution de la capacité d'adsorption et une augmentation du rendement du processus, ce qui est justifié par la plus grande disponibilité de la surface et par conséquent du nombre de sites actifs.

5.3.1d L'effet de la concentration initiale

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale de MO sur sa rétention par l'EOA, différentes valeurs de 10, 20, 50, 80 et 100 mg/L, ont été considérés. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous.

La figure (5.23) montre que toute augmentation de la concentration initiale du polluant organique le méthyle orange provoque une élévation sensible dans la capacité d'adsorption de 0.046 mg /g pour $C_0= 10$ mg/l jusqu'à 4.85 mg /g pour $C_0 = 100$ mg/l.

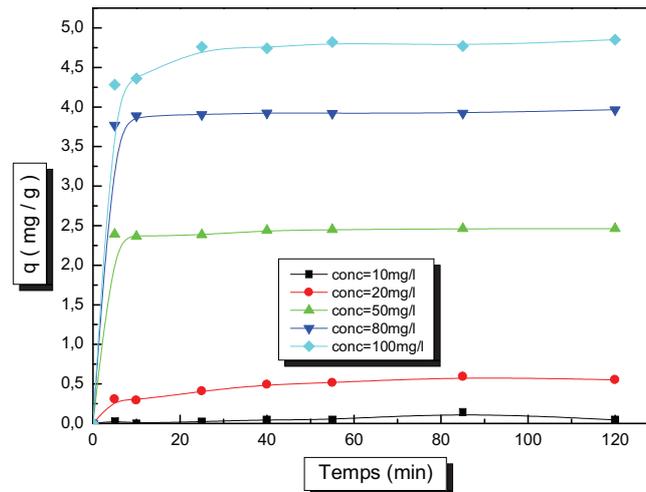


Figure 5.23: Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption pour le méthyle orange : $pH=5.33$, $V_a=600$ tr/min, $T= 20\pm 2^\circ C$, $r=20$ g/l, $d = 0.315$ mm

Donc le processus de rétention est réellement influencé par la concentration initiale, et la figure (5.24) montre que le rendement de rétention a également augmenté avec l'augmentation de concentration initiale du polluant jusqu'à apparition d'un plateau indiquant la saturation ($C_0 = 50$ et 80 mg/L) où il atteint son maximum de 99 %, suivi d'une légère diminution à 97 % correspondant à la concentration initiale de 100 mg/l. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface du support.

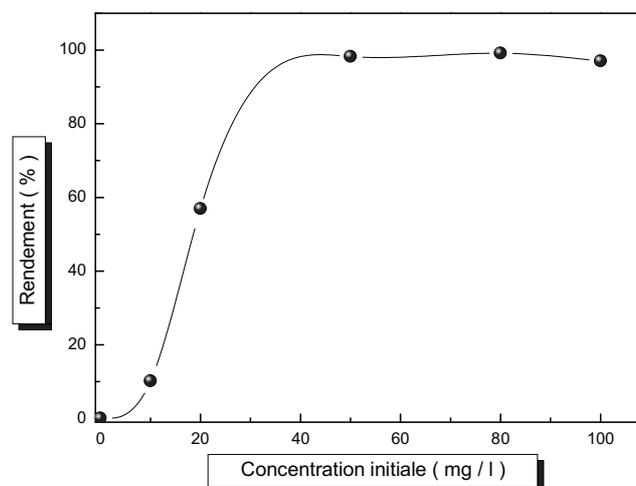


Figure 5.24: Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration Sur le EOA : $C_{0MO}=50$ mg/l, $pH=5.33$, $V=600$ tr/min, $T=20\pm 2^\circ C$

5.3.2 Les isothermes d'adsorption

Les mêmes isothermes testées dans le cas de la rétention d'un polluant métallique (le cuivre), ont encore été reprises pour le cas du colorant, le méthyle orange. Les résultats sont comme suit:

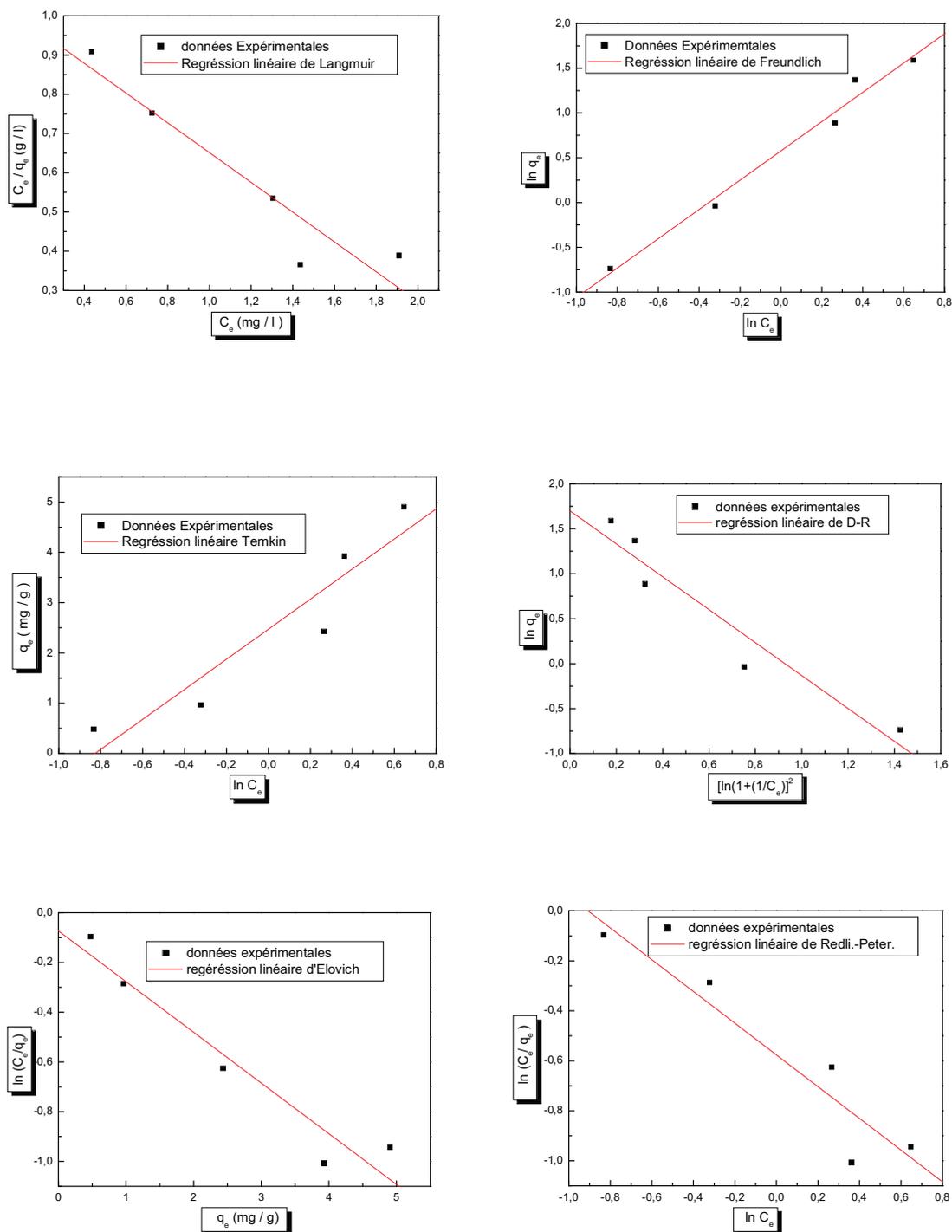


Figure 5.25: Linéarisation des isothermes d'adsorption de MO sur l'EOA selon six modèles

Un lissage des valeurs expérimentales est performé, donnant les valeurs des constantes correspondant à chaque isotherme. Comme montré dans le tableau (5.5) ci-dessous, la valeur de facteur de corrélation, R est proche de l'unité pour l'isotherme de Freundlich, indiquant une bonne représentation des résultats expérimentaux par ce modèle.

Tableau 5.5: Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation des isothermes d'adsorption de méthyle orange sur EOA.

Type d'isotherme	Constantes	R
Langmuir	$q_m = -2.63477$	-0.94583
	$K_L = -0.368$	
Freundlich	$K_f = 1.7796025$	0.99133
	$n = 0.612$	
Temkin	$B_T = 2.9888$	0.94141
	$K_T = 2.286$	
Elovich	$q_m = -4.90388$	-0.96535
	$\ln(K_E \cdot q_m) = -0.073$	
D-R	$\beta = -1.83076$	-0.96228
	$q_{mDR} = 5.465$	
Redlich-Peterson	$n = -0.6347$	-0.94638
	$\ln(K_L^{n-1}/q_m) = -0.576$	

5.3.3 Etude de la cinétique de rétention du méthyle orange

Afin de mettre en évidence le type ou l'ordre de la cinétique de rétention du méthyle orange par les écorces d'orange activés chimiquement (EOA), trois modèles ont été testés:

- Cinétique du pseudo premier ordre

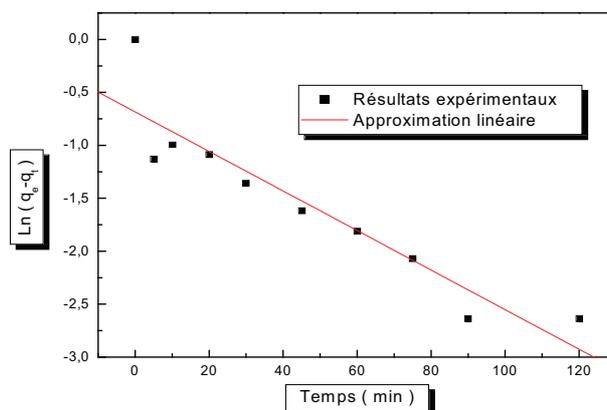


Figure 5.26 : représentation graphique d'une cinétique du pseudo premier ordre : $C_0=50$ mg/l, $pH=5.33$, $T=22^\circ C$, $r=20$ g/l, $V_a=600$ tr/min

- Cinétique du pseudo deuxième ordre

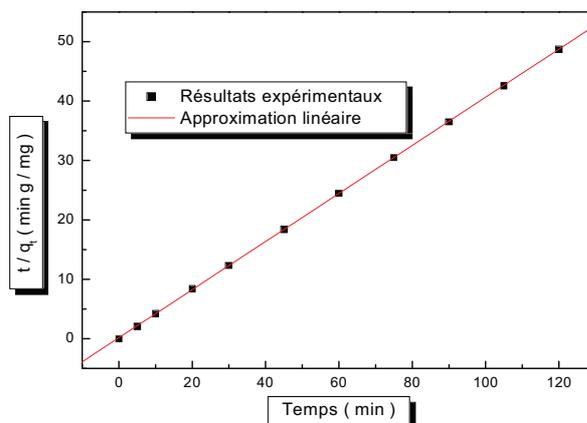


Figure 5.27: représentation graphique d'une cinétique du pseudo deuxième ordre : $C_0=50$ mg/l, $r=20$ g/l, $V_a=600$ tr/min, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.33$

- Modèle de la diffusion intra-particule

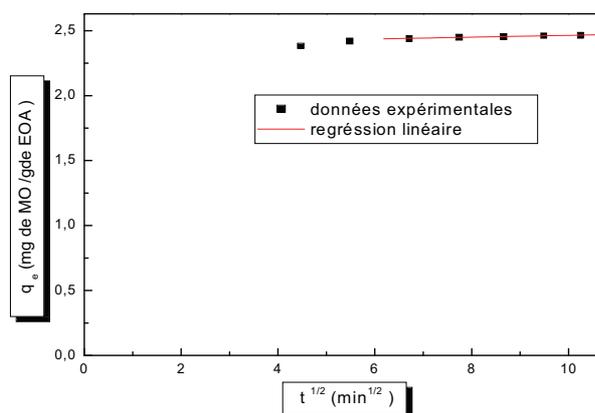


Figure 5.28: Linéarisation de la tranche droite de la cinétique de rétention du MO avec le modèle de la diffusion intra particule : $C_0= 50\text{mg/l}$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$, $r= 20\text{g/l}$.

Donc, à partir des régressions linéaires des trois modèles cinétiques précédents, il peut être conclu que la rétention du méthyle orange sur les écorces d'orange activées est représentée par une cinétique du deuxième ordre. Les constantes de vitesse de chaque modèle sont représentées dans le tableau (5.6) ci-dessous.

Tableau 5.6: Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le méthyle orange sur EOA.

	Cinétique du 1 ^{er} ordre		Cinétique du 2 ^{ème} ordre		Diffusion intra-particule	
	$k_1(\text{min}^{-1})$	R	$k_2(\text{g/mg.min})$	R	$k_{int}(\text{mg/g.min}^{1/2})$	R
EOA	-0.04302	-0.93009	2.5344	0.99999	0.28059	0.99177

5.4 Adsorption de bleu de méthylène sur les écorces de Banane

Cette section est consacrée à l'étude de l'élimination d'un type de polluants organiques qui est le *Bleu de méthylène*, par adsorption sur des matériaux obtenus à partir des écorces de banane à l'état brut (EBB) et activés chimiquement avec du NaOH (EBA). L'étude expérimentale comporte la réalisation des étapes suivantes :

- Représentation des résultats de l'étude préliminaire de certains paramètres physico-chimiques sur l'adsorption de bleu de méthylène, à savoir le rapport solide/liquide, le pH de la solution, la concentration initiale du polluant et le temps de contact adsorbant-adsorbat, pour avoir les conditions opératoires optimales pour la suite du travail expérimental;
- Détermination de l'étude cinétique du processus de l'adsorption.
- Détermination des isothermes d'adsorption;
- Etude d'autres polluants comme le méthylorange et le phénol sur les écorces de banane (brutes et activés) et d'orange brutes, afin de faire une comparaison entre la rétention de ces polluants sur les biosorbants utilisés.

5.4.1 L'effet des différents paramètres physico-chimiques

5.4.1a L'effet du temps de contact

La figure (5.29) présente la variation de la capacité d'adsorption (q) en fonction du temps de contact.

D'après les résultats, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact. La figure (5.29) ci-dessous montre que la forme des courbes présente deux étapes : le premier est rapide, la deuxième est lente, dans les deux états du biosorbant (brut et activé).

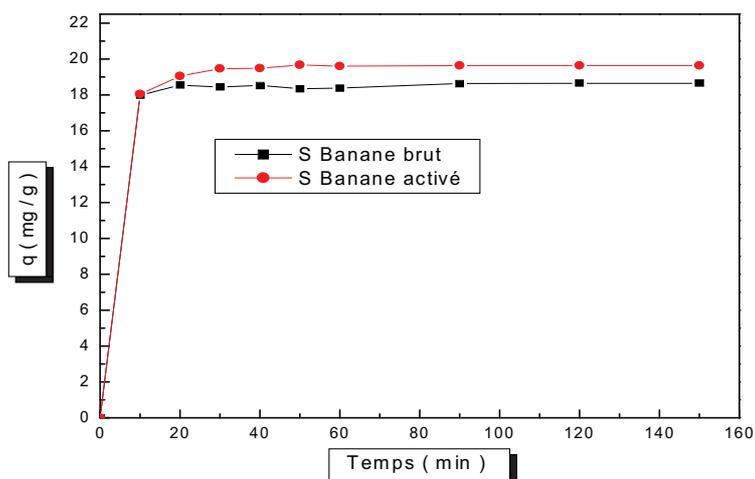


Figure 5.29: L'effet du temps de contact sur la rétention du bleu de méthylène par EBB et EBA : $C_0=20$ mg/l, $r=1$ g/l, $T=18\pm 2$ °C, $pH= 5.23$.

Pendant les 20 premières minutes le colorant a été éliminé en grande partie de la solution. Après la vitesse d'adsorption devient plus lente jusqu'à 150 min, avec des taux d'adsorption pratiquement constants. Ceci peut être dû à un transfert de masse externe dans la première phase, tandis que la deuxième partie est liée au phénomène de diffusion.

La figure (5.29) montre que le plateau d'équilibre est atteint presque à 60 min pour une concentration de 20 mg/l à 18°C. D'autres études montrées que les données rapportées concernant la biosorption du bleu de méthylène par différents biosorbants on montrés une large gamme de taux d'adsorption avec un équilibre atteint après 60 à 90min [193].

5.4.1b L'effet du rapport solide-liquide

Pour examiner l'influence du rapport solide-liquide on a varié ce rapport dans les deux états du support brut (EBB) et activé (EBA), les résultats obtenus sont présentés sur les figures (5.30a) et (5.30b).

Il peut être conclu que toute augmentation du rapport solide-liquide provoque une diminution de la capacité d'adsorption et du rendement du processus, ce qui est justifié par la plus grande disponibilité de la surface et par conséquent du nombre de sites actifs libres.

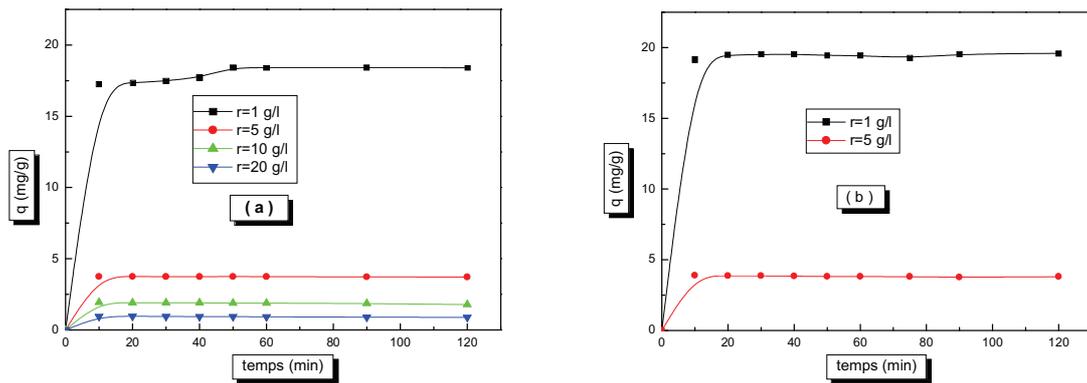


Figure 5.30: L'effet de rapport solide-liquide sur la rétention du bleu de méthylène sur EBB (a) et EBA (b) : $C_0=20\text{mg/l}$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T=18\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.23$, $d=0.315\text{mm}$.

5.4.1c L'effet de pH

Afin d'évaluer l'effet de ce paramètre, cinq expériences ont été menées pour des pH compris entre 2 et 10 (figure 5.31). Ce paramètre est ajusté à l'aide de l'acide nitrique et d'une solution de soude caustique. La concentration initiale du bleu de méthylène, la vitesse d'agitation, la température et le rapport solide-liquide ont été maintenus constants.

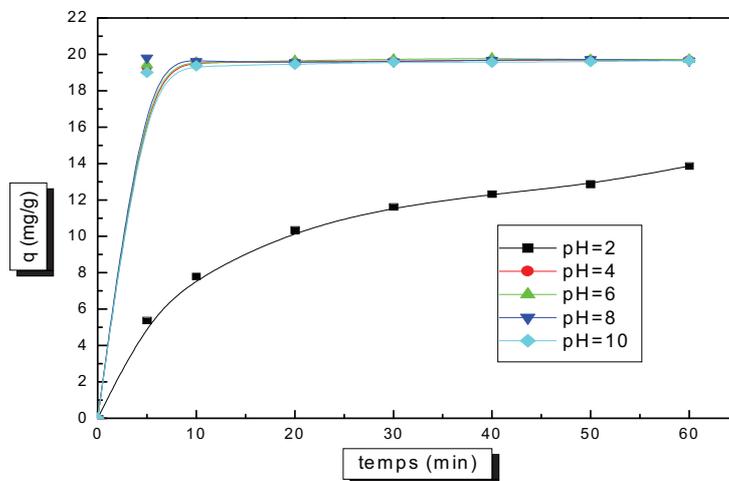


Figure 5.31: L'effet de pH de bleu de méthylène sur EBA : $C_0=20\text{mg/l}$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T=18\pm 2^\circ\text{C}$, $r=1\text{g/l}$, $d=0.315\text{m}$.

D'après ces résultats il peut être conclu qu'à $\text{pH}=2$, l'adsorption de bleu de méthylène n'a pas été importante, contrairement à des pH de 4, 6, 8 et 10.

La comparaison des courbes d'équilibres montre qu'à $\text{pH}=2$ la capacité d'adsorption n'atteint pas l'équilibre (milieu trop acide) par contre à $\text{pH}=4, 6, 8$ ou 10 la variation de la capacité est légèrement différente (palier d'équilibre). Un comportement

similaire a été observé dans plusieurs travaux [193; 99]. Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait entourée par les

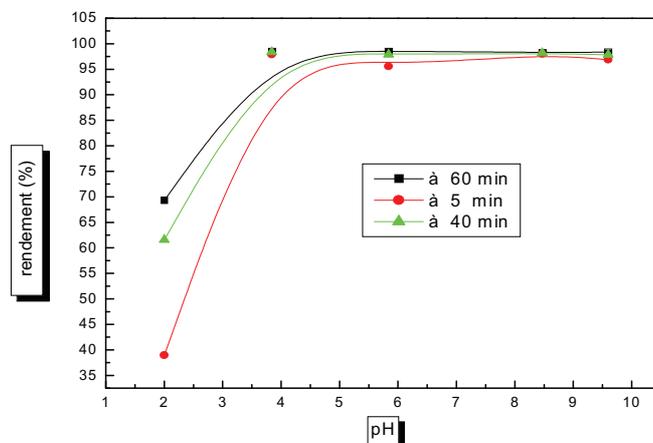


Figure 5.32: L'effet de pH sur le rendement de la rétention de bleu de méthylène sur le support activé : $C_0=20\text{mg/l}$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T=18\pm 2^\circ\text{C}$, $r=1\text{g/l}$, $d=0.315\text{mm}$.

ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

L'effet de pH sur le rendement de rétention des molécules de bleu de méthylène sur les EBA est montré dans la figure (5.32) ci-dessus, où la valeur maximale égale à 98,93%, du rendement a lieu à un pH variant entre 4 et 8. Donc l'effet du pH sur le taux d'élimination du bleu de méthylène est beaucoup plus prononcé après 60 minutes du temps de contact.

Tableau 5.7: Le rendement d'adsorption du bleu de méthylène sur EBA pour différentes valeurs du pH de BM

pH	2	4	6	8	10
Rendement à 5min (%)	38.939	97.864	97.775	98.086	96.840
Rendement à 40 min (%)	61.548	98.353	98.932	98.442	97.8192
Rendement à 60 min (%)	69.291	98.487	98.576	98.264	98.353

D'après les résultats montrés par le tableau (5.7) ci-dessus, la variation du rendement peut être expliquée par le fait que l'ajout des cations H^+ pour baisser le pH a entraîné la neutralisation de la charge négative de l'écorce de banane et donc a provoqué une diminution de la capacité d'adsorption.

5.4.1d L'effet de concentration initiale du bleu de méthylène

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale du BM, des valeurs différentes ont été considérées. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (5.33).

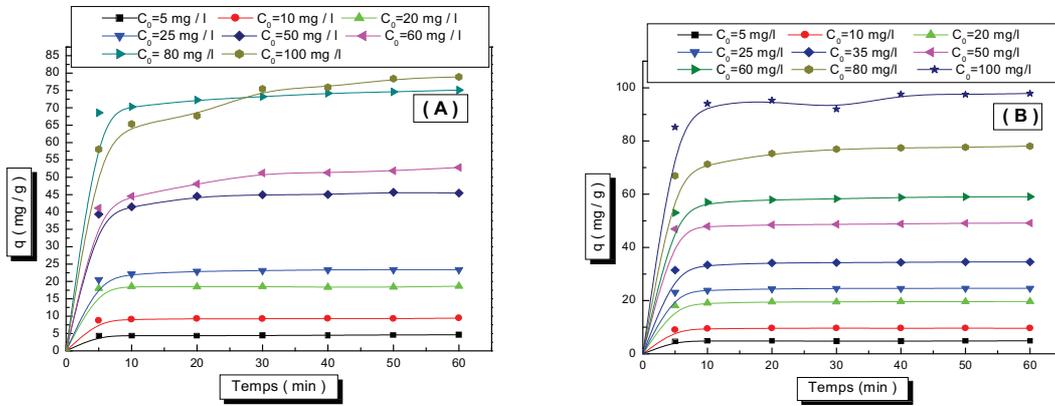


Figure 5.33: L'effet de concentration initiale sur l'élimination de bleu de méthylène par EBB (A) et EBA (B) : $pH=5.61$, $V_a=600tr/min$, $T=18\pm 2^\circ C$, $r=1g/l$, $d=0.315mm$.

D'après ces deux figures, les données montrent que les capacités d'adsorption de EBB et EBA ont augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène, ce qui implique l'élévation de la quantité adsorbée sur les sites actifs libres, pour une masse constante et des concentrations variables en bleu de méthylène.

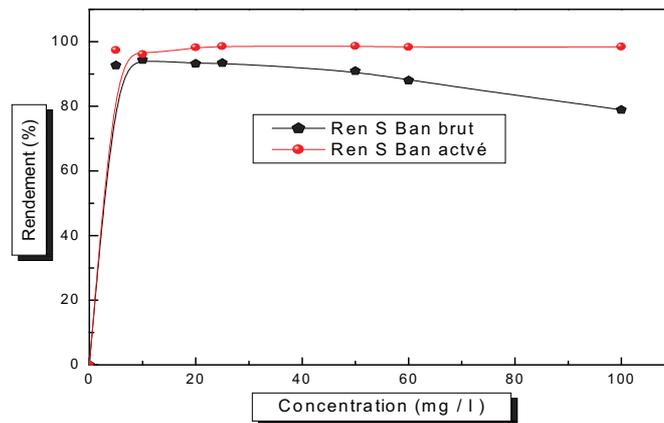


Figure 5.34: Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale sur EBB et EBA : $pH=5.61$, $V_a=600tr/min$, $T=18\pm 2^\circ C$, $r = 1g/l$, $d=0.315mm$.

D'après la figure (5.34), le meilleur rendement a été obtenu avec le EBA comme support, avec une valeur maximale de 98.540 % et à une concentration du bleu de méthylène de 25 mg/L. Ce rendement n'a pas montré une grande variation lorsque la concentration atteint des valeurs de 80 et 100 mg/L. Pour le support brut, il a atteint son rendement maximal de

93.448 % à la même valeur de concentration (25 mg/l) pour ensuite diminuer pour des concentrations plus importantes, comme le montre le tableau (5.8) ci-dessous. A de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les molécules du colorant dans la solution est élevé et donc toutes les molécules seront retenues par le biosorbant et

Tableau 5.8: Le rendement d'adsorption du bleu de méthylène sur EBB et EBA pour différentes concentrations de BM

Concentration (mg/l)	5	10	20	25	50	60	100
Rendement							
EBB(%)	93.405	94.392	93.235	93.449	90.939	90.416	79.765
Rendement							
EBA(%)	97.329	96.083	98.175	98.540	98.309	98.813	98.006

donc éliminées totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la quantité de colorant adsorbée par unité de masse du biosorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation du support et donc une quantité du colorant reste libre dans la solution qui cause le faible rendement.

5.4.2 Les isothermes d'adsorption

La capacité maximale (q_{max}) d'adsorption vis-à-vis du BM a été déterminée à partir des isothermes d'équilibres qui représentent la variation de $q_e = f(c_e)$. Les modèles d'adsorption testés en phase liquide pour les résultats obtenus sont Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, D-R et Redlich-Peterson.

L'analyse des résultats expérimentaux selon ces modèles a permis d'avoir les représentations graphiques suivantes :

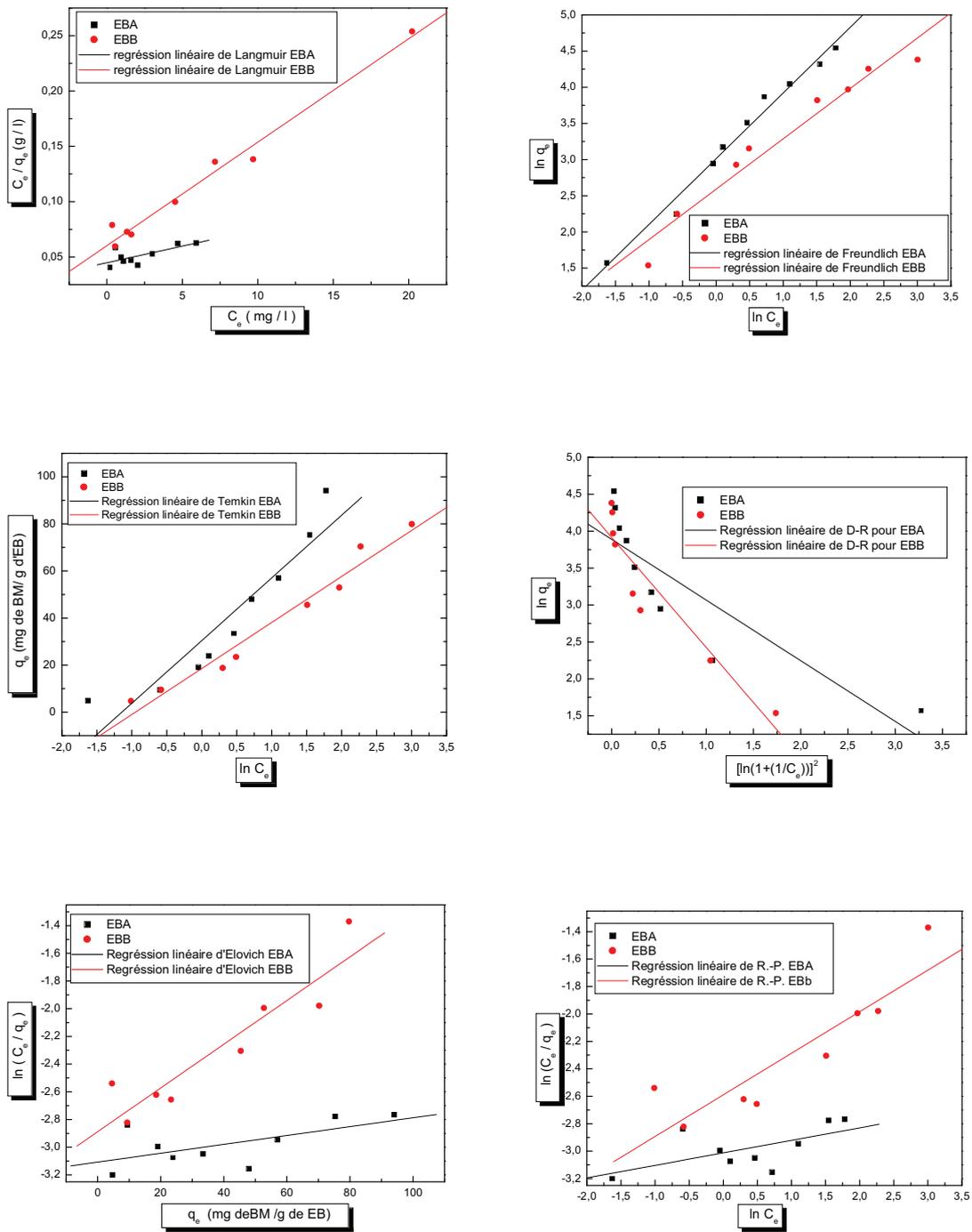


Figure 5.35: Représentation linéaire des l'isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par EBA et EBB.

D'après la linéarisation des résultats, il peut être conclu que le mécanisme de rétention du bleu de méthylène par les écorces de banane à l'état brut est représenté par le modèle de Langmuir. Cependant une activation du support a engendré un processus d'adsorption suivant l'isotherme de Freundlich. Le tableau (5.9) ci-dessous donne toutes

les constantes des isothermes appliquées ainsi que leurs facteurs de corrélation qui confirment les présentes conclusions.

Tableau 5.9: Les constantes cinétiques et les facteurs de corrélation des isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur les épluchures de banane.

Type d'isotherme	Constantes	EBB	EBA
Langmuir	K_L (L/mg)	0.155187	0.067218
	q_m	106.9519	332.2259
	R	0.99018	0.71876
Freundlich	K_f (mg ¹⁻ⁿ · l ⁿ · g ⁻¹)	13.32484	20.33554
	$1/n$	0.6968	0.90886
	R	0.97731	0.99192
Temkin	K_T (L/mg)	2.584224	3.132765
	B_T (mg/g)	19.55747	26.63491
	R	0.98377	0.93727
Elovich	K_E (L/mg)	0.000879	0.000143
	q_m (mg/g)	63.37136	312.5
	R	0.92622	0.6159
D - R	q_{mDR} (mg/g)	50.18419	48.88155
	β	-1.49097	-0.82196
	R	-0.93732	-0.86869
Redlich-Peterson	n	0.30321	0.09115
	K_L^{n-1} ([L/mg] ⁿ⁻¹)	8.026423	16.33704
	R	0.89512	0.61703

5.4.3 Etude de la cinétique de rétention du bleu de méthylène

Afin de mettre en évidence le type ou l'ordre de la cinétique de rétention du bleu de méthylène par les écorces de banane activé et brut, trois modèles ont été testés.

5.4.3a La cinétique du pseudo premier ordre

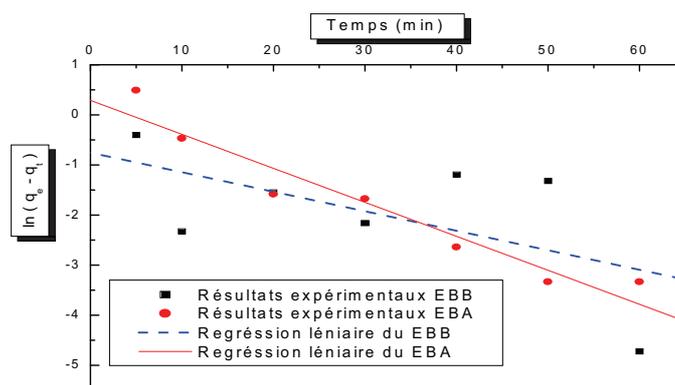


Figure 5.36 : Représentation graphique d'une cinétique du pseudo premier ordre: $C_0=20$ mg/l, $r=1$ g/l, $T=18\pm 2$ °C, $pH= 5.23$, $V_a=600$ tr/min.

5.4.3b La cinétique du pseudo deuxième ordre

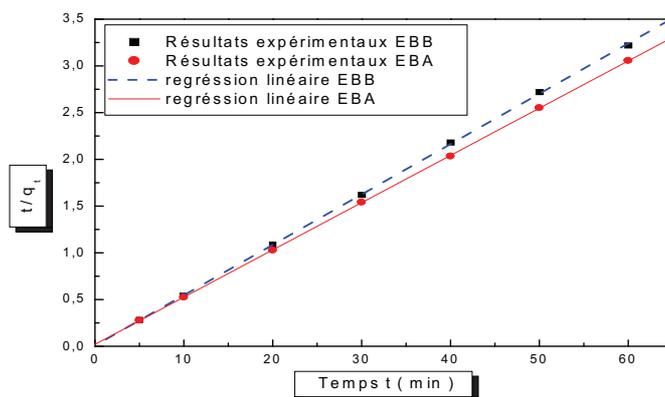


Figure 5.37 : Représentation linéaire d'une cinétique du pseudo deuxième ordre : $C_0=20$ mg/l, $r=1$ g/l, $T=18\pm 2$ °C, $pH= 5.23$; $V_a=600$ tr/min.

5.4.3c La cinétique de la diffusion intra-particule

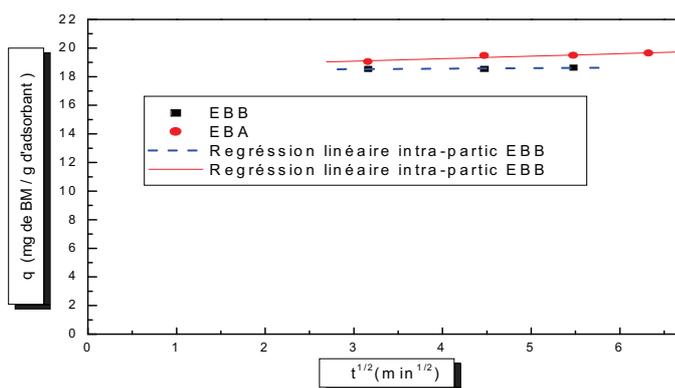


Figure 5.38: Linéarisation de la tranche droite de la cinétique de rétention du MO avec le modèle de la diffusion intra particule : $C_0=20$ mg/l, $r=1$ g/l, $T=18\pm 2$ °C, $pH= 5.23$; $V_a=600$ tr/min.

Des régressions linéaires des trois cinétiques précédentes montrent que la rétention du bleu de méthylène sur les écorces de banane activées et brutes est représentée par une cinétique de deuxième ordre. Les constantes de vitesse de chaque modèle sont représentées dans le tableau (5.10) suivant:

Tableau 5.10: Paramètres des modèles cinétiques étudiés pour le bleu de méthylène.

	Cinétique du 1 ^{er} ordre		Cinétique du 2 ^{eme} ordre		Diffusion intra-particule	
	k_1 (min^{-1})	R	k_2 ($g/mg \cdot min^{-1}$)	R	k_{int} ($mg/g \cdot min^{1/2}$)	R
EBB	0.03896	-0.5798	6.98057	0.99993	4.06029	0.72807
EBA	0.0678	-0.96451	2.50868	0.99999	3.78187	0.94129

5.5 Etude comparative des adsorbants

Dans cette partie la biosorption de deux polluants est testée pour le cas des quatre supports différents suivants: les écorces d'orange brut, de banane brut et activé et un mélange des écorces de banane et d'orange avec une proportion de 50% chacun.

5.5.1 Biosorption du bleu de méthylène

La figure (5.39) montre les résultats suivants:

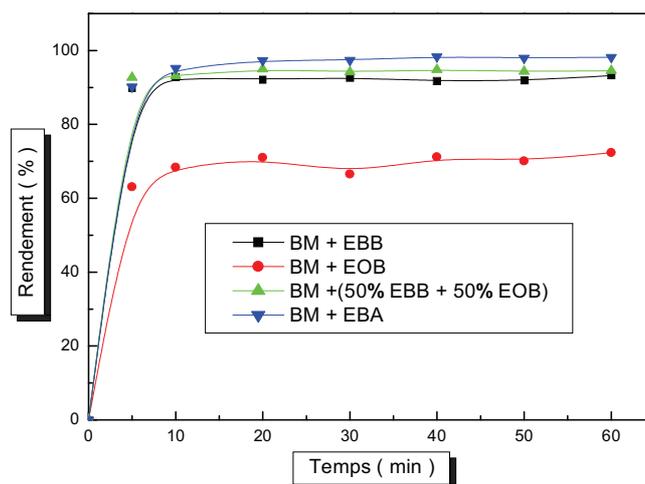


Figure 5.39: L'effet des adsorbants (EOB, EBB, EBA et 50% EBB + 50% EOB) sur la rétention du BM: $C_0=20\text{mg/l}$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T=18\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.27$, $d=0.315\text{mm}$.

Une comparaison de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents biosorbants, montre que le support obtenu à partir des écorces d'orange brut n'est pas favorable pour éliminer ce colorant, parce qu'il présente un faible taux d'adsorption comparativement aux supports obtenus à partir des écorces de banane brutes et activées ainsi que leur mélange. D'autre part la figure (5.39) montre clairement que l'activation des écorces de banane présente une capacité d'adsorption très importante, mais le palier d'équilibre est atteint plus rapidement avec le mélange des supports.

L'illustration obtenue de l'analyse des fonctions de surface des matériaux par le dosage de Boehm témoigne ces derniers résultats, les écorces de banane (EBB) sont faiblement acide par rapport à celles d'orange (EOB), et la quantité des fonctions basiques dans l'EBA est plus élevée que dans les autres matériaux. Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique, donc il est préférentiellement adsorbé sur des surfaces négativement chargées, la cause qui fait augmenter leur capacité de rétention par l'ordre suivant : $\text{EOB} < \text{EBB} < \text{EBB} + \text{EOB} < \text{EBA}$.

5.5.2 Biosorption du méthyle orange

Pour examiner la capacité de rétention des adsorbants considérés, un autre colorant, le méthyle orange, a été testé. La figure (5.40) montre la variation de l'adsorption de ce polluant par trois types d'adsorbants qui sont : EBB, EOB et un mélange des deux matériaux.

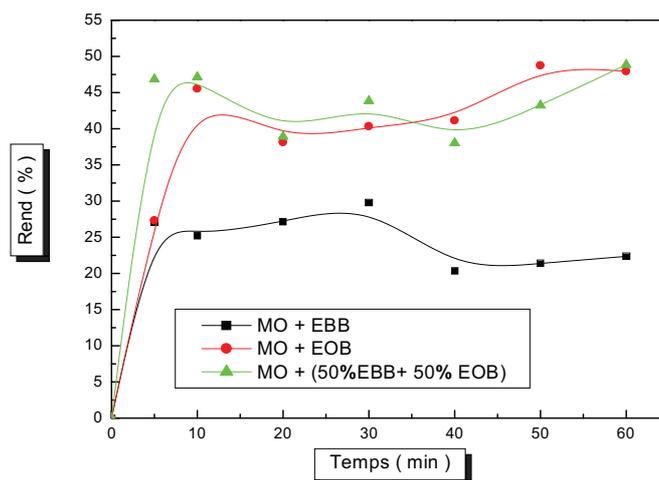


Figure 5.40: L'effet des adsorbants (EBB, EOB, et 50% EBB + 50% EOB) sur la rétention du MO: $C_0=20\text{mg/l}$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T=18\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.3$, $d=0.315\text{mm}$.

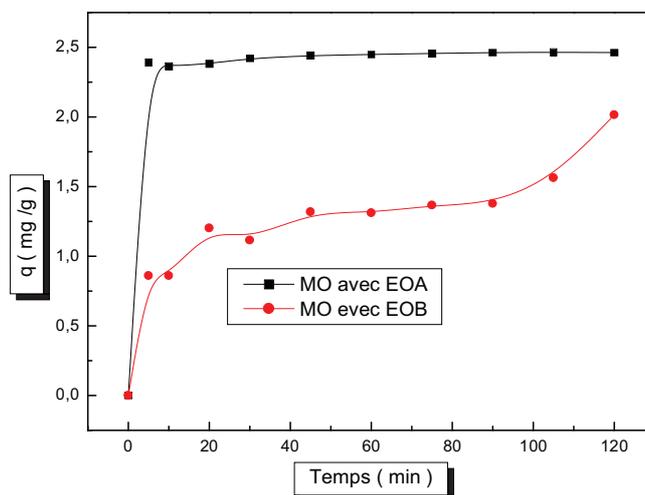


Figure 5.41: La rétention de méthyle orange par EOB, EOA: $C_{0\text{MO}}=50\text{ mg/l}$, $\text{pH}=5.33$, $V_a=600\text{tr/min}$, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$, $r=20\text{ g/l}$, $d=0.315\text{mm}$

Les résultats montrent que les trois supports n'ont pas un palier d'équilibre bien déterminé, cependant le taux d'adsorption le plus élevé a été obtenu en utilisant le mélange

des deux écorces (50% EBB + 50% EOB). Donc si les adsorbants subissent des activations chimiques ou thermiques, des résultats plus intéressants seraient obtenus pour l'élimination du méthyle orange, comme cela a été le cas de l'activation de l'épluchure d'orange par l'acide sulfurique qui a donné un rendement d'élimination de 98.578%, comme montré par la figure (5.41).

5.6 Etude de la compétition de certains polluants

Dans cette partie l'adsorption de trois polluants présents simultanément dans la solution, a été testée pour le cas du bleu de méthylène, le méthyle orange et le phénol, par les écorces de la banane à l'état brut.

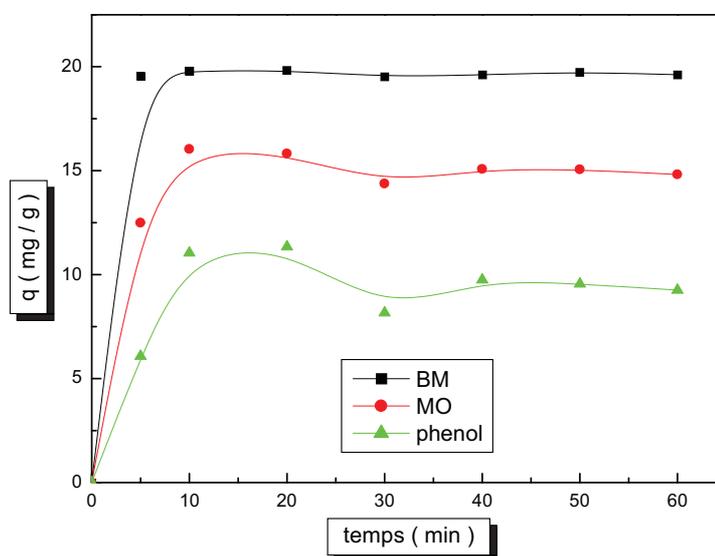


Figure 5.42: Compétition du BM, MO et phénol adsorbés en utilisant EBB : $C_{0p} = 20\text{mg/l}$, $r = 1\text{g/l}$, $T=18\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.81$

La figure (5.42) montre que le bleu de méthylène présente une assez grande affinité, comparativement aux autres polluants (méthyle orange et phénol), vis-à-vis de l'adsorption par les écorces de banane à l'état brut. Le BM dans les solutions aqueuses est à l'état oxydé donc il est chargé positivement le fait qui le rend plus adsorbé que le MO et le phénol. La composition de surface d'EBB en fonctions acides, montre que les groupements phénols (OH) prédominent dans le matériau, la cause qui engendre la faible capacité de rétention du phénol et le MO qui est un polluant anionique.

5.7 Etude de la désorption du bleu de méthylène

La cinétique de la désorption du bleu de méthylène retenu pour une concentration initiale de 50mg/l par les écorces de banane brutes comme biosorbant a été effectuée en utilisant une solution de HCl 0.1M. La figure (5.43) montre que la désorption est très rapide mais l'efficacité ne dépasse pas 0,88 % après un temps de contact de 60 minutes.

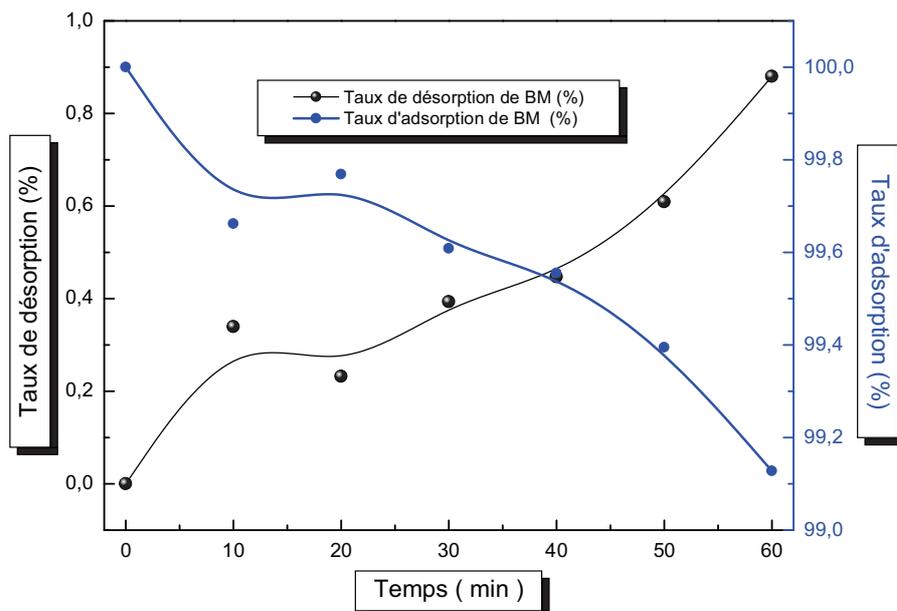


Figure 5.43: Etude de la cinétique de la désorption du bleu de méthylène par les épluchures de banane



CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse est l'étude de l'utilisation des écorces d'orange et de banane pour le traitement des effluents contenant des polluants métalliques et organiques (colorants), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Les écorces d'orange et de banane utilisées constituent deux déchets agricoles largement disponibles en Algérie. Cette opportunité a aussi été une tentative de comprendre le mode de fixation des polluants organiques et inorganiques par ces matériaux en solution aqueuse.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette thèse consistait en une synthèse bibliographique des informations disponibles concernant la performance de nombreux biosorbants pour l'adsorption en phase aqueuse. L'aptitude d'une grande variété de supports biologiques à servir de substituts aux charbons actifs commerciaux a été clairement mise en évidence, à travers les capacités d'adsorption recensées. Cette étape a été suivie par la préparation et la caractérisation des écorces d'orange et de banane.

A la lumière des résultats, il apparaît que les propriétés de l'écorce d'orange et de banane sont sensiblement affectées par les activations chimiques et thermiques. Dans le cas de l'écorce d'orange, parmi les résultats les plus marquants, c'est notamment le renforcement des groupements fonctionnels carboxyles et lactones en traitant ces écorces chimiquement par l'acide sulfurique, parallèlement à l'élimination des groupements phénols (OH) et la création des fonctions basiques. En même temps, il y a un faible changement des groupements fonctionnels dans le cas de la calcination.

Dans le cas des écorces de banane, les résultats montrent une réduction des fonctions carboxyles et surtout les fonctions lactones, chose qui a renforcé le caractère basique de la surface des écorces de banane en activant ces derniers thermiquement. Les valeurs de pH d'équilibre et pH_{pzc} , sont des arguments pour ces résultats.

Les images de MEB des deux matériaux montrent que la surface est toujours hétérogène, irrégulière et poreuse, ces résultats sont apportés à partir de différents travaux qui ont utilisé ces matériaux à l'état brut et modifié.

Les spectres IR montrent une distribution similaire des pics identifiés pour les deux matériaux avec un changement marqué dans la section d'élongation.

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch.

Les résultats ont montré que la rétention des ions métalliques du cuivre est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 5 à 10 minutes, sur le support non traité (EOB) et même avec les trois supports traités (EO_{NaOH} , EOA, EO_{Ester}). Ce qui est n'est pas le cas pour le méthylorange, où la bonne capacité d'adsorption été seulement observé lors de l'utilisation du support traité avec l'acide sulfurique EOA.

L'étude de l'effet du pH a montré que le taux d'élimination des Cu (II) a atteint son maximum à l'intervalle de pH 4-6, par contre le méthyle orange présente un bon rendement aux milieux acide.

L'effet de la concentration initiale, l'activation chimique du support, ainsi que rapport solide/ liquide pour le colorant ont aussi été examinés.

Les résultats obtenus de l'étude de la rétention du bleu de méthylène sur l'écorce de banane ont montré que la rétention de l'épluchure de banane est rapide où en a aboutis un taux d'élimination de la matière polluante compris entre 90-98 % dans les premiers 20 minutes. Pour les deux états du support traité (EBA) et non traité (EBB). L'adsorption est favorisée dans la gamme du pH comprise entre (4-8) où le taux d'élimination été maximal.

Les résultats de l'étude cinétique pour l'ensemble des polluants, montrent que la rétention est très rapide, elle est presque instantanée. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle du pseudo deuxième ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque modèle.

L'isotherme d'adsorption pour le Cu (II) et le méthyle orange a été étudiée. Pour les concentrations initiales choisies les données expérimentales sont bien interprétées par le modèle de Freundlich. Pour le bleu de méthylène le modèle de Langmuir décrit mieux les données des isothermes d'adsorption sur l'EBB, par contre dans le cas de support activé (EBA) le modèle de Freundlich représente bien les résultats obtenus.

L'étude comparative a montré que l'activation chimique du biosorbant présente une très bonne efficacité de rétention du colorant ainsi que le mélange des déchets de fruits. D'autre part, l'effet de la compétition des polluants confirme la grande affinité du bleu de méthylène d'être adsorbé sur l'écorce de banane à l'état brut.

Finalelement une simple étude du phénomène de la désorption a été effectuée afin de voir le taux de désorption qui n'a pas été vraiment remarquable.

Cette étude ouvre certains nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et/ou même à la potabilisation des eaux, qui porte sur la nécessité de :

- Tester d'autres modalités de modification des matériaux ;
- Etudier la devenir des biosorbants chargés en polluants ;
- Etudier la mis en forme pratique des matériaux.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Brahim Khalfaoui, Abdesslem Hassen Meniai, Rafael Borja "Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds", J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, 153-156 (1995).
- [2] Gérard Groscaude « L'eau ». Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975 (1999).
- [3] F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter « Les eaux résiduaires industrielles », 2^{ème} édition MASSON (1977).
- [4] Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, (2005).
- [5] Guy Pierre Martineau « Maladies d'élevage des porcs » France agricole éditions, (1997).
- [6] Emilian Koller « Traitement de pollutions industrielles », (2004).
- [7] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre (2001).
- [8] Joel Graindorge, Eic Landot, « La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités » Territorial Editions, (2007).
- [9] Md. Tamez Uddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman, "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste", Journal of Hazardous Materials 164, 53–60 (2009).
- [10] Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff, « Chimie industrielle», 2^{ème} édition, Edition DUNOD (1996).
- [11] Sbah Elbariji, Maria Elamine, Habiba Eljazouli, Hassan Kabli, Abdellah Lacherai, Abdallah Albourine, « Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels » C.R.chimie 9, pages 1314 - 1321, octobre (2006).
- [12] R. Perrin, J. P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, (1993).
- [13] F.Valiron, « alimentation en eau, assainissement », Série « gestion des eaux », cours de l'école nationale des ponts et chaussées, (1989).
- [14] Deborah Chapman « Water quality assessments » E. FNSPON, (UNESCO/WHO/UNEP) 2ème edition, (1996).
- [15] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, décret exécutif n°93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur.
- [16] Edeline F., « Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds », Tribune de l'eau N°1, Edition CEDEDOC, Liège, (1993).
- [17] Emsley J. « Les éléments chimiques », Édition polytechnica, Paris (1993).
- [18] Abdelhalim S. H., Shehata A. M. A., El-Shahat M. F., "Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials", Water Research, vol. 37, pp. 1678-1683 (2003).
- [19] Chen J. P., Lin M., "Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modelling studies", Water Research, vol. 35, pp. 2385-2394 (2001).

- [20] Crini G., Badot P. M., « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ». *Revue*, pp. 15-62 (2007).
- [21] Özcan A., Şahin Y., Koparal A.S., Oturan M.A., “Degradation of picloram by the electro-Fenton process”. *J. Hazard. Mater.* 153 (1-2), 718-727, (2008).
- [22] J. C. Imon, B. Dauby, S. Nonet, « Evaluation de l’efficacité de l’oxydation avancée par hotocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) », *Revue Scientifique des ISILF* n°22, (2008).
- [23] Colin Lafleur, Julien Fortier, Lynda Kharoune, Mourad Kharoune, « Évaluation d’un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l’enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », *Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l’industrie maricole inc)*, Février (2008).
- [24] Jean-Marc Berland et Catherine Juery, « Les procédés membranaires pour le traitement de l’eau, Documentation Technique (FNDAE), N°14, Décembre (2002).
- [25] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative », *Bioresource Technology*, vol. 77, pp. 247-255 (2001).
- [26] Chua T. G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S. Y., “Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview”, *Desalination*, vol. 175, pp. 305-316 (2005).
- [27] Kumar, U., Bandyopadhyay, M., “Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk”, *Bioresour. Technol.*, 97, 104–109 (2006).
- [28] Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., Haron, M.J., “Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions”, *Chemosphere*, 50, 23–28 (2003).
- [29] Gupta V. K., Suhas, “Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review”, *Journal of Environmental Management*, vol. 90, n° 8 pp. 2313-2342 (2009).
- [30] Suzana Modesto de Oliveira Brito, Heloysa Martins Carvalho Andrade, Luciana Frota Soares, Rafael Pires de Azevedo, “Brasil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 84–92 (2010).
- [31] Waleska E. Oliveira, Adriana S. Franca, Leandro S. Oliveira, Sonia D. Rocha, “Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1073–1081 (2008).
- [32] Amit Bhatnagar, A.K. Minocha, “Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, 544–548 (2010).
- [33] Ayhan Demirbas, “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review”, *Journal of Hazardous Materials* 157, 220–229 (2008).
- [34] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, “Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616–645 (2009).
- [35] C. H. Costa, B. Z. dos Santos, A. P. G. Yamamura and M. Yamaura, Adsorption isotherm of uranyl ions by fish scales of corvine, *International Nuclear Atlantic Conference - INAC*, Rio de Janeiro, R.J., Brazil, September 27 to October 2, (2009).
- [36] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33, 2469–2479 (1999).
- [37] S. Chaiyasith, P. Chaiyasith, C. Septhu, Removal of cadmium and nickel from aqueous solution by adsorption onto treated fly ash from Thailand, *Thammasat. Int. J. Sci. Technol.* 11, 13–20 (2006).

- [38] Mi-Hwa Baek, Christianah Olakitan Ijagbemi, Se-Jin O, Dong-Su Kim, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, *Journal of Hazardous Materials* 176, 820–828 (2010).
- [39] Zhu B., Fan T., and Zhang, D., Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, *Journal of Hazardous Materials* vol. 153, 300–308 (2008).
- [40] Amarasinghe, B.M.W.P.K. and Williams, R. A., Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chem. Eng. J.*, vol. 132, 299–309 (2007).
- [41] K.G. Sreejalekshmi, K. Anoop Krishnan, T.S. Anirudhan, Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies, *Journal of Hazardous Materials* 161, 1506–1513, (2009).
- [42] Indra D. Mall, Vimal C. Srivastava, Nitin K. Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments* 69, 210–223 (2006).
- [43] Guangqun Tana, Hongyan Yuana, Yong Liub, Dan Xiao, Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, *Journal of Hazardous Materials* 174, 740–745 (2010).
- [44] Gabriela Huamán Pino, Luciana Maria Souza de Mesquita, Mauricio Leonardo Torem, Gustavo Adolfo Saavedra Pinto, Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Minerals Engineering* 19, 380–387 (2006).
- [45] Donghee Park, Seong-Rin Lim, Yeoung-Sang Yun, Jong Moon Park, Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction, *Chemosphere* 70, 298–305 (2007).
- [46] Mokhtar Arami, Nargess Yousefi Limaee, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Nooshin Salman Tabrizi, Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *Journal of Hazardous Materials* B135, 171–179 (2006).
- [47] Kailas L. Wasewar, Mohammad Atif, B. Prasad, I.M. Mishra, Batch adsorption of zinc on tea factory waste, *Desalination* 244, 66–71 (2009).
- [48] Tarun Kumar Naiya, Ashim Kumar Bhattacharya, Sailendranath Mandal, Sudip Kumar Das, The sorption of lead(II) ions on rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials* 163, 1254–1264 (2009).
- [49] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, “Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste”, *Journal of Hazardous Materials* 158, 499–506 (2008).
- [50] Mohd. Rafatullah, Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, Anees Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials* 177, 70–80 (2010).
- [51] B. H. Hameed, A. A. Ahmed, “Batch adsorption of methylene blue aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass”, *Journal of Hazardous Materials* 164, 870–875 (2009).
- [52] Adriana S. Franca, Leandro S. Oliveira, Mauro E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination* 249, 267–272 (2009).
- [53] Emmanuel I. Unuabonah, Gilbert U. Adie, Lora O. Onah, Olalere G. Adeyemi, Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted Carica papaya seeds, *Chemical Engineering Journal* 155, 567–579 (2009).
- [54] M.C. Ncibi, A.M. Ben Hamissa, A. Fathallah, M.H. Kortas, T. Baklouti, B. Mahjoub, M. Seffen, Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp, *Journal of Hazardous Materials* 170, 1050–1055 (2009).

- [55] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ.* 7, 71–79 (2003).
- [56] A. Hashem, E.S. Abdel-Halim, Kh.F. El-Tahlawy, A. Hebeish, Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid, *Adsorp. Sci. Technol.* 23, 367–380 (2005).
- [57] A. Hashem, R.A. Akasha, A. Ghith, D.A. Hussein, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, *Energy Edu. Sci. Technol.* 19, 69–86 (2007).
- [58] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling, *Chem. Eng. Sci.* 58, 4709–4717 (2003).
- [59] Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H., Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol. 14*, 131-135 (2007).
- [60] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M., “Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions”, *Carbon*, vol. 42, pp. 3057-3069 (2004).
- [61] An H. K., Park B. Y., Kim D. S., “Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution”, *Water Research*, vol. 35, pp. 3551-3556 (2001).
- [62] Flávio A. Pavan, Ilauro S. Lima, Eder C. Lima, Claudio Airoidi, Yoshitaka Gushikem, Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials B137*, 527–533 (2006).
- [63] J. C. Igwe; A. A. Abia; C. A. Ibeh, Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Hg, As and Pb ions on unmodified and thiolated coconut fiber, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (1), 83-92 Winter (2008).
- [64] María P. Elizalde-González, W. Geyer, Maria R.G. Guevara-Villa, J. Mattusch, Alejandra A. Pelàez-Cid, R. Wennrich, Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 278, 89–97 (2006).
- [65] Am Jang, Youngwoo Seo, Paul L. Bishop, The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch, *Environmental Pollution* 133, 117–127 (2005).
- [66] Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology*, Vol. 50, 132-140 (2006).
- [67] Aydin N. H., Bulut Y., Cigdem Y., Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbent. *Journal of Environment Management*, Vol. 87, 37-45 (2008).
- [68] M. Mohammad, S. Maitra, N. Ahmad, A. Bustam, T.K. Sen, B.K. Dutta, Metal Ion Removal From Aqueous Solution Using Physic Seed Hull, *Journal of Hazardous Materials* (2008).
- [69] Phan N. H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen T. H., Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment application, *CARBON Vol. 44*, 2569-2577 (2006).
- [70] Allen S. J., Gan Q., Matthews R., Johnson P. A., Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by Kudzu, *Bioresource Technology*, Vol. 88, 143-152 (2003).
- [71] Erlich C., Ohman M., Björnbom E., Fransson T. H., Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets. *Fuel*, Vol. 84, 569-575 (2005).

- [72] Pardo-Botello R., Fernandez-Gonzalez C., Pinilla-Gil E., Cuerda-Correa E. M., Gomez-Serrano V., Adsorption kinetics of zinc in multicomponent ionic systems. *Colloid and Interface science*, Vol. 277, 292-298 (2004).
- [73] C.M. Antonio-Cisneros, M.P. Elizalde-González, Characterization of Manihot residues and preparation of activated carbon, *Biomass and Bioenergy*, 34, 389–395 (2010).
- [74] Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno -Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37, pp. 1215-1221 (1999).
- [75] Reddad Z., “Procédés d’élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel – étude expérimentale et modélisation , thèse de doctorats, spécialité science pour l’ingénieur, école nationales des techniques industrielle et des mines de Nantes, (2002).
- [76] Shin S., Jang J., Yoon S.-H., Mochida I., “A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR., *Carbon*, vol. 35, pp. 1739-1743 (1997).
- [77] Pradhan B. K., Sandle N. K., « effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*, vol. 37, 1323-1333 (1999).
- [78] Wartelle L. H., Marshall W. E., “Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents”, *Advances in Environmental Research*, 2000, vol. 4, pp. 1-7 (2000).
- [79] Palmisano A. C., Barlaz M. A., “Microbiology of solid waste”, 1996, pp. 223
- [80] Aguilar-Juarez, O., Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat, spécialité Génie des Procédés: INSA de Toulouse (2000).
- [81] Van Soest P. J., “Nutritional ecology of the ruminant”, 2ème edition, Ithaca, New-York: Cornell University Press, (1994).
- [82] Binner E., Lechner P., Widerin M., Zach A., “Laboratory test methods characterizing the biological reactivity of wastes. In: Christensen T. H., Cossu R., Stegmann R., Proceedings Sardinia, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy, pp 485-494 (1997).
- [83] A. Demirbas, Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, *Energy Convers. Manage.* 41, 633–646 (2000).
- [84] O. Theander, in: R.P.Overand, T.A. Mile, L.K. Mudge (Eds.), *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science Publisher, New York, (1985).
- [85] E. Sjötröm, *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, Academic Press Inc., New York, (1981).
- [86] G.R. McDonald, *The Pulping of Wood*, vol. 1, second ed., 56–63 (1992).
- [87] A. Demirbas, M.M. Kucuk, Delignification of *Ailanthus altissima* and spruce *orientalis* with glycerol or alkaline glycerol at atmospheric pressure, *Cellulose Chem. Technol.* 27, 679–686 (1993).
- [88] Peternele W. S., Winkler-Hechenleitner A. A., Gomez Pineda E. A., “Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse”, *Bioresource Technology*, vol. 68, pp. 95-100 (1999).
- [89] Mohan D., Pittman JR. C. U., Steele P. H., “Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 297, pp. 489-504 (2006).

- [90] Chiou M. S., Ho P. Y., Li H. Y., “Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads”, *Dyes and Pigments*, vol. 60, pp. 69-84 (2004).
- [91] Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M., “Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles”, *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 1411-1419 (2006).
- [92] Crini G., “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review”, *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 1061-1085 (2006).
- [93] Matheickal J. T., Yu Q., Woodburn G. M., “Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*”, *Water Research*, vol. 33, pp. 335-342 (1998).
- [94] Ho Y. S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Res*, 37: 2323–2330 (2003).
- [95] Xue-song Wang, Yong Qin, Equilibrium sorption isotherms for of Cu²⁺ on rice bran, *Process Biochemistry* 40, 677–680 (2005).
- [96] Sha Liang, Xueyi Guo, Ningchuan Feng, Qinghua Tian, Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 73 10–14 (2009).
- [97] H. Benaïssa, M.A. Elouchdi, Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chemical Engineering and Processing* 46 614–622 (2007).
- [98] P. Brown, I.A. Jefcoat, D. Parrish, S. Gill, E. Graham, Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution, *Adv. Environ. Res.* 4, 19–29 (2000).
- [99] A. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.* 47, 185–190 (2002).
- [100] F. Pagnanelli, L. Toro, F. Veglio, Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study, *Waste Manage.* 22 901–907 (2002).
- [101] D.D. Milenković, P.V. Dašić, V.B. Veljković, Ultrasound-assisted adsorption of copper(II) ions on hazelnut shell activated carbon, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 557–563 (2009).
- [102] Kavitha D., Namasiv Ayam C., “Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon”, *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 14-21 (2007).
- [103] Syna N., Valix M., “Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties bagasse”, *Minerals Engineering*, vol. 16, pp. 421-427 (2003).
- [104] Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S., “Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions”, *Bioresource Technology*, vol. 87, pp. 129-132 (2003).
- [105] Vazquez G., Gonzalez-Alvarez J., Freire S., Lopez-Lorenzo M., Antorrena G., “Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms”, *Bioresource Technology*, vol. 82, pp. 247-251 (2002).
- [106] Taty-Costodes V. C., Fauduet H., Porte C., Delacroix A., “Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*”, *Journal of Hazardous Material*, vol. B105, pp. 121-142 (2003).
- [107] Hawari A. H., Mulligan C. N., “Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass”, *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 692-700 (2006).

- [108] Nagase H., Inthorn D., Isaji Y., Oda A., Hirata K., Miyamoto K., "Selective cadmium removal from hard water using NaOH-Treated cells of the Cynobacterium *Tolypothrix tenuis*", *Journal of Fermentation and Bioengineering*, vol. 84, pp. 151-154 (1997).
- [109] Brierly C., "Bioremediation of metal-containing surface and groundwaters", *Geomicrobiology Journal*, vol. 8, pp. 201-223 (1990).
- [110] (McDowall, D.J., Gupta, B.S., Stannett, V.T., Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation. *Progress in Polymer Science* 10 (1), 1-50 (1984).
- [111] Marchetti, M., Clement, A., Loubinoux, B., Gerardin, P., Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polyacrylic acid chains. *Journal of Wood Science* 46, 331-333 (2000).
- [112] T., Shimura, Y., Removal of mercuric ions by systems based on cellulose derivatives. *Journal of Applied Polymer Science* 27, 747-756 (1982).
- [113] Aoki, N., Fukushima, K., Kurakata, H., Sakamoto, M., Furuhata, K., 6-Deoxy-6-mercaptocellulose and its S-substituted derivatives as sorbents for metal ions. *Reactive and Functional Polymers* 42 (3), 223-233 (1999)
- [114] Maekawa, E., Koshijima, T., Properties of 2,3-dicarboxy cellulose combined with various metallic ions. *Journal of Applied Polymer Science* 29, 2289-2297 (1984).
- [115] Navarro, R.R., Sumi, K., Fujii, N., Matsumura, M., Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine. *Water Research* 30 (10), 2488-2494 (1996).
- [116] Saliba, R., Gauthier, H., Gauthier, R., Adsorption of heavy metal ions on virgin and chemically-modified lignocellulosic materials. *Adsorption Science and Technology* 23 (4), 313-322 (2005).
- [117] David William O'Connell, Colin Birkinshaw, Thomas Francis O'Dwyer, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresource Technology* 99, 6709-6724 (2008).
- [118] W.S. Wan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review (2008).
- [119] Jolivet J.-P., "De la solution a l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes". Paris, Inter. Editions / CNRS Editions, 385, (1994).
- [120] Rajeh Badie, Étude de la complexation de la matière organique avec le cuivre par potentiométrie, Rapport du mémoire de Master, Université de Touran, 2006-2007.
- [121] C. Fouillac and A. Criaud, Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: critical reevaluation of stability constants, *Geochemical Journal*, 18: 297-303 (1984).
- [122] A. Ringbom, *Les complexes en chimie analytique*". Paris, 369 (1967).
- [123] A. P. Davis, D. Matange and M. Shokouhian, Washing of cadmium (II) from a contaminated soil column, *Journal of Soil Contamination*, 7: 371-393 (1998).
- [124] M. L. Lucan-Bouche, F. Habets, S. Biagianti-Risbourg and G. Vernet The simultaneous influence of pH and temperature on binding and mobilization of metals in sand: 2 - Lead, *Fresenius Environmental Bulletin*, 6: 719-726 (1997).
- [125] H. C. H. Hahne and W. Kroontje, Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutant: mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II), *Journal of Environmental Quality*, 2: 444-450 (1973).
- [126] B. J. Alloway, The mobilisation of trace elements in soils, *Biogeochemistry of trace elements: Contaminated soils*, 3rd." R. Prost Ed. Paris: 133-145 (1995).
- [127] L. Sigg, P. Berha and W. Stumm, *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, 567 (1999).

- [128] Wernner Stumm, James J.Morgan. Aquatic Chemistry; Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, Third edition; Milton J. Rosen. Surfactants and Interfacial Phenomena, Second edition (1996).
- [129] Moreira, R.G., Barrufet, M.A., A new approach to describe oil absorption in fried foods: a simulation study. *Journal of Food Engineering* 35, 1–22 (1998).
- [130] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique –Étude cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat, Université de Limoges (2005).
- [131] Esteban Remon, Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences et techniques, Université JEAN MONNET, (2006).
- [132] Blanchard C., « Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués ». Thèse : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon. (2000).
- [133] C. Delmas-Gadras , Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier, Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour (2000).
- [134] L. Fevrier, Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté Approche en colonnes de laboratoire, Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2001).
- [135] L. Marcos, Étude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, Thèse de doctorat, École des Mines de Nantes (2001).
- [136] L. Fevrier, Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire, Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2001).
- [137] Chaignon, V., Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille (2001).
- [138] Lespagnol, G., Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Université Jean Monnet (2003).
- [139] F. Al Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat. Université de Poitiers (2008).
- [140] Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 47, 755–765 (1974).
- [141] Hinz C., Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, 225-243 (2001).
- [142] Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., “Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement”, - *Applied Geochemistry*, 22, 249-275 (2007).
- [143] Hamdaoui O., Naffrechoux E., “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 (2007).

- [144] Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., Badot P.M., Crini G., Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, (2008).
- [145] Kennedy L. J., Vijaya J.J., Ayalvizhi K., Sekaran G., Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*, **132**, 279-287 (2007).
- [146] Karagag D., Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis, *Dyes and Pigments*, **74**, 659-664 (2007).
- [147] Kumar A., Kumar S., GUPTA D.V., Adsorption of phenol and 4- nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Hazardous Materials*, **147**, 155-166 (2007).
- [148] Pikaar I., Koelmans A.A., Van Noort P.C.M., Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models, *Chemosphere*, **65**, 2343- 2351 (2006).
- [149] Rudzinski W., Plazinski W. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models, *Journal of Applied Surface Science*, **253**, 5827-5840 (2007).
- [150] Sing R.K., Kumr S., Kumar A., Developemnt pf parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution, *Journal of Hazradous Materials*, 405-411 (2008).
- [151] McKay G., Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption*, **4**, 361-372 (1998).
- [152] COOK D., Newcombe G., Sztajn bok. The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, **35** (5), 1325-1333 (2001).
- [153] S. Nagy, P. Shaw, M.K. Veldhuis, *Citrus Science and Technology*, vol. 1, The AVI Publishing Company, Inc., Westport, CT, pp. 74–427 (1977).
- [154] Xiaomin Li, Yanru Tang, Xiuju Cao, Dandan Lu, Fang Luo, Wenjing Shao, “Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 317, 512–521 (2008).
- [155] K.N. Ghimire, K. Inoue, H. Yamaguchi, K. Makino, T. Miyajima, “Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste”, *Water Res.* 37, 4945–4953 (2003).
- [156] R.P. Dhakal, K.N. Ghimire, K. Inoue, “Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste”, *Hydrometallurgy* 79, 182–190 (2005).
- [157] A.B.P. Marín, et al., Use of chemical modification to determine the binding of Cd(II), Zn(II) and Cr(III) ions by orange waste, *Biochem. Eng. J.*, vol. 53, 2-6 (2010).
- [158] Biswas, B.K., Inoue, J.-I., Inoue, K., Ghimire, K.N., Harada, H., Ohto, K., Kawakita, H., “Adsorptive removal of As(V) and As(III) from water by a Zr(IV)-loaded orange waste gel”, *J. Hazard. Mater.* 154, 1066–1074 (2008).
- [159] Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Tabrizi, N.S., “Removal of dyes from colored textile waste water by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies”. *J. Colloid Interf. Sci.* 288, 371–376 (2005).
- [160] Ardejani, F.D., Badii, K., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M., Arami, M., Shafaei, S.Z., Mirhabibi, A.R., “Numerical modeling and laboratory studies on the removal of

- Direct Red23 and Direct Red80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent”, *Dyes Pigments* 73, 178–185 (2007).
- [161] Baoliang Chen, Zaiming Chen, “Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures”, *Chemosphere* 76, 127–133 (2009).
- [162] Robert J., Braddock A., “Handbook of citrus, by products and processing technologie”, 103-105 (1999).
- [163] Phatcharaporn Wachirasiri, Siripan Julakarangka and Sorada Wanlapa, “The effects of banana peel preparations on the properties of banana peel dietary fibre concentrate, Songklanakarin”, *J. Sci. Technol.* 31 (6), 605-611, Nov. - Dec. (2009).
- [164] C. Krishna, “Production of bacterial cellulases by solid state bioprocessing of banana wastes”, *Bioresour. Technol.* 69, 231–239 (1999).
- [165] I.G. Shibi, T.S. Anirudhan, Synthesis, “characterization and application as a mercury (II) sorbent of banana stalk (*Musa paradisiaca*)-polyacrylamide grafted copolymer bearing carboxyl groups”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5341–5342 (2002).
- [166] I.G. Shibi, T.S. Anirudhan, “Adsorption of Co(II) by a carboxylate functionalized polyacrylamide grafted lignocellulosics”, *Chemosphere* 58, 1117–1126 (2005).
- [167] M. Achak, A. Hafidi, N. Ouazzani, S. Sayadi, L. Mandi, “Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies”, *Journal of Hazardous Materials* 166, 117–125 (2009).
- [168] Ayla Özer, Görkem Gürbüz, Ayla C, alimli b, Bahadır K. Körbahti, “Investigation of nickel(II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: optimization using response surface analysis”, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 778–788 (2008).
- [169] Filiz Nuran Acar, Zeynep Eren, Necla Brlik, “Removal of Cu (II) ions by actived poplar sawdust (samsun clone) from aqueous solutions”, *Journal of hazardous materials.* 137 909- 914 (2006).
- [170] M. Khormaei, B. Nasernejed, M. Edrisi, T. Eslamzadeh, “Copper bio sorption from aqueous solution by Sour orange residu”, *Journal of Hazardous Material* 149, 269 – 274 (2007).
- [171] AFNOR, « Détermination de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène », (1992).
- [172] Chamlal A., Hubot N., Michaux H., Najjar N., CHIM-F-317, « Compléments de chimie analytique », ULB, Bruxelles, mars (2010).
- [173] F. Roussac et A.Roussac, « Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes », 2^{ème} édition, Edition Masson, (1994).
- [174] Bernard Malin Grey « spectroscopie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible », base documentaire scientifique et technique - Techniques de l’Ingénieur.
- [175] D.R. Browning, « Méthodes spectroscopiques », Edition Masson & Cie, Paris VI, France (1974).
- [176] R. Salghi, « Cours d’analyse physico-chimique des denrées alimentaires », GPEE, ensa, Maroc.
- [177] Norman L Alligner, « Chimie organique », Ediscience International, (1900).
- [178] Jean Rodier, « L’analyse de l’eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer » 8^o édition, DUNOD, Paris, France, (2005).
- [179] Pinta Maurice, « Spectrométrie d'absorption atomique », vol. 2, édition Masson, (1971).
- [180] Pinta Maurice, « Spectrométrie d'absorption atomique », Technique de l'ingénieur, p. 2825 (1985).

- [181] Jamil R. Memon, Saima Q. Memon, Muhammad I. Bhangar and Muhammad Y. Khuhawar, “Banana Peel: A Green and Economical Sorbent for Cr (III) Removal, Pak. J. Anal. Environ. Chem. Vol. 9, No. 1, 20 – 25 (2008).
- [182] Suantak Kamsonlian, S. Suresh, C.B. Majumder and S. Chand, “Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism”, International Journal of Science Technology & Management, Vol. 2 Issue 4, December (2011).
- [183] Renata S. D. Castro, La_ercio Caetano, Guilherme Ferreira, Pedro M. Padilha, Margarida J. Saeki, Luiz F. Zara, Marco Antonio U. Martines, and Gustavo R. Castro, “Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste”, Ind. Eng. Chem. Res., 50, 3446–3451 (2011).
- [184] Feng Ning-chuan, Guo Xue-yi, Liang Sha, “Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide”, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 20, 146-152 (2010).
- [185] Violeta Lugo-Lugo, Susana Hernández-López, Carlos Barrera-Díaz, Fernando Ureña-Núñez, Bryan Bilyeu, “A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and Continuous mode”. Journal of Hazardous Materials, 161, 1255–1264 (2009).
- [186] A.B. Perez-Marin, V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez, M. Lorens, «Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste», Journal of Hazardous Materials, B139, 122–131 (2007).
- [187] A. Ozer, D. Ozer, «The adsorption of copper (II) ions onto dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters », Process Biochem. 39, 2183–2191 (2004).
- [188] H.A. Elliot, C.P. Huang, “Adsorption characteristics of some Cu (II) complexes on aluminosilicates”, Water Res. 15, 849–855 (1981).
- [189] L. Norton, K. Baskaran, T. McKenzie, « Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids », Adv. Environ. Res. 8, 629–635 (2004).
- [190] Bo Zhu, Tongxiang Fan , Di Zhang, « Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw », Journal of Hazardous Materials 153, 300–308 (2008).
- [191] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, “Adsorption of acid dye onto organobentonite », J. Hazard. Mater., 128, 138-144 (2006).
- [192] C. Namasivayam, D. Kavitha, « Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste», Journal of Dyes and Pigments 54, 47-58 (2002).
- [193] Renmin Gong, Mei Li, Chao Yang, Yingzhi Sun, Jian Chen, “Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull”, Journal of Hazardous Materials B121, 247-250, (2005).



ANNEXE

Annexe A

1-La courbe d'étalonnage du cuivre

Lorsque on analyse un échantillon pollué en utilisant l'absorption atomique, cette dernière nous donne la valeur de son absorbance pas son concentration, c'est pour cela qu'en doit préparer une courbe d'étalonnage. On prépare des standards de concentrations : 0.25 ,0.5, 1, 2 ,2.5 et 5 mg/l successivement. On mesure leurs absorbances respectives et on trace une courbe dite : **courbe d'étalonnage**, à partir de cette dernière on peut lire les concentrations résiduelles du cuivre.

Concentration (mg/l)	Absorbance
0.25	0.0461
0.5	0.0966
1	0.1802
2	0.3824
2.5	0.4385
5	0.7339

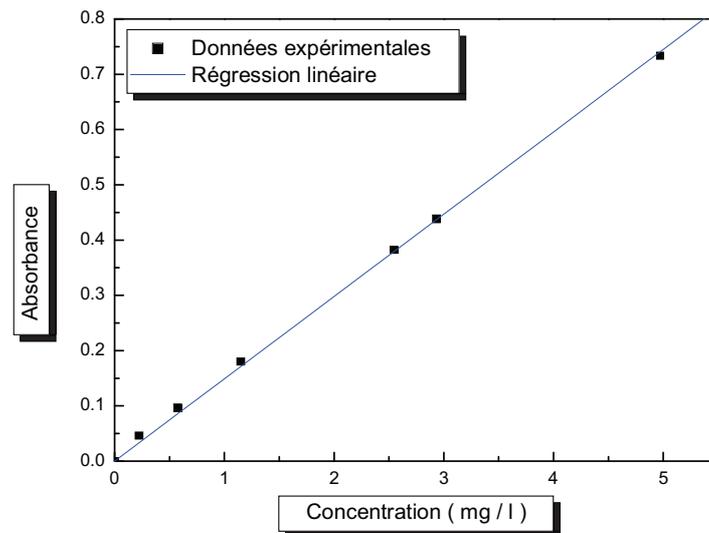


Figure 1 : Courbe d'étalonnage du cuivre.

La régression linéaire des données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le cuivre:

$$Y = B * X$$

Paramètre	Valeur	Erreur	
B	0.14897	0.00132	
R	SD	N	P
0.99984	0.00851	7	<0.0001

2- La courbe d'étalonnage du méthyle orange

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes : 2.5, 5, 10, 15, 20, 30 et 35 mg/l.

L'analyse par l'absorption UV- visible avec une $\lambda_{\max} = 464$ nm, a donné les résultats suivants :

Concentration (mg/l)	Absorbance
2.5	0.212
5	0.736
10	0.785
15	1.199
20	1.587
30	2.325
35	2.493

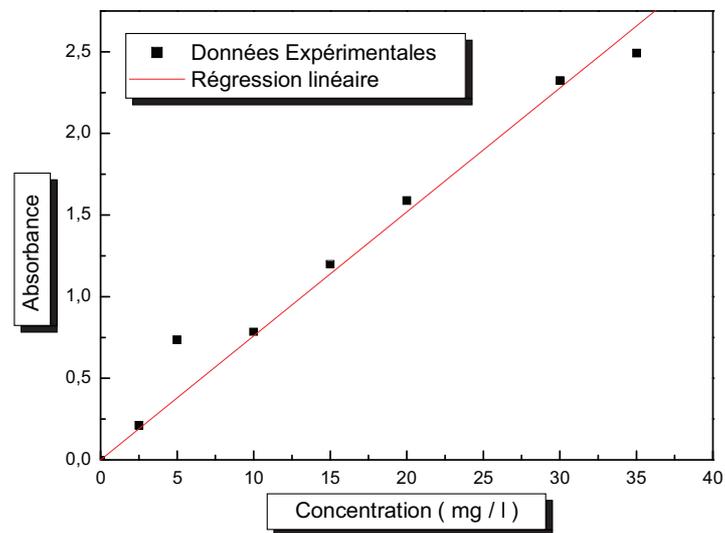


Figure 2 : La courbe d'étalonnage du méthyle orange

La régression linéaire des données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le méthyle orange :

$$Y = B * X$$

Paramètre	Valeur	Erreur	
B	0.07594	0.00287	
R	SD	N	P
0.99042	0.15386	8	<0.0001

3- La courbe du bleu de methylene

Une série d'échantillons a été préparée en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes : 2, 3, 5, 10, 12, 15 mg/l successivement.

L'analyse par l'absorption UV-visible avec une $\lambda_{\max} = 664,5 \text{ nm}$, a donné les résultats suivants :

Concentration (mg/l)	Absorbance
2	0.333
3	0.474
5	0.893
10	1.575
12	2.071
15	2.437

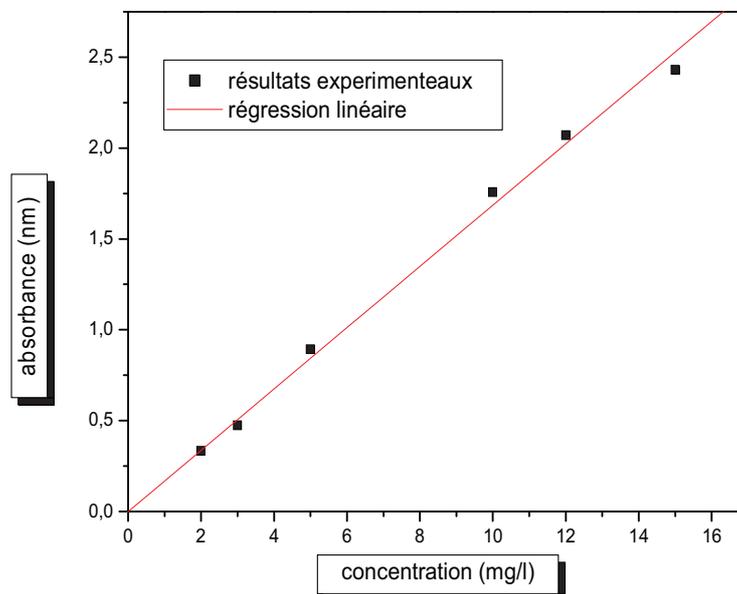


Figure 3 : la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

La régression linéaire des données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène :

$$Y = B * X$$

Paramètre	Valeur	Erreur	
B	0.16852	0.00284	
R	SD	N	P
0.99746	0.06396	6	<0.0001

4- La courbe d'étalonnage du phénol

La variation de l'absorbance en fonction des concentrations est représentés comme la montée la figure 3, avec $\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$

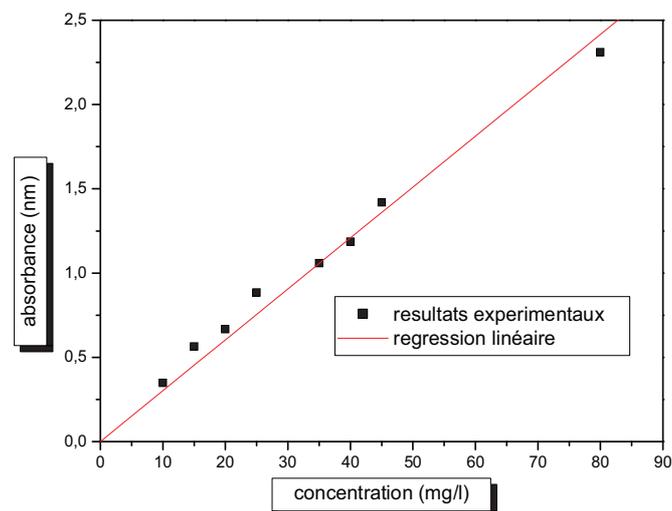


Figure 4 : la courbe d'étalonnage de phénol

La régression linéaire des données expérimentales de la courbe d'étalonnage pour le méthyle d'orange est :

$$Y = B * X$$

Parametre	Valeur	Erreur	
B	0.0302	7.55711E-4	
R	SD	N	P
0.99729	0.08483	8	<0.0001

Abstract

Banana and orange peels studied within the framework of this research, constitute a locally abundant and a low cost resources. The aim of study is to illustrate the valorization of these fruit peels and their use for the processing of waste charged in metal pollutants and dyes.

The first stage consisted of the preparation and determination of the physical and chemical characteristics of these materials. In particular, the chemical modification of the orange peels increases the concentration of carboxyl and lactones functional groups resulting in a good adsorption and contrarily, for the banana peels where the treatment by soda causes an increase in basic function and thus the prevailing basic character.

The effect of some experimental parameters was studied by using a technique of adsorption in batch. The results showed that the retention of the pollutants is very fast where the equilibrium was reached within the first 5 to 10 minutes; the performances of elimination of the prepared supports were different, the kinetics was pseudo second order for the various studied pollutants.

The isotherm of adsorption for Cu (II) and the methyl orange was studied on a preset interval of concentration where the given experimental data were well represented by the model of Freundlich, for methylene blue. Langmuir model did better describe the data of isotherm of adsorption on the crude materials.

The kinetics of desorption of the methylene blue retained by the crude banana peels (EBB) was carried out using a solution of HCl. Desorption was very fast but the effectiveness did not exceed 0.88 % after a contact time of 60 minutes.

Key words: Orange peel, banana peel, biosorption, functional groups, Cu (II), dyes.

ملخص

إن قشور البرتقال والموز المدروسة في هذا البحث هي موارد وفيرة ومتاحة محليا بتكلفة منخفضة. هذه الدراسة تهدف إلى توضيح استخدام بقايا الفواكه لمعالجة المياه الملوثة المحملة بالمعادن الثقيلة والأصباغ. الخطوة الأولى هي تحضير و تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المدمصة. على وجه الخصوص، التنشيط الحراري والكيماوي لقشور البرتقال يزيد من تركيز المجموعات الوظيفية الكربوكسيلية و اللاكتونية المساعدة على الادمصاص الجيد. على عكس قشور الموز حيث نجد أن المعالجة الكيميائية لهذه البقايا بواسطة الصودا تزيد من الوظائف الأساسية و بذلك تصبح الخاصية الأساسية هي السائدة.

قد درس تأثير بعض العوامل التجريبية باستخدام تقنية الادمصاص الدفعي. حيث أظهرت النتائج أن احتجاز الملوثات من طرف المادة المدمصة كان سريع جدا حيث يتم الوصل إلى التوازن خلال 5-10 دقائق، وقد كانت النتائج القياسية لإزالة الملوثات بواسطة المواد المحضرة مختلفة. حركية الادمصاص كانت من الدرجة الثانية لمختلف الملوثات التي شملتها الدراسة. وقد درس أيزوثرام الادمصاص لأيون النحاس والميثيل البرتقالي في مجال محدد من التراكيز حيث تم تفسير البيانات التجريبية حسب نموذج فراندليتس (Freundlich)، أما بالنسبة لأزرق الميثيلين فقد كان نموذج لانجمير (Langmuir) هو الأفضل لتفسير نتائج الادمصاص باستعمال القشور على حالته الطبيعية.

إن الحركية العكسية لادمصاص أزرق الميثيلين من طرف قشور الموز قد أنجز باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl). وقد كانت هذه العملية جد سريعة ولكن الكفاءة لا تتجاوز 0.88 % بعد وقت من التلامس دام 60 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: قشور البرتقال, قشور الموز, الادمصاص, المجموعات الوظيفية, أيونات النحاس, أصباغ.

Résumé

Les écorces d'orange et de banane étudiées dans le cadre de cette thèse constituent des ressources abondantes et localement disponibles à faible coût. Cette étude a pour objectif d'illustrer la valorisation de ces déchets de fruits et leur utilisation pour le traitement d'effluents chargés en polluants métalliques et de colorants.

La première étape consistait à préparer et à déterminer les caractéristiques physicochimiques des matériaux. En particulier, l'activation chimique des écorces d'orange qui augmente la concentration des groupements fonctionnels carboxyle et lactones qui résultent une bonne adsorption, contrairement, aux écorces de banane où le traitement par la soude provoque une augmentation en fonction basique et donc le caractère basique qui prédomine.

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats ont montré que la rétention des polluants est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 5 à 10 minutes, les performances d'élimination des supports préparés sont différentes, la cinétique est de pseudo deuxième ordre pour les différents polluants étudiés.

L'isotherme d'adsorption pour le Cu (II) et le méthylorange a été étudiée sur l'intervalle de concentrations considéré où les données expérimentales sont bien représentées par le modèle de Freundlich. Pour le bleu de méthylène le modèle de Langmuir décrit mieux les données des isothermes d'adsorption sur le support brut.

La désorption du bleu de méthylène retenu par le biosorbant EBB a été effectuée en utilisant une solution de HCl. Elle a été très rapide mais l'efficacité ne dépasse pas 0.88 % après un temps de contact de 60 minutes.

Mots clés : Écorce d'orange, écorce de banane, biosorption, groupement fonctionnel, Cu (II), colorants.