

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

**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID DE TLEMCCEN**



**FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT D'HYDRAULIQUE**

**THESE**

**En vue de l'obtention  
DU DOCTORAT EN SCIENCES  
Spécialité : HYDRAULIQUE**

**Par Mr**

**BOUMEDIENE Maamar**

**Etude de La Faisabilité d'Elimination de Certains Colorants Et  
Ions Métalliques Lourds En Solutions Aqueuses Synthétiques par  
des Matériaux Déchets d'Origine Agricole**

Soutenue le 08/12/2015 devant le Jury suivant :

Mr. A. SEDDINI	Pr. Université de Tlemcen	Président
Mr. S. MOLINA	MC. Université de Lorraine	Examinateur
Mr. H. BENAÏSSA	Pr. Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr. A. MERLIN	Pr. Université de Lorraine	Codirecteur de thèse
Mr. L. LARABI	Pr. Université de Tlemcen	Membre invité
Mr. A.CHIBOUB FELLAH	Pr. Université de Tlemcen	Membre invité

## REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Matériaux Sorbants et Traitement des Eaux, de l'Université de Tlemcen, et au Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) à l'Université de Lorraine.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur BENAÏSSA Houcine, Professeur au Département de Chimie à l'Université de Tlemcen pour la proposition du sujet de cette Thèse et d'avoir accepté l'encadrement et la direction de cette étude.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur André MERLIN, Directeur du Laboratoire d'Etude et Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche et pour l'intérêt avec lequel il a suivi cette étude. Je voudrais également lui remercier pour tous les moyens matériels qu'il l'a mis à ma disposition pour réaliser une bonne partie de cette étude ainsi que d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Abdelalli SEDDINI, Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je tiens à remercier Mr Stéphane Molina Maître de Conférence à l'Université de Lorraine pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à associer mes remerciements à Mr Lahcène LARABI et Mr Abdelghani CHIBOUB FELLAH Professeurs à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de participer à ce jury en qualité de membres invités.

Merci à Mme Béatrice George, Mr Yves PILLET et Mr André DONNOT, Maîtres de conférences à l'Université de Lorraine, pour leur aide et collaborations scientifiques. Je les remercie vivement pour leurs précieux conseils qu'ils ont pu me fournir tout au long de mon séjour au LERMAB.

Je remercie également Messieurs : Philippe GERARDIN, Yves PILLET et Ludovic MOUTON de l'Université de Lorraine, pour leur soutien logistique. Ils m'ont permis de réaliser des analyses chimiques, biochimiques et la microscopie électronique à Balayage (MEB).

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire LERMAB, enseignants, chercheurs, technicien et secrétaires pour leurs aides et leurs sympathies à mon égard.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à ma mère, mon épouse et mes proches pour leur soutien moral pendant la durée de cette thèse. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

## Liste des Tableaux

Tableau I.1: Classification des colorants et leurs applications

Tableau I.2: Degré de fixation de différents colorants sur différentes fibres

Tableau I.3: Sorption de certains colorants par certains déchets cités dans la littérature

Tableau II.1: Valeurs de  $\lambda_{\max}$  obtenues pour les différents colorants étudiés

Tableau III.1: Analyse élémentaire et biochimique des matériaux sorbants: peau d'orange et peau d'amande (dure)

Tableau III.2: Résultats des taux d'humidité et de cendres des matériaux sorbants testés

Tableau III.3: Résultats de caractérisation des matériaux testés par porosimétrie

Tableau III.4: Résultats des spectres Infra-rouge dans la bande  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  des matériaux sorbants testés

Tableau III.5: Résultats des expériences nécessaires à la détermination de la valeur de  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  pour les cinq matériaux sorbants étudiés

Tableau III.6: Valeurs du  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  des matériaux sorbants testés

Tableau III.7: Variation du pH de la solution au cours de la sorption des colorants acides par les différents matériaux sorbants étudiés: effet de la concentration initiale du colorant ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH naturel de solution,  $d_p: 1.25 - 2.00 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Tableau III.8: Constantes des modèles utilisés pour la sorption du bleu bezanyl par les différents matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale en colorant

Tableau III.9: Constantes des modèles utilisés pour la sorption du rouge bezanyl par les différents matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale en colorant

Tableau III.10: Constantes des modèles utilisés pour la sorption du bleu nylosane par les différents matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale en colorant

Tableau III.11: Constantes du modèle de Weber pour la sorption du bleu bezanyl par les matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale

Tableau III.12: Constantes du modèle de Weber pour la sorption du rouge bezanyl par les matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale en colorant

Tableau III.13: Constantes du modèle de Weber pour la sorption du bleu nylosane par les matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale du colorant

Tableau III.14: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption du bleu bezanyl par les matériaux sorbants testés

Tableau III.15: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour les isothermes de sorption du rouge bezanyl par les matériaux sorbants testés

Tableau III.16: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour les isothermes de sorption du bleu nylosane par les matériaux sorbants testés

Tableau III.17: Comparaison des capacités maximales de sorption de colorants acides par certains matériaux sorbants cités dans la littérature

Tableau III.18: Constantes des modèles cinétiques testés pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure: Effet de la concentration initiale du colorant

Tableau III.19: Constantes des vitesses des modèles cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure: Effet de la concentration initiale du colorant

Tableau III.20: Constantes du modèle de Weber pour la sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange et la peau d'amande dure: effet de la concentration initiale du colorant

Tableau III.21: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour la sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange et la peau d'amande dure

Tableau III.22: Comparaison des capacités maximales de sorption du bleu de méthylène par certains matériaux sorbants cités dans la littérature

Tableau III.23: constantes des modèles cinétiques pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure: effet de la granulométrie du sorbant

Tableau III.24: constantes des modèles cinétiques pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure: effet de la dose du sorbant

Tableau III.25: constantes des modèles cinétiques testés pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure: effet du pH initial de la solution

Tableau III.26: constantes des modèles cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure: effet de la température

Tableau III.27: constantes des modèles cinétiques pour la sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la concentration en NaCl en solution

Tableau III.28: constantes des modèles cinétiques pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure: effet de la granulométrie du sorbant

Tableau III.29: Constantes du modèle de pseudo-second ordre issues de la linéarisation de cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les matériaux déchets: effet de la dose du sorbant

Tableau III.30: Constantes des modèles cinétiques pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure: effet du pH initial de la solution

Tableau III.31: Constantes des modèles cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure: effet de la température

Tableau III.32: Constantes des modèles cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la concentration en NaCl en solution

Tableau III.33: Constantes du modèle de Weber pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'amande dure et d'orange: effet de la granulométrie du sorbant

Tableau III.34: Constantes du modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure et la peau d'orange: effet de la dose du sorbant

Tableau III.35: Constantes du modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'amande dure et d'orange: effet du pH initial de la solution

Tableau III.36: Constantes du modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure et la peau d'orange: effet de la température

Tableau III.37: Constantes du modèle de la diffusion intra particulaire de sorption du bleu de méthylène par les peau d'orange: effet de la concentration en NaCl en solution

Tableau III.38: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par les peaux d'amande dure et d'orange: effet de la granulométrie

Tableau III.39: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure et la peau d'orange: effet de la dose du sorbant

Tableau III.40: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par les peaux d'amande dure et d'orange: effet du pH initial de la solution

Tableau III.41: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par les peaux d'amande dure et d'orange: effet de la température

Tableau III.42: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la concentration en NaCl

Tableau III.43: valeurs des constantes thermodynamiques pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure

Tableau III.44: Constantes de l'équation d'Arrhenius pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure

Tableau III.45: Constantes des modèles issues de la linéarisation de la cinétique de sorption du cuivre par la peau d'amande dure: effet de la concentration initiale en métal

Tableau III.46: Constantes du modèle de Weber pour la sorption du cuivre par la peau d'amande dure: effet de la concentration initiale du métal

Tableau III.47: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour les isothermes de sorption du cuivre par la peau d'amande dure à 25°C

Tableau III.48: Comparaison des capacités maximales de sorption du cuivre par certains matériaux sorbants cités dans la littérature

Tableau III.49: Résultats quantitatifs de l'analyse par EDAX de la peau d'amande dure (avant et après sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ )

Tableau III.50: Constantes des modèles cinétiques pour la sorption du zinc par la peau d'amande dure

Tableau III.51: Constantes du modèle de Weber pour la sorption de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  par la peau d'amande dure pour une concentration initiale  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$

Tableau III.52: Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'isotherme de sorption du zinc par la peau d'amande dure

Tableau III.53: Comparaison des capacités maximales de sorption du Zinc par certains matériaux sorbants cités dans la littérature

# Liste des Figures

Figure I.1: Groupement chromophore

Figure I.2: Structure moléculaire d'un colorant de synthèse (méthyl orange)

Figure I.3: Structure moléculaire d'un colorant de synthèse (rouge para)

Figure I.4: Structure chimique d'un colorant acide (cas de l'Acid Blue 25 CI 62055)

Figure I.5: Structure chimique du bleu de méthylène

Figure I.6: Structure chimique de l'indigo (bleu)

Figure I.7: Structure chimique d'un colorant réactif (cas du reactive black 5)

Figure I.8: Exemple de synthèse d'un colorant de type azoïque (le Rouge para)

Figure I.9: Schéma général du traitement des effluents de l'industrie textile

Figure I.10: Tableau de classification périodique des éléments chimiques

Figure I.11: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*

Figure I.12: Structure chimique de la cellulose

Figure I.13: Structure chimique de l'hémicellulose

Figure II.1: Photos des matériaux sorbants testés après préparation: peau d'orange, peau d'amande (dure), peau d'amande (tendre), écorces d'eucalyptus, feuilles de tournesol

Figure II.2: Photo de l'appareil analyseur élémentaire Thermofinnigan FlashEA 1112

Figure II.3: Photo de l'extracteur Dionex ASE 200

Figure II.4: Photo de la thermobalance Setaram Setsys 12

Figure II.5: Photo des porosimètres Pascal 140 et Pascal 240

Figure II.6: Photo du microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi FEG S-4800

Figure II.7: Photo du spectromètre Perkin Elmer (FT-IR Spectrometer, Spectrum 2000)

Figure II.8: Structure chimique du bleu de méthylène

Figure II.9: Spectrophotomètre UV modèle Beckman 35 (U.S.A)

Figure II.10: Spectrophotomètre UV modèle 2550 Shimadzu (Japan)

Figure II.11: Courbes Absorbance =  $f(\lambda)$  pour différentes concentrations des colorants: **a)** Bleu Bezanyl, **b)** Rouge Bezanyl, **c)** Bleu Nylosane, **d)** Bleu de méthylène

Figure II.12: Photo du spectrophotomètre d'absorption atomique Varian AA-100

Figure II.13: Photo du dispositif expérimental utilisé

Figure III.1: Courbes ATG et courbe DTG pour la peau d'orange

Figure III.2: Courbes ATG et DTG pour la peau d'amande dure

Figure III.3: Analyse de la peau d'amande dure par porosimétrie à mercure (Manip1 Combiné du Pascal 140 et 240)

Figure III.4: Analyse de la peau d'orange par porosimétrie à mercure (Manip1 Combiné du Pascal 140 et 240)

Figure III.5: Spectres IR des matériaux sorbants étudiés: la peau d'orange (OP) et la peau d'amande (AP)

Figure III.6: Courbe de détermination du pHzpc pour la peau d'amande dure

Figure III.7: Courbe de détermination du pHzpc pour la peau d'orange

Figure III.8: Courbe de détermination du pHzpc pour la peau d'amande tendre

Figure III.9: Courbe de détermination du pHzpc pour les écorces d'eucalyptus

Figure III.10: Courbe de détermination du pHzpc pour les feuilles de tournesol

Figure III.11: Cinétique de sorption du bleu bezanyl à partir de solutions aqueuses par chacun des matériaux déchets testés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $d_p: 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min, pH naturel de solution)

Figure III.12: Cinétique de sorption du colorant rouge bezanyl à partir de solutions aqueuses par les différents matériaux sorbants testés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $d_p: 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min, pH naturel de solution)

Figure III.13: Cinétique de sorption du colorant bleu nylosane à partir de solutions aqueuses par chacun des matériaux sorbants testés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L,  $d_p: 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min, pH naturel de solution,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.14: Variation du pH de la solution au cours de la sorption du bleu bezanyl par chacun des matériaux déchets testés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p: 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Figure III.15: Variation du pH de la solution au cours de la sorption du rouge bezanyl par les différents matériaux sorbants étudiés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p: 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Figure III.16: Variation du pH de la solution au cours de la sorption du bleu nylosane par les différents matériaux sorbants étudiés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p: 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Figure III.17: Variation du pH d'une eau distillée en contact avec les matériaux sorbants testés

Figure III.18: Cinétique de sorption du bleu bezanyl par les matériaux sorbants étudiés : Effet de la concentration initiale du colorant : a) Peau d'amande dure, b) Peau d'amande tendre, c) Peau d'orange, d) Ecorces d'eucalyptus, e) Feuilles de tournesol ( $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p = 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Figure III.19: Cinétique de sorption du rouge bezanyl par les matériaux sorbants étudiés (Effet de la concentration initiale du colorant) a) Ecorces d'eucalyptus, b) Peau d'orange, c) Feuilles de tournesol, d) Peau d'amande tendre, e) Peau d'amande dure ( $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p = 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Figure III.20: Cinétique de sorption du bleu nylosane par les matériaux sorbants testés à  $25^\circ\text{C}$  (effet de la concentration initiale du colorant) a) Peau d'orange, b) Peau d'amande dure, c) Peau d'amande tendre, d) Ecorces d'eucalyptus, e) Feuilles de tournesol ( $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p = 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Figure III.21: Modélisation des cinétiques de sorption du bleu bezanyl par la peau d'amande (dure): effet de la concentration initiale en colorant **a)** modèle du premier ordre, **b)** modèle du pseudo second ordre ( $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p = 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Figure III.22: Modélisation des cinétiques de sorption du rouge bezanyl par les feuilles de tournesol: effet de la concentration initiale du colorant **a)** modèle de premier ordre **b)** modèle du pseudo second ordre ( $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p = 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Figure III.23: Modélisation des cinétiques de sorption du bleu nylosane par la peau d'orange: effet de la concentration initiale du colorant **a)** modèle de premier ordre, **b)** modèle du pseudo second ordre ( $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p = 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Figure III.24 : Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu bezanyl: effet de la concentration initiale: **a)** Peau d'orange, **b)** Peau d'amande (dure) ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $d_p = 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.25: Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du rouge bezanyl : effet de la concentration initiale du colorant **a)** Peau d'amande tendre **b)** Peau d'amande dure ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $d_p = 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.26: Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu nylosane : Effet de la concentration initiale du colorant **a)** Ecorces d'eucalyptus, **b)** Feuilles de tournesol ( $m = 1$  g/l,  $d_p = 1.25 - 2$  mm, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ )

Figure III.27: Isothermes de sorption du bleu bezanyl par les matériaux sorbants testés à  $25^\circ\text{C}$  ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $d_p = 1.25 - 2$  mm,  $t_{eq} = 8$  h)

Figure III.28: Isothermes de sorption du rouge bezanyl par les différents matériaux sorbants testés à  $25^\circ\text{C}$  ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $d_p = 1.25 - 2$  mm,  $t_{eq} = 8$  h)

Figure III.29: Isotherme de sorption du bleu nylosane par les différents matériaux sorbants testés à  $25^\circ\text{C}$  ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $d_p = 1.25 - 2$  mm,  $t_{eq} = 8$  h)

Figure III.30: Linéarisation de l'isotherme de sorption du bleu bezanyl par la peau d'amande (dure) à  $25^\circ\text{C}$  **a)** Modèle de Langmuir **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $d_p = 1.25 - 2$  mm)

Figure III.31: linéarisation de l'isotherme de sorption du rouge bezanyl par les écorces d'eucalyptus à  $25^\circ\text{C}$  **a)** Modèle de Langmuir **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $d_p = 1.25 - 2$  mm)

Figure III.32: Linéarisation de l'isotherme de sorption du bleu nylosane par la peau d'orange à  $25^\circ\text{C}$  **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $d_p = 1.25 - 2$  mm)

Figure III.33: Valeurs de  $R_L$  pour la sorption des colorants par les matériaux sorbants testés **a)** bleu bezanyl **b)** rouge bezanyl **c)** bleu nylosane

Figure III.34: Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la cinétique de sorption du colorant par la peau d'orange (**A**) et la peau d'amande dure (**B**) ( $m = 1$  g/L, pH de solution naturel,  $d_p = 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.35: Variation du pH de la solution au cours de la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants pour différentes concentrations initiales du colorant **A)** Peau d'orange, **B)** Peau d'amande dure ( $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $d_p = 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.36: Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange pour différentes concentrations initiales du colorant (Tous les points)

**a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.37: Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure pour différentes concentrations initiales du colorant (Tous les points)

**b)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.38: Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés: effet de la concentration initiale du colorant **A)** Peau d'amande dure **B)** Peau d'orange ( $m = 1 \text{ g/l}$ , pH solution naturel,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.39: Isothermes de sorption du bleu de méthylène par les deux sorbants testés à  $25^\circ\text{C}$  **A)** peau d'orange, **B)** peau d'amande dure ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.40: Linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.41: Linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.42: Analyse par MEB des peaux d'orange **(A)** et d'amande dure **(B)**

**a)** avant, **b)** après sorption du bleu de méthylène

Figure III.43: Effet de la granulométrie du sorbant sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les matériaux testés ( $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ ;  $m = 1 \text{ g/L}$ , pH solution naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) **A)** peau d'orange, **B)** peau d'amande dure

Figure III.44: Effet de la dose du sorbant sur la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés **A)** peau d'orange, **B)** peau d'amande dure ( $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ ;  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ , pH solution naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.45: Effet du pH initial de la solution sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés **A)** peau d'orange, **B)** peau d'amande (dure) ( $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ ;  $m = 1 \text{ g/L}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.46: Effet de la température sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants **A)** peaux d'orange, **B)** peaux d'amande (dure) ( $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ ,  $m = 1 \text{ g/L}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ , pH initial libre,  $N = 400 \text{ tr/min}$ )

Figure III.47: Effet de la concentration en NaCl en solution sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange ( $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ ,  $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ , pH solution libre,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.48 : Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure: effet de la granulométrie du sorbant **a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre

Figure III.49: Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la granulométrie du sorbant **a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre

Figure III.50 : Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure: effet de la dose du sorbant **a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre

Figure III.51 : Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la dose du sorbant **a)**Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre

Figure III.52: Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure: effet du pH initial de la solution **a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo second ordre

Figure III.53: Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet du pH initial de la solution **a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo second ordre

Figure III.54: Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure: effet de la température **a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/L,  $dp = 1.25 - 2$  mm, pH initial libre,  $N = 400$  tr/min)

Figure III.55: Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la température **a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/L,  $dp = 1.25 - 2$  mm, pH initial libre,  $N = 400$  tr/min).

Figure III.56: Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la concentration en sel **a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo second ordre ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/l,  $dp = 1.25 - 2$  mm, pH solution libre,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.57: Courbes du modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants: effet de la granulométrie du sorbant **A)** Peau d'amande dure **B)** Peau d'orange ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g /l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.58: Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants: effet de la dose du sorbant **A)** Peau d'amande dure **B)** Peau d'orange ( $C_0 = 100$  mg/l,  $dp = 1.25-2$  mm, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.59: Modèle de la diffusion intra particulaire de sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants: effet du pH initial de la solution **A)** peau d'amande dure **B)** peau d'orange ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/l,  $dp = 1.25-2$  mm, pH solution variable,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.60: Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants: Effet de la température **A)** peau d'orange **B)** peau d'amande dure ( $m = 1$  g/l,  $C_0 = 100$  mg/l,  $dp = 1.25-2$  mm, pH solution libre,  $N = 400$  tr/min)

Figure III.61: Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la concentration en NaCl en solution ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/l,  $dp = 1.25-2$  mm, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.62: Cinétiques de désorption du bleu de méthylène préalablement sorbé par la peau d'orange: effet du pH initial de l'eau distillée ( $m = 1$ g/l,  $dp = 1.25-2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.63: Taux de désorption du colorant à l'équilibre après 4 h de contact avec la solution éluante

Figure III. 64 : Evolution du pH de la solution éluante en fonction du temps de contact au cours du processus de désorption du bleu de méthylène ( $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.65 : Isothermes de sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants à  $25^\circ\text{C}$ : effet de la granulométrie ( $m = 1 \text{ g/l}$ , pH solution naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ ) **A)** Peau d'amande dure **B)** Peau d'orange

Figure III.66: Isothermes de sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants à  $25^\circ\text{C}$ : effet de la dose du sorbant **A)** peau d'amande **B)** peau d'orange ( $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.67: Isothermes de sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés à  $25^\circ\text{C}$ : effet du pH initial de la solution) **A)** Peau d'amande dure **B)** Peau d'orange ( $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.68: Isothermes de sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés: effet de la température de la solution **A)** Peau d'amande dure **B)** Peau d'orange ( $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ , pH solution naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.69: Isotherme de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange à  $25^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations en NaCl ( $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ , pH solution naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.70: Essai de linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure: effet de la granulométrie **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.71: Essai de linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la granulométrie **a)**Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.72: Essai de linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure: effet de la dose **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.73: Essai de linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la dose **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.74: Essai de linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande: effet du pH initial de la solution **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.75: Essai de linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet du pH initial de la solution **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.76: Essai de linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande: effet de la température **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ , pH solution naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.77: Essai de linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la température **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ , pH solution naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $teq = 24 \text{ h}$ )

Figure III.78: Essai de linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: Effet de la concentration en NaCl **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ , pH solution naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t_{eq} = 24 \text{ h}$ )

Figure III.79 : Valeurs de  $R_L$  pour la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés : effet de la granulométrie A) Peaux d'amande dure, B) peaux d'orange

Figure III.80: Valeurs de  $R_L$  pour la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés: effet de la dose du sorbant A) Peaux d'amande dure, B) peaux d'orange

Figure III.81: Valeurs de  $R_L$  pour la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés : effet du pH initial de solution A) Peau d'amande dure, B) peau d'orange

Figure III.82: Valeurs de  $R_L$  pour la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés : effet de la température A) Peaux d'amande dure, B) peaux d'orange

Figure III.83: Valeurs de  $R_L$  pour la sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de concentration en NaCl

Figure III.84: Variation de  $\Delta G^0$  en fonction de la température a) peau d'orange b) peau d'amande dure

Figure III.85: Graphes  $\ln k = f(1/T)$  a) Peaux d'orange, b) Peaux d'amande

Figure III.93: Cinétique de sorption du cuivre par la peau d'amande dure pour  $C_0 = 100 \text{ mg/l}$  ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.94: Variation du pH de la solution au cours de la sorption du cuivre par les peaux d'amande pour  $C_0 = 100 \text{ mg/l}$  ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.95: Variation pH d'une eau distillée en contact avec la peau d'amande dure ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.96: Evolutions de la conductivité de la solution **a)** Au cours de la sorption du cuivre par la peau d'amande dure pour  $C_0 = 100 \text{ mg/l}$  ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) **b)** peau d'amande seul en contact avec une eau distillée (pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.97: Cinétique de sorption du  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure pour différentes concentrations initiales en métal ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.98: Variations du pH **(a)** et de conductivité **(b)** de la solution au cours de la sorption du cuivre par la peau d'amande dure pour différentes concentrations initiale en métal ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.99: Modélisation de la cinétique de sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure pour différentes concentrations initiales en métal: **a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre

Figure III.100: Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure: effet de la concentration initiale du colorant ( $m = 1 \text{ g/l}$ , pH solution naturel,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Figure III.101: Isotherme de sorption du cuivre par la peau d'amande dure à  $25^\circ\text{C}$  ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $t_{eq} = 24 \text{ h}$ )

Figure III.102: Modélisation des isothermes de sorption du cuivre par la peau d'amande dure **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25-2$  mm,  $teq = 24$  h)

Figure III.103: Photos de l'analyse par MEB de la peau d'amande dure avant **a)** et après **b)** sorption du cuivre ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp: 1.25/2$  mm)

Figure III.104: Cinétique de sorption de l'ion  $Zn^{2+}$  par la peau d'amande dure ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $T = 25^\circ C$ )

Figure III.105: Variation du pH **a)** et de la conductivité **b)** de la solution au cours de la sorption du zinc par la peau d'amande dure ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25-2$  mm,  $T = 25^\circ C$ )

Figure III.106: Modélisation de la cinétique de sorption du zinc par la peau d'amande dure ( $C_0 = 100$  mg/l, pH solution naturel,  $dp = 1.25-2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ C$ ) **a)** Modèle du premier ordre, **b)** Modèle du pseudo-second ordre

Figure III.107: Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du zinc par la peau d'amande dure pour une concentration initiale en métal de 100 mg/L ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $dp = 1.25-2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ C$ )

Figure III.108: Isotherme de sorption des ions  $Zn^{2+}$  par la peau d'amande dure à  $25^\circ C$  ( $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $teq = 24$  h)

Figure III.109: Modélisation de l'isotherme de sorption du zinc par la peau d'amande à  $25^\circ C$  **a)** Modèle de Langmuir, **b)** modèle de Freundlich ( $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $teq = 24$  h)

Figure III.110: Valeurs de  $R_L$  pour la sorption des ions  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  par la peau d'amande dure à  $25^\circ C$

## NOMENCLATURES ET ABREVIATIONS

ATG : analyse thermogravimétrique

ASE : accelerated solvent extractor (extracteur accéléré du solvant)

$C_0$  : concentration initiale du polluant (mg/l),  $C_e$  : concentration en colorant à l'équilibre (mg/l)

$C_t$  : concentration du polluant au temps t (mg/l)

C: concentration de la solution à analyser (mg/l)

$C_i$  : ordonnée à l'origine en rapport avec l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg g}^{-1}$ )

CI : color index

DCO: demande chimique en oxygène (mg/l), DBO: demande biologique en oxygène (mg/l)

dp : granulométrie du sorbant (mm),

EB : effluent brut, ET : effluent traité

$E_a$  : énergie d'activation (KJ/mol)

IUPAC: International Union Of Pure And Applied Chemistry

$I_0$ : intensité du faisceau incident, I: intensité du faisceau émergent

l: épaisseur de la cuve,  $\epsilon$  : Coefficient d'absorption moléculaire

$k_L$  : constante cinétique du modèle du premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

k : constante de vitesse du modèle du pseudo second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

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

$K_L$ : constante d'équilibre de Langmuir (l/mg),  $K_F$  et n: constantes du modèle de Freundlich

Lermab : laboratoire d'études et de recherches sur le matériau bois

MES : matières en suspension (mg/l), MEB: microscopie électronique à balayage

$m_{\text{initEch}}$  : masse initiale de l'échantillon (g),  $m_{\text{finEch}}$  : masse finale de l'échantillon (g)

m : masse du sorbant utilisé (g),

N : vitesse d'agitation (tr/min),

$q_t$  : quantité de polluants adsorbée au temps t (mg/g)

$q_e$  : quantité de polluants adsorbée à l'état d'équilibre (mg/g)

$q_m$ : capacité maximale de sorption du colorant par le sorbant (mg/g)

$R_L$  : paramètre (ou facteur de séparation) sans dimension

R : constante des gaz parfaits ( $R= 8,314 \text{ J/mol.K}$ )

t : temps de contact (min), T: température de solution ( $^{\circ}\text{C}$ )

V: volume de la solution (en litre)

$\Delta G^0$  : énergie libre standard (ou énergie de Gibbs) (J/mol)

$\Delta H^0$ : enthalpie du système (J/mol),  $\Delta S^0$ : entropie du système (J/mol.K)

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique et état de l'art</b>	
I.1. Généralités sur les colorants textiles .....	4
I.1.1. Définition d'un colorant .....	4
I.1.2. Propriétés des colorants .....	5
I.1.3. Structure des colorants .....	5
I.1.4. Analyse de la couleur .....	6
I.1.5. Domaines d'utilisation des colorants .....	6
I.1.6. Classification des colorants Textiles .....	7
I.1.6.1. Classification chimique .....	7
a/ Les colorants anthraquinoniques .....	7
b/ Les colorants indigoïdes .....	7
c/ Les colorants nitrés et nitrosés .....	8
I.1.6.2. Classification tinctoriale (selon les domaines d'application) .....	8
a) Les colorants acides (ou anioniques) .....	8
b) Les colorants basiques (ou cationiques) .....	9
c) Les colorants de cuve .....	9
d) Les colorants directs .....	10
e) Les colorants réactifs .....	10
f) Les colorants dispersifs .....	11
g) Les colorants azoïques .....	11
I.1.6.3. Autres classification .....	12
I.1.7. Toxicité des colorants et leur impact sur l'environnement .....	13
A- Impact sur l'environnement .....	13
B- Toxicité des colorants .....	14
I.1.8. Techniques de traitement des colorants .....	15
I.1.8.1. Les traitements chimiques .....	17
a) Coagulation– floculation .....	17
b) Electrocoagulation .....	17
c) Ozonation .....	18
d) Réactif de Fenton .....	18
e) Méthodes photocatalytiques .....	19
I.1.8.2. Les traitements physiques .....	20
a) Procédés membranaires .....	20
b) Adsorption .....	20
I.1.8.3. Le traitement biologique .....	23
Conclusion .....	24
I.2. Généralités sur les métaux lourds .....	25
I.2.1. Définitions .....	25
I.2.2. Pollution de l'eau par les métaux lourds .....	26
I.2.3. Traitement des effluents industriels chargés en métaux lourds .....	27
a) Neutralisation/précipitation .....	28
b) Echange d'ions .....	28
c) Séparation par membrane .....	29
d) Adsorption .....	29
e) Epuration biologique .....	30
Conclusion .....	31

I.3. Sorption .....	32
I.3.1. L'adsorption .....	32
I.3.1.1. Définition .....	32
I.3.1.2. Types d'adsorption .....	33
a) adsorption chimique (ou chimisorption) .....	33
b) adsorption physique (ou physisorption) .....	33
I.3.1.3. Isothermes d'adsorption .....	34
I.3.1.4. Modèles cinétiques de sorption .....	35
a) Modèle cinétique du premier ordre .....	35
b) Modèle cinétique du pseudo second ordre .....	36
c) Modèle de la diffusion intraparticulaire .....	36
I.3.1.5. Modèles d'isothermes de sorption .....	37
a) Modèle de Langmuir .....	37
b) Modèle de Freundlich .....	38
I.3.2. La biosorption .....	38
I.3.2.1. Définition .....	38
I.3.2.2. Structure des parois des différents biosorbants .....	39
I.3.2.3. Nature des interactions .....	40
I.4. Matériaux déchets .....	41
I.4.1. Définition .....	41
I.4.2. Les déchets forestiers et agricoles .....	41
I.4.3. Structure chimique des déchets forestiers et agricoles .....	41
a) la cellulose .....	41
b) les hémicelluloses .....	42
c) Les lignines .....	42
Conclusion .....	43
<b>Chapitre II : Matériel et Méthodes</b>	
II.1. Matériaux sorbants utilisés .....	44
II.1.1. Préparation des matériaux .....	44
II.1.1.1. Broyage et tamisage .....	44
II.1.1.2. Lavage- séchage .....	45
II.1.2. Caractérisation des matériaux .....	47
II.1.2.1. L'analyse élémentaire .....	47
II.1.2.2. L'analyse biochimique .....	49
II.1.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	51
II.1.2.4. Porosimétrie à mercure .....	52
II.1.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	53
II.1.2.6. Analyse par Infra-Rouge .....	55
II.1.2.7. Point de charge zéro (pHzpc) .....	55
II.2. Colorants .....	56
II.2.1. Préparation des solutions de colorants .....	57
II.2.2. Détermination de $\lambda_{\max}$ des colorant .....	57
II.3. Ions métalliques lourds .....	59
II.4. Cinétique de sorption .....	60
II.5. Équilibre de sorption .....	62
II.6. Cinétique de désorption .....	62

## Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des matériaux sorbants .....	63
III.1.1. Analyse élémentaire et biochimique .....	63
III.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	64
III.1.3. Porosité .....	67
III.1.4. Analyse par Infra-Rouge .....	69
III.1.5. pH de charge nulle (pH <sub>zpc</sub> ) .....	70
III.2. Etude de la sorption des colorants .....	74
III.2.1. Sorption des colorants acides .....	74
III.2.1.1. Cinétique de sorption .....	74
III.2.1.1.1. Effet du temps de contact .....	74
III.2.1.1.2. Effet de la concentration initiale en colorant .....	80
III.2.1.1.3. Modélisation des cinétiques de sorption .....	86
III.2.1.1.4. Modèle de la diffusion intra particulaire .....	91
III.2.1.2. Equilibre de sorption .....	95
III.2.1.2.1. Isothermes de sorption .....	95
III.2.1.2.2. Modélisation des isothermes .....	98
III.2.1.3. Conclusion .....	103
III.2.2. Etude de la sorption du bleu du méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure	
III.2.2.1. Effets du temps de contact et de la concentration initiale du colorant .....	104
a) Cinétique de sorption .....	104
- Modélisation des cinétiques de sorption .....	105
- Modèle de la diffusion intra particulaire .....	108
b) Équilibre de sorption .....	110
- Modélisation des équilibres de sorption .....	111
c) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des matériaux sorbants testés .....	114
III.2.2.2. Influence de divers paramètres expérimentaux sur la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure.....	115
a) Cinétique de sorption .....	115
* Effet de la granulométrie du sorbant .....	115
* Effet de la dose du sorbant .....	116
* Effet du pH initial de la solution .....	117
* Effet de la température .....	118
* Effet de la concentration en NaCl en solution .....	119
- Modélisation des cinétiques de sorption .....	120
- Modèle de la diffusion intra-particulaire .....	130
Cinétique de désorption du bleu de méthylène .....	134
b) Equilibre de sorption .....	137
- Modélisation des équilibres de sorption .....	140
III.2.2.3. Etude thermodynamique .....	150
III.2.2.4. Conclusion .....	152
III.3. Etude de la sorption des métaux lourds par la peau d'amande dure .....	153
III.3.1. Sorption du cuivre par la peau d'amande dure .....	153
III.3.1.1. Cinétique de sorption .....	153
a) Effet du temps de contact .....	153
b) Effet de la concentration initiale en métal (Cu <sup>2+</sup> ) .....	155
- Modélisation des cinétiques de sorption .....	157

- Modèle de la diffusion intra particulaire .....	158
III.3.1.2. Equilibre de sorption .....	159
- Modélisation des isothermes de sorption .....	160
III.3.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDAX ..	161
III.3.2. Sorption du zinc .....	162
III.3.2.1. Cinétique de sorption .....	162
- Modélisation de la cinétique de sorption .....	164
- Modèle de la diffusion intra particulaire .....	165
III.3.2.2. Equilibre de sorption .....	166
- Modélisation de l'équilibre de sorption .....	166
III.3.3. Conclusion .....	168
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>170</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

### Introduction générale

L'augmentation de la population et l'extension des centres urbains génèrent quotidiennement des quantités considérables d'eaux usées qui doivent être rejetées dans le milieu naturel avec des caractéristiques de qualité devant répondre aux normes de rejet dans un souci de protection de l'environnement. Le traitement des eaux usées domestiques et industrielles est de nos jours un sujet très important en matière de protection de l'environnement et de production de nouvelles ressources. Ainsi, la réutilisation et le recyclage des eaux usées industrielles épurées peuvent se présenter comme une alternative pour parer au manque de l'eau.

En effet, les eaux résiduaires industrielles sont caractérisées par la présence d'une grande quantité de polluants organiques et minéraux. Parmi les composés à forte dominance, on trouve les colorants et les métaux lourds. Les colorants synthétiques sont largement utilisés par plusieurs industries tels que: textiles, papiers, plastiques, cosmétiques, etc. Les effluents de ces industries sont hautement colorés et leur rejet dans l'environnement peut être extrêmement nuisible. La plupart des colorants de synthèse sont conçus pour être récalcitrants aux conditions environnementales. Leur présence dans les cours d'eau est esthétiquement inacceptable et peut être visible même à une concentration inférieure à 1 ppm [1]. De plus, ils peuvent affecter la nature de l'eau, réduire la pénétration de la lumière et provoquer un effet néfaste sur la photosynthèse [2].

Les métaux lourds contenus dans les effluents générés par les différents secteurs industriels comme le traitement de minerais, l'extraction de métaux, le traitement de surface, l'industrie chimique et pétrolière, la production d'énergie, etc., constituent une des principales sources de pollution des ressources en eau et du sol. Si certains éléments métalliques tels que: le cuivre, le fer, le manganèse, molybdène, le zinc, etc. ; sont essentiels pour les organismes vivants à très faibles concentrations, d'autres comme le plomb, le mercure et le cadmium ne sont pas indispensables et ont souvent des effets toxiques. Les métaux lourds ne sont pas biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants causant plusieurs maladies [3]. Pour ces raisons, la dépollution des eaux usées contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles. Dans cette optique, les industriels se voient contraints de traiter leurs effluents avant de les rejeter dans le milieu récepteur.

A l'heure actuelle, plusieurs procédés sont utilisés pour le traitement des effluents industriels chargés en colorants ou en métaux lourds. Parmi ces procédés, on trouve : la précipitation chimique, l'oxydation chimique, la filtration membranaire, l'échange d'ions, l'adsorption, etc. La plupart de ces techniques se sont avérées efficaces mais dans de nombreux cas très onéreuses pour les faibles concentrations (1 – 100 mg/l) [4]. L'adsorption est reconnue comme étant la méthode la plus efficace et la plus économique pour l'élimination de ces polluants présents dans l'eau [5]. En épuration des eaux, l'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif; cependant, il pose un problème de coût et de régénération. Devant cette situation, plusieurs chercheurs se sont orientés ces dernières années vers l'investigation de nouveaux matériaux déchets d'origine naturelle et biologique (déchets agricoles, forestiers etc.), à faible coût, comme alternatifs au charbon actif pour traiter ces polluants. Cette approche permettrait la diminution du coût du traitement des effluents et la valorisation d'un gisement de biomasse renouvelable, en abondance dans la nature et à bas prix.

Dans ce cadre, le présent travail a pour objectif de tester l'efficacité de cinq matériaux déchets lignocellulosiques (agricoles et forestiers) en l'occurrence : la peau d'orange, la peau d'amande (variété : dure et tendre), les écorces d'eucalyptus et les feuilles de tournesol, largement disponibles dans notre pays et souvent abandonnés, comme supports sorbants pour éliminer certains colorants (acides et basique) et ions métalliques lourds (cuivre et zinc) en solutions aqueuses synthétiques. Les essais expérimentaux de sorption ont été effectués en conditions batch. Après préparation des matériaux déchets (collecte, broyage, tamisage, lavage et séchage) et caractérisation par différentes méthodes physiques, chimiques et spectroscopiques, des essais expérimentaux de cinétique et d'équilibre de sorption de trois colorants acides: le bleu bezanyl E-G, le rouge bezanyl E-3BS et le bleu nylosane par les différents matériaux testés en système simple, ont été réalisés. L'influence du temps de contact et de la concentration initiale en colorant sur la cinétique de sorption de ces colorants par chacun des matériaux testés a été étudiée. A la suite des résultats obtenus, les deux matériaux: peau d'orange et peau d'amande dure, présentant de forts taux de sorption, ont été sélectionnées et retenues pour expérimentation dans la suite de ce travail. Le colorant basique étudié et pris comme modèle, est le bleu de méthylène. L'influence de divers paramètres expérimentaux tels que: le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la granulométrie du sorbant, le pH de la solution, la température de la solution, la dose du sorbant et la force ionique, sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les deux

matériaux testés a été étudiés. Des essais de désorption du bleu de méthylène préalablement sorbé par la peau d'orange, ont été réalisés en utilisant certains agents éluants. Enfin, et en raison de la rupture de stock de la peau d'orange, des essais de sorption de deux ions métalliques lourds : cuivre et zinc, en solutions aqueuses synthétiques, ont été effectués uniquement à l'aide de la peau d'amande dure en système simple. Des modèles mathématiques de cinétique et d'équilibre couramment utilisés dans la littérature pour ce genre d'étude, ont été testés pour leurs aptitudes à décrire les résultats expérimentaux ainsi obtenus.

Nous avons décomposé le présent travail en trois grands chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les colorants et les métaux lourds (définition, classification, toxicité, procédés de traitement etc..), la sorption et les déchets agricoles. Un état de l'art sur les travaux antérieurs de la sorption des colorants et des ions métalliques lourds par les déchets est ainsi donné.

Une description détaillée des méthodes d'analyses utilisées et les protocoles expérimentaux appliqués, est présentée dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre résume l'ensemble des résultats obtenus tout au long de cette étude ainsi que leurs interprétations.

Au terme de cette étude, une conclusion présentant la synthèse des résultats trouvés ainsi que les perspectives futures de cette étude, est donnée.

## **Chapitre I**

# ***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET ETAT DE L'ART***

## I.1. Généralités sur les colorants textiles

### I.1.1. Définition d'un colorant

Un colorant est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. C'est une substance ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible (chromophore). Outre sa couleur propre, un colorant doit posséder la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements [6], [7].

Une eau apparaît colorée quand des matières (organiques) dissoutes absorbent la lumière visible (rayonnements de longueurs d'ondes 400 à 800 nanomètres) ou bien quand des particules en suspension dispersent la lumière. Ces processus photochimiques sont à la base de la distinction entre la couleur apparente et la couleur vraie. La couleur apparente comprend à la fois l'absorption de la lumière et sa dispersion. La couleur vraie est due essentiellement à l'absorption de la lumière par la matière dissoute. Il est possible d'éliminer l'effet de la lumière diffractée pour obtenir uniquement la couleur vraie en filtrant sur une membrane 0.45 nm [8].

L'utilisation de la teinture naturelle est datée de 2600 ans avant Jésus Chris. Cependant, les premiers colorants de synthèse sont apparus pour la première fois en 1856 grâce au chimiste anglais William Perkin, qui en essayant de synthétiser de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu une substance bleuâtre avec d'excellentes propriétés de la teinture devenue plus tard la première matière colorante synthétique qu'il appella "mauve" (aniline, colorant basique). Ce domaine de recherche était suivi par le développement de nouvelles teintures qui ont commencé à paraître sur le marché, surtout après la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques avaient presque complètement remplacé des teintures naturelles [7], [9].

Les colorants synthétiques se sont développés parallèlement au progrès de la chimie de synthèse. Actuellement, il existe plusieurs milliers de colorants différents obtenus à partir de matières simples (toluène, benzène et naphthalène...). La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes/an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [7].

### I.1.2. Propriétés des colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore (Witt, 1876); la molécule colorante étant le chromogène. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système  $\pi$ ), conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [7], [10].



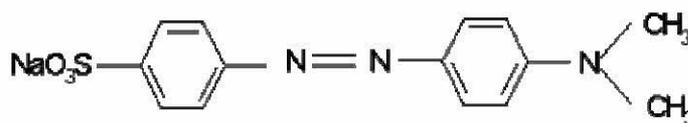
**Figure I. 1 :** Groupement chromophore

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [7].

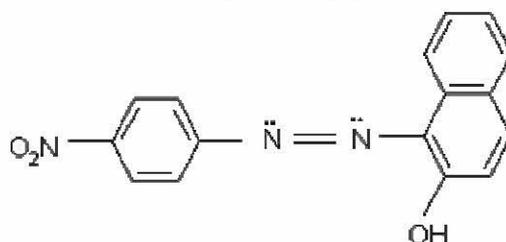
### I.1.3. Structure des colorants

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont les composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant. Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support. Les auxochromes sont issus des groupes  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Finalement, le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être appliqué en milieu aqueux [9].

Les figures I.2 et I.3 présentent la structure moléculaire de deux colorants de synthèse (le méthyl orange et le rouge para).



**Figure I.2:** Structure moléculaire d'un colorant de synthèse [11]  
(méthyl orange)



**Figure I.3:** Structure moléculaire d'un colorant de synthèse [11]  
(rouge para)

#### I.1.4. Analyse de la couleur

Dans le domaine du traitement des eaux, on analyse la couleur par la méthode au platine cobalt correspondant à la norme NF T 90 002. Elle consiste à comparer l'eau à analyser avec des solutions de Pt-Cobalt à différentes concentrations. La couleur de ces solutions de référence est proportionnelle à la concentration en Pt et est exprimée en mg de Pt/l ou encore en degré Hazen. Sa couleur jaune brunâtre correspond assez bien à celle des impuretés naturelles des eaux de surface et cette méthode est bien adaptée à l'usage pour lequel elle est prévue (NORME AFNOR T-90 002). Cette méthode est assez sensible pour les bas niveaux de coloration et devient imprécise pour les colorations moyennes (au-dessus de 500° Hazen). Dans la pratique, on mesure fréquemment la couleur par la densité optique au spectrophotomètre UV-visible [8].

#### I.1.5. Domaines d'utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique très considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés. Les colorants sont utilisés principalement :

- dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire),
- dans l'industrie des matières plastiques (pigments),
- dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments), matériaux de construction, céramique,
- dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires),
- dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) [6], [8].

### I.1.6. Classification des colorants Textiles

Suivant leur origine, les colorants peuvent être classés en deux catégories: les colorants naturels et les colorants synthétiques. Cependant, les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc). On distingue deux types de classification: chimique et tinctoriale [7].

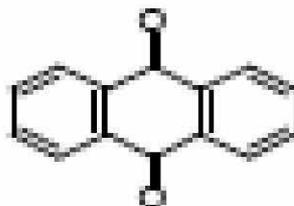
#### I.1.6.1. Classification chimique

La classification chimique se base sur la structure chimique des molécules du colorant, en particulier sur la nature du groupe chromophore qu'elle comporte. En teinture, ce sont les facteurs intervenant au cours du traitement qui conditionnent le choix des colorants et leur mode de classification [7], [12].

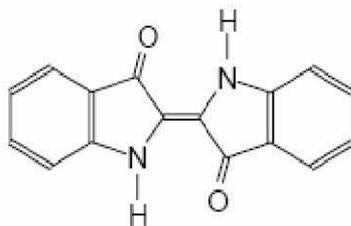
Selon la composition chimique, il existe plusieurs familles de colorants :

- les azoïques (azote) qui sont les plus importants en utilisation textile;
- les anthraquinoniques, couvrant une gamme variée de couleurs (bleu, turquoise, jaune, rouge, orange) ;
- les indigoïdes (d'indigo), de plus en plus utilisés pour la teinture indigo ;
- les polyméthiniques, couvrant une gamme variée de couleurs et dont la cyanine est le colorant le plus réputé ;
- les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane, qui sont les plus anciens colorants synthétiques, dont la gamme de couleurs va du jaune au bleu, le rouge et le vert ;
- les colorants nitrés et nitrosés, limités en nombre, comprenant l'acide picrique.

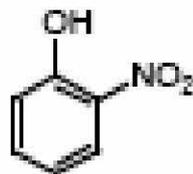
**a/ Les colorants anthraquinoniques** sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Dans leur formule générale, le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupement hydroxyles ou amino [7], [9].



**b/ Les colorants indigoïdes** tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ils provoquent d'importants coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [7], [9].



c/ **Les colorants nitrés et nitrosés** forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [7], [9].

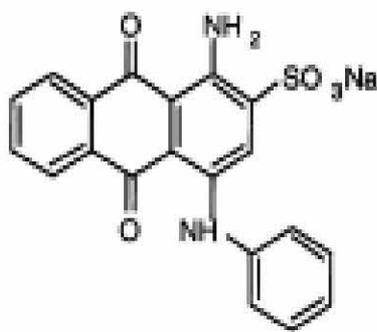


### I.1.6.2. Classification tinctoriale (selon les domaines d'application)

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [7].

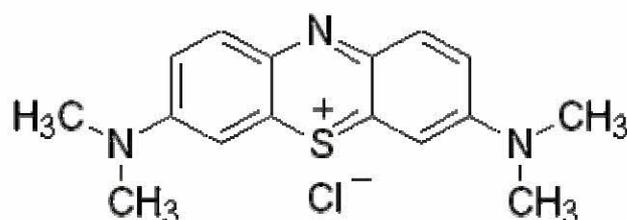
La classification selon l'attitude tinctoriale, (c'est à dire selon leur méthode d'application aux divers substrats comme les fibres textiles, le cuir, le papier ou les matières plastiques) est plus utilisée en teinturerie.

**a) Les colorants acides (ou anioniques):** Solubles dans l'eau grâce à leurs groupement sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [7]. Selon la classification chimique, les colorants acides, sont des composés dont la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides [12]. La figure I.4 présente la structure chimique d'un colorant acide (Acid Blue 25) pris comme exemple.



**Figure I.4:** Structure chimique d'un colorant acide  
(cas de l'Acid Blue 25 CI 62055) [13]

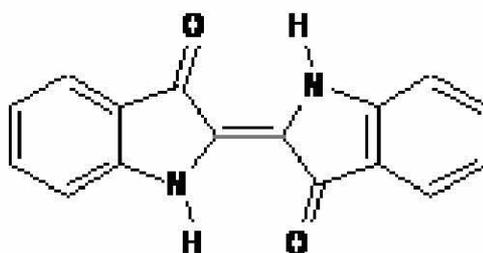
**b) Les colorants basiques (ou cationiques):** Ceux sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [7]. La structure chimique d'un colorant basique (cas du bleu de méthylène) est indiquée sur la figure I.5 ci-dessous :



**Figure I.5:** Structure chimique du bleu de méthylène

**c) Les colorants de cuve:** Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture du bleu jeans [7].

En effet, l'indigo est l'un des premiers colorants dit «à la cuve»: il s'agit de composés insolubles dans l'eau qui sont réductibles, et dont la forme réduite est soluble dans l'eau [9], [11].

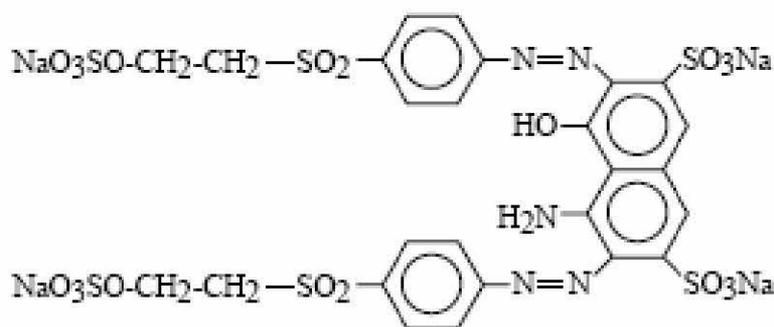


**Figure I.6:** Structure chimique de l'indigo (bleu)

**d) Les colorants directs:** Ceux sont des molécules relativement grandes se distinguant par leur grande affinité pour les fibres cellulosiques. Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Les forces de Van der Waals les font lier à la fibre. Approximativement, ils existent 1600 teintures directes mais 30 % seulement sont en production courante [9].

**e) Les colorants réactifs :** Sont des colorants de synthèse, constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophores) sur laquelle est (sont) fixé (s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine. Les groupements réactifs, qui au cours de la teinture n'ont pas réagi avec le substrat, sont hydrolysés pour donner des formes inactives. Après teinture, le colorant non fixé est éliminé par traitements aux détergents suivis d'abondants rinçages à l'eau essentiellement. Les groupes chromophores des colorants réactifs sont avant tout des colorants de type azoïque mono-(Reactive red 123) ou di-(Reactive black 5), anthraquinonique (Reactive blue 50) [14].

Un exemple de structure chimique d'un colorant réactif (cas du Reactive black 5) est présenté sur la figure I.7.



**Figure I.7:** Structure chimique d'un colorant réactif (cas du reactive black 5) [15]

Introduits vers 1956 pour la teinture de la laine, du polyamide et des fibres de cellulose, les colorants réactifs sont très largement utilisés de nos jours dans l'industrie textile pour la teinture et l'impression des matières cellulosiques. Ils représentent environ 13% du marché mondial des colorants et environ 20% des colorants utilisés sur les celluloses [14]. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [7]. Cependant, leur utilisation pour la teinture des fibres naturelles et polyamides a considérablement diminué.

Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines [9], [10].

Les colorants se fixent notamment sur la cellulose en réagissant avec les groupes hydroxyles (-OH) de la fibre. En général, les composants des colorants réactifs sont :

- un élément colorant responsable de la nuance,
- un groupe réactif qui détermine la capacité de réaction du colorant et de ce fait les conditions de son application. On schématise la réaction comme suit :



**f) Les colorants dispersifs :** Ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [7]. Ces colorants conviennent pour les fibres peu polaires, c'est-à-dire des fibres dont les groupes fonctionnels ne sont pas hydrolysables. Ils sont caractérisés par une cinétique lente du processus de teinture ce qui oblige à opérer à haute température et même sous pression. Ces substances sont classées en deux grandes familles: les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau [15]. Les colorants dispersés (des classes chimiques azoïques, anthraquinoniques et nitro), colorent essentiellement les fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

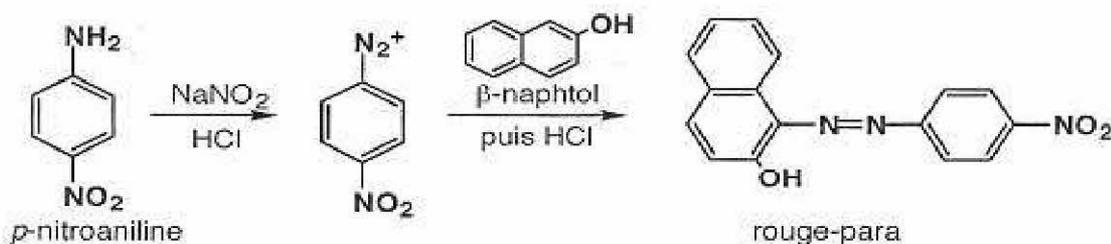
**g) Les colorants azoïques:** Ils constituent une famille importante de colorants. Ils ont pour chromophore le groupe azoïque -N=N-, qui a été découvert par Peter Griess en 1858 [16]. Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule, on distingue: les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques [9 - 17]. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants [10 - 16]. La synthèse de ses composés nécessite :

1. une amine aromatique (exemple:  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ )
2. un composé aromatique, pouvant imprégner la fibre
3. de l'acide nitreux préparé in situ à partir du nitrite de sodium en milieu acide.

Elle se déroule en deux grandes étapes :

1. synthèse du cation diazonium, espèce se décomposant facilement au delà de 10 °C,
2. couplage entre ce cation et le composé aromatique voulu [16].

Un exemple de synthèse d'un colorant de type azoïque (le rouge para), est présenté sur la figure I.8 ci-après. La synthèse est réalisée par le couplage d'un composé aromatique riche en électrons sur un sel diazonium aromatique.



**Figure I.8:** Exemple de synthèse d'un colorant de type azoïque (le Rouge para)[11]

**I.1.6.3. Autres classification:** Dans la pratique, ce sont les caractéristiques de solubilité qui conditionnent le mode d'application. Selon leur solubilité dans l'eau, les colorants synthétiques peuvent être classés en deux catégories (Tableau I.1): solubles et insolubles dans l'eau [18]. Leurs principales applications sont consignées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1:** Classification des colorants et leurs applications [18]

	Classe du colorant	Principales fibres teintes	Articles textiles couramment teints avec ce groupe de colorants
A- Colorants solubles dans l'eau	Acide	Laine	vêtements divers
	Direct ou substantifs	Coton, viscose	- vêtements féminins (robes, etc.) - tissus d'ameublement
	Au chrome	Laine	-vêtements masculins (costumes, pardessus) -uniformes militaires
	Basique	Soie	articles de fantaisie
B- Colorants insolubles dans l'eau	De cuve : -Indigoïdes -Antraquinoniques -Au soufre -Phtalocyanines	Coton, viscose, acétate	vêtement de travail, imperméables, toiles de teinte, doublure, vêtement de deuil
	Leuco-estersouindigosols	Coton, viscose, acétate	Chemise d'hommes Vêtement divers de teinte « pastel »
	Azoïques insolubles	Coton, viscose	Lingerie, vêtements d'été
	D'oxydation	Coton	Vêtement de deuil
	Pour acétates	Acétate et fibres synthétiques	Tout tissu en fibre artificielle ou synthétique
	Pigmentaires	Acétate et fibres synthétiques	
	Réactifs	Coton	Tissus imprimés

Le degré de fixation des différents colorants sur des fibres est donné dans le tableau I.2 selon les types de colorant et de fibre.

**Tableau I.2:** Degré de fixation de différents colorants sur différentes fibres [10], [19]

Classe d'application des colorants	Fibre	Degré de fixation (%)	Perte dans le rejet (%)
Acide	Polyamide	89-95	5-20
Basique	Acrylique	95-100	0-5
Directe	Cellulose	70-95	5-30
Disperse	Polyester	90-100	0-10
Métaux complexes	Laine	90-98	2-10
Réactif	Cellulose	50-90	10-50
Sulfuriques	Cellulose	60-90	10-40

Par ailleurs, Laing [20] a répertorié la perte en colorant suivant sa classe: 2 -3 % pour les colorants basiques, 5-20 % pour les colorants directs, 1-20 % pour les colorants dispersés, 2-5 % pour les colorants à base de métaux complexes, 30-40 % pour les colorants sulfuriques et 20-50 % pour les colorants réactifs.

### Remarques:

- ✓ Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques. Ces deux types de colorants seront développés dans les paragraphes suivants.
- ✓ Les pigments sont surtout utilisés dans les secteurs industriels des peintures, des encres et des plastiques. Ils ne seront pas abordés dans ce travail.

## I.1.7. Toxicité des colorants et leur impact sur l'environnement

### A- Impact sur l'environnement

L'industrie textile est une grande consommatrice d'eau et par conséquent une grande productrice d'eaux usées issues des opérations de teintures. Il a été estimé qu'approximativement 9 % de la quantité totale (soit 450000 tonnes) de colorants textiles produite dans le monde, est rejetée dans les eaux usées [21]. Zollinger H. rapporte que 50 % des rejets de colorants sont déversés par l'industrie textile dans le milieu récepteur naturel [1].

Les eaux usées de l'industrie textile sont caractérisées par une forte couleur, une large quantité de matières en suspension solides, une forte fluctuation en pH, une forte température, une forte concentration en DCO, une grande quantité de sels minéraux et de considérables quantités résiduelles en colorants et métaux lourds [22]. La couleur et la turbidité causent de vrai problème esthétique à l'environnement [23]. Beaucoup de colorants sont visibles dans

l'eau à des concentrations aussi basses que 1 mg/l. Les eaux usées de l'industrie textile, ont typiquement une concentration en colorant dans la gamme 10 - 200 mg/l [9].

Les effluents liquides qui contiennent les colorants causent de sérieux problèmes à l'environnement. Une grande variété de colorants (acide, basique, réactif, direct, etc....) peut être trouvée dans les effluents. Ces rejets présentent une source de pollution esthétique, d'eutrophisation et de perturbation de la vie aquatique. Beaucoup de colorants sont lentement biodégradables et sont potentiellement toxiques à la vie des plantes et de l'animal [21], [23].

En effet, les colorants sont très persistants sur l'environnement. La présence de ces teintures peut, par conséquent, présenter une écotoxicité et un danger potentiel à l'environnement dûs à leur bioaccumulation qui peut finalement affecter l'homme à travers la chaîne alimentaire [9].

## **B- Toxicité des colorants**

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [24 - 25]. Les effluents de coloration sont très complexes et contiennent un mélange de plusieurs polluants allant d'organo-chlorés à base de pesticides jusqu'aux métaux lourds [26]. Ces substances sont récalcitrantes ou non biodégradables et donc persistantes dans l'environnement [10]. En effet, les colorants de la teinture sont toxiques et ont la capacité de perturber la transmission de la lumière à travers l'eau, donc entravant la photosynthèse dans les plantes aquatiques. Les métaux lourds, typiquement le chrome, le cuivre et le cadmium (ce dernier issu des pigments cadmifères), sont très dangereux à l'homme et à la vie aquatique même à des faibles concentrations [23]. En outre, une étude effectuée sur la classification chimique et tinctoriale des colorants, a montré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [1]. La toxicité des azoïques n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [27]. Depuis, des travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [25], [28 - 31].

Les colorants azoïques et les produits de leur dégradation comme les amines aromatiques sont fortement cancérigènes [25], [32 - 33]. Le benzène et le naphthalène qui sont des composants communs des colorants azoïques, ont été identifiés comme des agents potentiellement cancérigènes [28]. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [28]. La liaison azo est la portion la plus

labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino-cancérigène [28], [34].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [34].

### **I.1.8. Techniques de traitement des colorants**

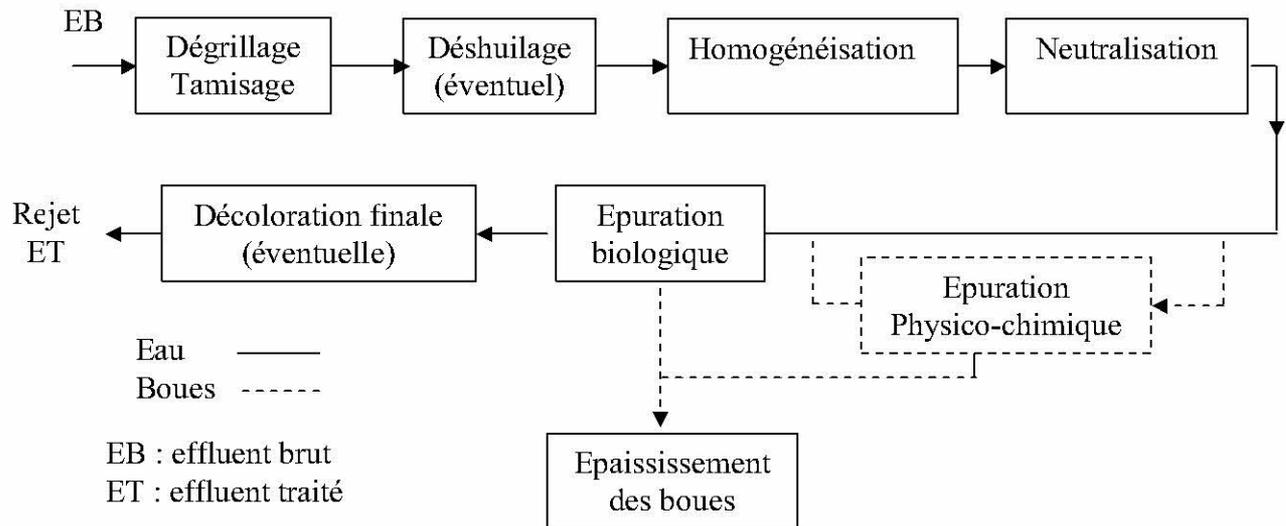
Les colorants du textile sont responsables d'un problème délicat à l'environnement. Ces rejets organiques, qui sont pour la plupart d'entre-eux toxiques et néfastes à l'environnement, nécessitent une technique de dépollution adaptée pour leur élimination. Si le traitement n'est pas suffisamment efficace, les toxiques peuvent atteindre l'homme à travers la chaîne alimentaire. En effet, plusieurs techniques de traitement physique, chimique et biologique peuvent être utilisées pour éliminer les colorants des eaux résiduaires industrielles. On distingue : les techniques physico-chimiques (la filtration membranaire, la coagulation/floculation, la précipitation chimique, l'adsorption, l'échange d'ions, l'électrochimie, l'oxydation avancée (javellisation, ozonation, oxydation Fenton et oxydation photocatalytique, etc...)) et les techniques biologiques dont: la biosorption bactérienne et fongique et la biodégradation aérobie ou anaérobie [7], [9], [21].

Le choix de la faisabilité d'une telle ou telle technique dépend de plusieurs paramètres notamment:

- le type du (ou des) colorant(s) à éliminer,
- la composition des eaux usées ;
- la dose et le coût des produits chimique exigés ;
- le coût de l'opération (énergie et matières utilisées) ;
- la destination finale des eaux usées traitées (recyclage, rejet dans l'environnement).

Dans le cas général, l'utilisation d'une seule technique ne peut être suffisante pour accomplir une décoloration complète des effluents. Compte tenu de leur hétérogénéité de composition, le traitement des rejets textiles, conduira souvent à la conception d'une chaîne de traitements assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements

(dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide – liquide (Figure I.9).



**Figure I.9:** Schéma général du traitement des effluents de l'industrie textile [8]

Les traitements habituels sont basés sur une étape de traitement biologique précédée ou non par une décantation primaire (rarement par une coagulation floculation décantation). Ces traitements éliminent classiquement 90 % au moins de la DBO et des MES, 60 à 85 % de la DCO, mais ne décolorent que partiellement l'effluent dans une proportion très variable selon les types des colorants utilisés en fabrication [8]. La biodégradabilité des colorants textiles est très faible à cause de la présence dans leurs molécules de noyaux aromatiques [12]. Les colorants de synthèse ne sont pratiquement pas biodégradables. Les colorants insolubles (colloïdes très fins) sont partiellement "piégés" sur les floes biologiques et assez bien éliminés par ce mécanisme, encore mieux si une coagulation-floculation préalable a été effectuée. Par contre, les colorants solubles ne sont que très partiellement adsorbés sur les floes biologiques. Aussi, si l'on veut produire un effluent bien décoloré, il faudra :

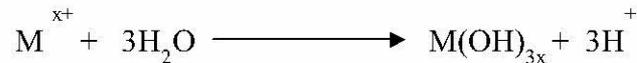
- soit séparer les effluents les plus chargés (bains de teinture, premier rinçage) pour les envoyer vers un traitement spécifique, et les effluents peu colorés vers le traitement biologique.
- soit, le plus souvent, compléter la ligne de traitement par un traitement tertiaire pour lequel principalement plusieurs techniques peuvent être proposées [8].

Pour ce fait, les techniques de dépollution interviennent le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles.

### I.1.8.1. Les traitements chimiques

#### a) Coagulation– floculation

La coagulation est une technique physico-chimique qui élimine les matières colloïdales d'origine minérale ou organique responsables de la turbidité et de la couleur [10]. Le principe de la coagulation repose sur une déstabilisation des colloïdes en neutralisant leur charge superficielle négative par l'ajout d'ions métalliques polyvalents (du coagulant) suivant la réaction ci-dessous:



La floculation est le processus physique de contact des particules déstabilisées les unes avec les autres (sous l'effet d'une agitation lente) en favorisant leur agglomération en floccs. Les floccs ainsi formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [7], [9], [35].

La coagulation-floculation est souvent appliquée dans le traitement des eaux usées de l'industrie textile [7], [9]. Les coagulants minéraux le plus communément utilisés sont: les sels trivalents de fer [ $FeCl_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ] et d'aluminium [ $Al_2(SO_4)_3$ ], le sulfate ferreux  $Fe(SO_4)$  et l'hydroxyde de calcium [ $Ca(OH)_2$ ]. Ils sont souvent utilisés avec des flocculants organiques tels que les polymères synthétiques (polyélectrolytes) ou inorganiques telles que les argiles ou les cendres volantes [35]. Le sulfate d'aluminium est communément le coagulant le plus largement utilisé du fait de sa grande efficacité en coagulation et de son faible coût [10]. La plupart des polymères utilisés pour l'élimination des colorants sont cependant cationique et peuvent être toxique à la vie aquatique même à très basses concentrations (moins de 1 mg/l) [9]. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent des résultats satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersifs, de cuve, mais ils sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [7].

La coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, il est à indiquer que de grands volumes et quantités de boue sont formés avec ce procédé [7], [9].

#### b) Electrocoagulation

L'électrocoagulation repose sur les mêmes mécanismes que la coagulation chimique classique, mais ajoute deux avantages : l'effet du champ électrique et le dégagement de micro bulles. Le mécanisme du procédé d'électrocoagulation est un peu complexe. Il est généralement vrai que trois phénomènes sont mis en jeu: l'électrocoagulation, l'électro-

flottation et l'électro-oxydation [10]. En effet, l'électrocoagulation et l'électrofloculation sont deux techniques comparables. Elles consistent à coaguler ou flocculer les polluants grâce à une électrolyse à anode métallique consommable en aluminium ou en fer. Ils se forment des complexes entre les ions métalliques et les substances organiques précipitant sous forme de floes. Les principales caractéristiques de cette technique sont les suivantes :

- Elle augmente trois fois la biodégradabilité des colorants; la couleur est abattue de 90 %,
- Elle réalise une forte réduction de la charge polluante classant ainsi les effluents dans la gamme des eaux résiduaires urbaines,
- Elle a une automatisation complète permettant la variation de la puissance électrique consommée en fonction de la pollution initiale de l'effluent [8].

Cette solution apparaît très attrayante pour sa simplicité, son efficacité et ses coûts d'investissement et de fonctionnement lors de sa mise en oeuvre industrielle. Toutefois, la mise en pratique de cette technique n'est possible que grâce à la bonne gestion et à la séparation des différents effluents de l'usine [8].

### **c) Ozonation**

Tout procédé capable d'oxyder la matière organique est potentiellement applicable à l'élimination de la couleur des effluents industriels. Les procédés d'oxydation utilisant l'ozone présentent un grand intérêt en décoloration des eaux à l'échelle industrielle. L'ozone, oxydant puissant et rapide qui peut réagir avec la plupart des espèces qui contiennent des liaisons multiples (telles que C=C, C=N, N=N, etc..), est très réactif vis-à-vis des composés responsables de la couleur car ceux-ci présentent de nombreux sites à haute densité électronique correspondant aux sites d'attaque de l'ozone. Cette réactivité entraîne des cinétiques d'oxydation plus rapides. D'autre part, l'ozone ne génère pas de boues dont les exploitants de stations d'épuration ne savent plus que faire [8], [36]. L'ozone étant un réactif cher, il est impératif de réduire sa consommation en optimisant ses conditions d'application. Les spécialistes du traitement ont développé différents procédés trouvant leurs applications dans diverses industries, permettant à celles-ci une économie sur le coût d'exploitation [8]. Pour l'élimination de la couleur résiduelle des effluents de l'industrie textile, l'ozone est couramment utilisé en traitement tertiaire [8]. La décomposition de l'ozone exige un pH élevé (pH > 10) [9].

#### **d) Réactif de Fenton**

L'oxydation par l'ozone et l'hypochlorite sont des méthodes efficaces de décoloration, mais ne sont pas souhaitables à cause de leurs coûts élevés en équipement et fonctionnement, ainsi que la génération d'une pollution secondaire à partir du chlore résiduel. Des procédés alternatifs d'oxydation avancée (PAO) basés sur l'électro-oxydation indirecte des polluants organiques, se sont développés. Le système d'oxydation basé sur le réactif de Fenton (peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  en présence d'un sel ferreux) a été utilisé pour le traitement des eaux chargées en colorants synthétiques [7]. Le principe de la méthode consiste à introduire des sels de fer (ferrique ou ferreux) dans le milieu. Par application d'un courant électrique, le catalyseur est continuellement régénéré dans le milieu réactionnel et réagit avec le peroxyde d'hydrogène électrogénéré pour former des radicaux hydroxyles ( $HO\cdot$ ) par réaction chimique dite de Fenton. Ces oxydants puissants sont responsables de la complète minéralisation de la matière organique. Les radicaux hydroxyles sont choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car ils répondent à un ensemble de critères notamment: ne pas induire de pollution secondaire, ne pas être toxique, ne pas être corrosif pour les équipements, plus rentable et relativement simple à manipuler [7].

#### **e) Méthodes photocatalytiques**

Les processus photocatalytiques comme l'UV/ $H_2O_2$ , UV/ $TiO_2$ , le réactif d'UV/Fenton, UV/ $O_3$  et autres, sont des méthodes photochimiques basées sur la formation de radicaux libres dus à l'irradiation UV. L'élimination du colorant est due à la génération de radicaux libre  $OH\cdot$  à partir de l'eau. Ces radicaux libres peuvent réagir avec les colorants en les dégradant en  $CO_2$  et  $H_2O$  [35]. La photodégradation des colorants par cette méthode dépend considérablement de la structure chimique du colorant. Le taux d'élimination est influencé par l'intensité de la radiation UV, le pH et la structure chimique du colorant. L'avantage de cette méthode, c'est qu'elle ne produit pas de boue et réduit les odeurs. Sa mise en œuvre à température ambiante et l'utilisation possible de la partie UV du soleil diminuent les coûts de revient de ce procédé [35].

### **I.1.8.2. Les traitements physiques**

#### **a) Procédés membranaires**

Originellement dédiés à la production d'eau potable, les procédés membranaires (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse) concurrencent progressivement le terrain des effluents industriels dans le sillon du développement du recyclage et de la réutilisation [8]. Le principe de la filtration consiste à faire passer l'effluent à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [7]. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [7]. Le processus peut enlever jusqu'à 98 % des polluants présents dans l'eau [36]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [7].

Concernant l'ultrafiltration ou de la microfiltration, l'utilisation de ce type de membrane n'est pas généralement convenable du fait que les dimensions des pores des membranes sont trop grandes pour retenir les molécules des colorants et les laissent passer à travers [36].

Les techniques membranaires ont démontré leur efficacité sur des eaux industrielles difficiles à traiter. Divers exemples en Japon et en France démontrent la fiabilité technique et aussi l'intérêt de l'emploi de ces matériaux. Cependant, des efforts restent encore à faire dans le développement des techniques membranaires et particulièrement en ce qui concerne leur utilisation pour le traitement des eaux usées car malgré leur grande efficacité, l'osmose inverse et la nanofiltration présentent plusieurs inconvénients. Les membranes doivent être nettoyées sur une base régulière et peuvent être attaquées par les colorants ou autres composants de l'effluent ce qui fait changer leurs caractéristiques. De plus, ces techniques s'avèrent comme relativement très coûteuses pour une application industrielle [36, 37].

#### **b) Adsorption**

Pour le traitement des eaux résiduaires industrielles, les techniques d'adsorption sont devenues plus largement utilisées à cause de leur efficacité dans l'élimination des colorants que les méthodes biologiques [21]. L'adsorption peut produire une eau décolorée de haute

qualité, de plus, elle est aussi un processus économique et facilement faisable. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un produit solide. Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide [7, 8]. Selon Allen S. J. et al. [21], la décoloration est le résultat de deux mécanismes: adsorption et échange d'ion et elle est influencé par beaucoup de facteurs y compris l'interaction du colorant/sorbant, la surface spécifique des sorbants, les dimensions des particules, la température, le pH et le temps de contact. L'adsorption physique (ou physisorption) se produit quand les liaisons qui existent entre les particules de l'adsorbat et l'adsorbant sont faibles. Les exemples de telles liaisons sont les forces de Van der Waals. Dans la majorité des cas, l'adsorption physique est facilement réversible. L'adsorption chimique (chimisorption) se produit quand les liaisons présentes entre l'adsorbat et l'adsorbant sont fortes et dûes à un échange d'électrons. Les exemples de telles liaisons sont les liaisons covalentes et les liaisons ioniques. La chimisorption est jugée être irréversible dans la majorité des cas.

En épuration des eaux, le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour l'élimination de la couleur des effluents industriels [7], [21]. Cependant, cette technique n'est efficace que pour certaines catégories de colorants (notamment cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs) et dans une certaine gamme de pH de l'effluent [7]. En effet, différentes études dans la littérature décrivent que le charbon actif est le matériau adsorbant le plus efficace pour la décoloration des effluents mais il pose des problèmes de coût élevé car il se sature vite et il faut alors l'éliminer après usage ou le régénérer [7], [8], [21].

Pour des raisons économiques, beaucoup de recherches se sont orientées ces dernières années vers l'identification de nouveaux matériaux naturels et moins coûteux, comme alternatifs au charbon activé. La sorption par des matériaux déchets, qui est une solution attractive pour l'élimination des colorants, a attiré l'attention de plusieurs chercheurs. Divers matériaux déchets ont été testés comme sorbants pour l'élimination de colorants en solutions [38-58]. L'usage des adsorbants inorganiques tels que : la silice, les cendres volantes et les argiles, a été aussi étudié pour plusieurs types de teintures. Leur efficacité dépend des types de teinture à éliminer dans l'effluent [36].

Le tableau I.3 ci-dessous résume un certain nombre de travaux, publiés dans la littérature, sur l'élimination de colorants par des matériaux sorbants.

**Tableau I.3:** Sorption de certains colorants par certains déchets cités dans la littérature

Colorant	Déchet	Capacité max/remarque	Réf
- Acid Blue 25 - Basic Blue 69	Peaux de banane	11.2 à 14.4 mg/g pour l'AB25 144 à 168 mg/g pour le BB69	[13]
Colorants: basique, direct et réactif	Feuilles ( <i>Typha angustifolia</i> Linn.) en poudre	- Le type de traitement appliqué aux feuilles et le pH de la solution avaient un petit effet sur l'élimination du colorant basique et l'efficacité dans la gamme 97% à 99% quelque soit le pH de la solution	[15]
8 colorants textiles (anioniques + cationiques)	Sciures de bois	$5 \cdot 10^{-3}$ mmol/g	[39]
Basic Blue 3, Basic Red 22, Basic black 9	Boue d'épuration (biosolides)	22 - 24 mg/g à T° : 25 – 30 °C	[40]
Yellow Direct 12	Algue verte sèche ( <i>Ulva Lactuca</i> )	0.15 mmol/g à un pH = 7.0	[41]
C.I. Basic Red 13	Tiges de fougère	408 mg/g	[45]
- Acid Blue 25	Bois	1.01 à 7.53 mg/g quand la C <sub>0</sub> du colorant augmente de 20 à 200 mg/l	[46]
- Basic Blue 69	Bois	24.1 à 69.1 mg/g quand C <sub>0</sub> du colorant augmente de 50 à 500 mg/l	[46]
Basic violet 1 Basic green 4 Basic Violet 10	Déchets de la canne à sucre	50.4 mg/g 20.6 mg/g 13.9 mg/g	[47]
Réactif	Boues activée séchée	116, 93 et 71 mg/g à T°: 20, 35 et 50 °C, pH = 2 et t = 30 min	[49]
bleu de méthylène	Paille	26.3 mg/g à T= 298°k	[50]
Acid violet 17	Peaux d'orange	19.88 mg/g à pH initial 6.3	[52]
Colorant basique: - Safranine	bois, coque du riz, cotton, cheveux, charbon	1119 mg/g 838 mg/g 875 mg/g 190 mg/g 120 mg/g	[53]
Colorant basique: - Bleu de méthylène	bois, coque du riz, cotton, cheveux, charbon	914 mg/g 312 mg/g 277 mg/g 158 mg/g 250 mg/g	[53]
Colorants basiques	Chitosane	29.9 mg/g à 60°C; 29.8 mg/g à pH 9.5 30.0 mg/g à granulo de 0.177 mm	[54]
Rouge Direct 23	Coquille du riz	13 mg/g après 72 heures de contact	[59]
- Basic Bleu 24, - Basic vert 4 , - Basic Violette 4, - Acid black 1	Tourbe	667 mg/g 526 mg/g 714 mg/g 25 mg/g	[60]
Bleu de méthylène	Cendres volantes et les briques rouges	$1.4 \times 10^{-5}$ et de $7.8 \times 10^{-6}$ mol/g respectivement pour les cendres et le briques rouges	[61]

**Tableau I.3:** Sorption de certains colorants par certains déchets cités dans la littérature (suite)

Colorant	Déchet	Capacité/remarque	Réf
-Bleu de méthylène	Boue activée sèche	$2.0 \times 10^{-5}$ mol/g	[62]
colorant réactif : Rhodamine B (Rh-B)	Boue activée sèche	0.034-1.65 $\mu$ mol/g	[62]
Colorants réactifs * Groupe helactine (Yellow D-5GN, Red D-8B, Ruby F-2B, Blue D-5RN, Black DN), * Groupe polactine (jaune 2R, R Écarlate) * Groupe remazol (Brillantorange 3R, Blau 3R, Gelb GR)	Chitine	235 à 294 mg/g pour les colorants remazol  208 à 268 mg/g pour les polactine  160 à 227 mg/g pour le helactine	[63]
- Cibacron Yellow C-2R - Cibacron Red C-2G -Cibacron Blue C-R -Remazol Black B -Remazol Red RB	Paille du blé, épi de maïs et cosse de l'orge	L'épi de maïs est le meilleur sorbant pour l'élimination de colorants avec 91% de taux d'élimination après 102 h de contact ; - la cosse de l'orge a enlevées presque complètement les colorants durant les premières six heures)	[65]
- Bleu de méthylène (cationique) ; - Procion Crimson (anionique)	Pyrophyllite	70.42 mg/g pour le MB et 71.43 mg/g pour le PC	[66]
Colorants acides Colorants dispersifs	Scories	47 à 74 % 1.3 mg/g	[67]
Colorants directs	Charbon activé préparé de la sciure	300 mg/g	[68]
- Methyl red	- bagasse de la canne à sucre - Charbon activé en poudre (PAC)	l'efficacité de l'adsorption était dans l'ordre suivant : PAC > PCSBC > PCSB.	[69]
- Direct red -Acid brilliant blue	Peau de banane	5.92 mg/g pour le direct red 4.42 mg/g pour l'acid brilliant blue	[70]

### I.1.8.3. Le traitement biologique

Les techniques biologiques d'élimination des colorants sont basées sur la biotransformation microbienne des colorants. Comme les colorants sont conçus pour être stables et durables, ils sont résistants à la bio-oxydation et difficilement biodégradables en stations d'épuration biologique [71]. La décomposition des colorants dans l'eau se fait par des biomasses fongiques mortes ou vivantes tels que: les bactéries, les moisissures et les algues. Beaucoup de recherches ont démontré la biosorption partielle ou complète de certains

colorants en utilisant l'*Aspergillus niger* [71-73], les *Saccharomyces cerevisiae* [74], les levures ascomycète [35], la boue activée sèche [75-76], [49] la chitine [77], le chitosane [54] ou les algues *Chlorella vulgaris* [78] et *Ulva Lactuca* [41]. Les procédés biologiques habituellement utilisés se divisent en deux catégories: les traitements aérobies et les traitements anaérobies [79], [80].

\* Le traitement aérobie (en présence d'oxygène) utilisant la boue activée comme biosorbant est resté longtemps comme un moyen pour dégrader une certaine catégorie de rejets textiles. Cependant, de nombreuses classes de colorants telles que: les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs, se sont révélées persistants (récalcitrantes) à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas, est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non pas à leur dégradation [7].

\* Le traitement anaérobie (sans oxygène) conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau [79], [9]. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents caractérisés par une DCO relativement élevée. Il permet de produire des quantités importantes en méthane utilisé comme source d'énergie.

Enfin, il est à signaler que, si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour la plupart des colorants synthétiques des rejets textile à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire [7]. Poots et al. [81] rapportent que le traitement biologique est efficace pour l'abattement de la DCO et de la DBO des effluents de teintureries mais peu efficace pour leur décoloration. Venceslau et al. [82] ont estimé la réduction de la coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. A cause de ces problèmes rencontrés, il est nécessaire d'étudier d'autres techniques de traitement qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

## **Conclusion :**

Cette revue bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des substances utilisées dans de nombreux secteurs industriels: le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile. Au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants est évacué avec les effluents qui sont dans la plupart des cas rejetés directement vers les cours d'eau sans aucun traitement préalable. Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique car un grand nombre de ces colorants est toxique.

Les procédés classiques (coagulation-floculation, filtration, oxydation, traitement biologique, etc.....) utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont coûteux et parfois mal ou même pas adaptés à la dépollution de ces polluants. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que de la supprimer. A cause de ces problèmes rencontrés, il est nécessaire d'étudier d'autres procédés de traitement capables de traiter ces polluants. A l'issue de cette synthèse bibliographique, il semble que l'adsorption est un procédé de traitement efficace pour les rejets de textile. Dans ce cadre, notre travail de recherche sera consacré à étudier la possibilité d'utiliser certains matériaux déchets (agricoles et forestiers) de faible coût comme sorbants pour le traitement des effluents chargés en colorants textiles. Un aperçu sur la sorption et les déchets agricoles sera abordé dans la suite de ce travail.

## **I.2. Généralités sur les métaux lourds**

### **I.2.1. Définitions**

Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal. On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels (ou dans certains cas métalloïdes) caractérisés par une masse volumique supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ . Les métaux lourds peuvent se retrouver dans l'eau, dans l'air et dans le sol sous forme d'ions, complexes organiques ou inorganiques. Les métaux sont de bons conducteurs de chaleur et d'électricité ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité [83]. La figure I.10 présente le tableau périodique des éléments chimiques y compris les métaux lourds.

		Métaux										Semi-conducteurs										Non-métaux										Gaz nobles										Lanthanides et actinides									
		Li : Solide à 25°C, sous 1 bar										He : Gaz à 25°C, sous 1 bar										Br : Liquide à 25°C, sous 1 bar										Tc : Obtenu par synthèse																			
I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII																																		
1	2											3	4	5	6	7	8	9	10																																
2	3	4											5	6	7	8	9	10																																	
3	11	12											13	14	15	16	17	18																																	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																	
6	55	56	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																																	
7	87	88	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112																																							
Série des Lanthanides		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70																																				
Série des Actinides		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102																																				

Figure I.10: Tableau de classification périodique des éléments chimiques

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents à l'état de traces.

### 1.2.2. Pollution de l'eau par les métaux lourds

La pollution de l'eau résulte d'une modification défavorable de ses paramètres chimiques (teneurs en composés organiques ou inorganiques, présence de colorants, de métaux lourds, fluctuation de son pH, etc.). Cette pollution peut être d'origine naturelle (éruption volcanique, inondations, érosion de roches, ..) ou le plus souvent due à la dégradation de la qualité de l'eau par les activités humaines ou industrielles. Les principales sources de pollution des eaux naturelles sont : les eaux usées domestiques, les effluents industriels, les rejets polluants agricoles et les apports de substances toxiques à partir des sites de décharges des déchets solides. Les effets toxiques des composés chimiques tels que les métaux lourds peuvent se manifester soit directement sur les populations (mortalité de toute ou une partie de la population) soit par leur accumulation tout au long de la chaîne

alimentaire. Parmi les métaux lourds rencontrés dans les effluents industriels, on peut citer : le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb, le mercure, le chrome etc....

La pollution des eaux par le cuivre provient généralement des exploitations minières, la fabrication du cuivre, l'industrie de la galvanoplastie et l'utilisation des composés du cuivre dans agriculture. Le cuivre est reconnu comme un des composés les plus toxiques pour les mammifères. Par ailleurs, l'inhalation du cuivre contenu dans les aérosols conduit à une augmentation des risques du cancer du poumon en particulier chez les ouvriers travaillant dans ces secteurs. Selon les normes de rejets, la concentration limite du cuivre dans les eaux superficielles est de 0.5 mg/l [84]. Le zinc (Zn) est un métal blanc avec une masse molaire de 65.37 g/mol. Ses caractéristiques sont les suivantes: masse volumique 7.13 g/cm<sup>3</sup> à 25°C, point de fusion: 419,6°C et point d'ébullition 907°C. Le zinc est chimiquement actif et réagit facilement avec les autres métaux. Le zinc et ses produits sont utilisés largement dans production de l'alliage, dans les appareils électriques, dans les industries du caoutchouc et des pneus, dans les peintures, dans les pesticides et comme réactifs chimiques dans plusieurs applications. Le zinc est le deuxième métal le plus abondant à l'état de trace dans le corps humain. Le zinc est relativement non toxique, mais si sa concentration journalière est supérieure à 100 mg pendant plusieurs mois, il peut entraîner différents désordres dans l'organisme humain [85]. Sa valeur limite dans les rejets industriels est de 2 mg/l [84].

### **I.2.3. Traitement des effluents industriels chargés en métaux lourds**

Les effluents industriels contiennent des matières sous différentes formes. On distingue les matières en suspension ( $> 1 \mu\text{m}$ ), les matières colloïdales ( $< 1 \mu\text{m}$ ) et les matières dissoutes ( $< 1 \text{nm}$ ) [86]. Les ions métalliques font partie de cette dernière forme. Leur élimination se fait après enlèvement des matières en suspension et des colloïdes par des procédés tels que la décantation, la flottation, la filtration, etc.

Le principe des méthodes utilisées pour l'élimination des métaux lourds des effluents industriels contaminés, consiste à les précipiter pour être ensuite séparés du liquide ou diminuer leur concentration à un niveau plus faible que celui exigé par les réglementations. Ces méthodes font appel à divers procédés physico-chimiques comme la neutralisation/précipitation, l'échange d'ions, l'adsorption sur charbon actif, la séparation sur membrane, etc....

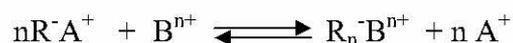
### a) Neutralisation/précipitation

La précipitation chimique est une méthode largement appliquée pour le traitement des effluents contenant les métaux lourds. Le procédé le plus couramment utilisé est la neutralisation de ces effluents souvent acides suivie par la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes. Elle est généralement obtenue par l'adjonction des réactifs comme la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  qui est la plus économique et la plus fréquente. L'objectif de la méthode est de transformer les ions métalliques solubles en composés insolubles ou moins solubles dans l'eau. Ces composés formés sont ensuite séparés du mélange solide-liquide par décantation ou filtration. La précipitation est contrôlée par le pH de la solution et la concentration en ions métalliques présents dans l'effluent [87].

En effet, chaque ion métallique exige une zone de pH optimale pour sa précipitation. Un pH compris entre 7 à 8 est favorable pour la précipitation du cuivre. En revanche, la précipitation des ions cadmium ou zinc exige un pH variant de 9 à 10 [88]. L'inconvénient de cette méthode est la génération d'un volume important de boue riche en métaux toxiques qui doit être traité [87].

### b) Echange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. Actuellement, les échangeurs d'ions les plus utilisés sont des résines synthétiques d'origine organique. Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ( $-\text{SO}_3\text{H}^+$ ) de la résine [89]. Le mécanisme d'échange d'ions peut être schématisé par la réaction réversible générale suivante [90] :



où  $\text{R}^-$  : radical anionique de la résine;  $\text{A}^+$ : ions fixés sur la résine;  $\text{B}^{n+}$  : ions en solution

Comme tout équilibre chimique, cette réaction est régie par la loi d'action de masse. Après un certain temps, elle atteint un état d'équilibre conduisant à la saturation de la résine et la nécessité de sa régénération. La régénération s'effectue souvent avec un traitement à l'acide. Le taux d'élimination des ions métalliques dépend de la nature des ions (valence, rayon atomique), de la concentration des ions en solution et des caractéristiques physico-chimiques des échangeurs d'ions notamment sa capacité utile. Enfin, il faut signaler que l'emploi des échangeurs d'ions à l'échelle industrielle est confronté à plusieurs

problèmes: coût élevé des résines, problème de régénération, colmatages fréquents ce qui limite leur usage pour le traitement de larges quantités d'effluents contaminés.

### c) Séparation par membrane

L'élimination des ions métalliques en solution peut se faire par des procédés membranaires tels que: l'osmose inverse ou l'électrodialyse. Le procédé des techniques membranaires consiste à séparer les particules présentes dans l'eau en lui faisant passer à travers une membrane semi-perméable. Ces techniques, qui sont utilisées dans différents domaines tels que le traitement des effluents industriels, le dessalement des eaux, l'hémodialyse etc., apparaissent comme des méthodes propres et efficaces pour l'enlèvement et la récupération des métaux des effluents aqueux. Blais et al [89] rapportent que ces procédés se prêtent à être bien adaptés aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. Ils ont été appliqués pour l'enlèvement et/ou la récupération de divers métaux dont Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni et Zn. Cependant, il est à noter que la séparation par membrane nécessite souvent des investissements élevés. En effet, sur le plan technique, la mise en œuvre de modules d'osmose inverse exige des prétraitements des eaux afin d'éviter l'entartrage ou le colmatage des modules.

### d) Adsorption

L'adsorption est reconnue comme l'une des meilleures méthodes de traitement des eaux et particulièrement lorsque l'adsorbant employé est peu onéreux. Elle permet en effet, d'éliminer les goûts, les odeurs, les pesticides, les phénols, les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables tels que les métaux lourds [90]. Dans la pratique, l'adsorbant le plus utilisé pour éliminer les métaux est le charbon activé [5]. Cependant, l'utilisation de ce dernier présente de nombreux inconvénients généralement liés à son coût relativement élevé. Ainsi, la recherche et l'investigation de nouveaux matériaux adsorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux, constituent l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs ces dernières années. De nombreuses études ont été effectuées dans ce cadre. Parmi les matériaux étudiés figurent pour la plupart, des produits naturels tels que les cendres volantes [91], les argiles [92-93], les zéolites [94 - 96] et surtout les sous produits d'origine agricole. Plusieurs travaux ont été effectués sur ces derniers incluant: la tourbe [97 - 98], les sciures de pin [99], les sciures du pin *sylvestris* [100], la bagasse de la canne à sucre [101-102], les noix de coco [103], les coques de riz [104], les coques de cacahuète [105], les coques de cacahuète modifiées [106],

les fibres de jus [107], les noyaux d'olive [108], les fibres de la biomasse marine *Posidonia oceanica* (L.) [109], les épis de maïs [110], la sciure de bois [111 - 112], les épis de maïs modifiés [113], Les coques du riz [114], Les coques du riz modifiés [115], la paille [116], les écorces d'eucalyptus [117], le bois du pin [118-119], le bois modifié chimiquement [120], les tiges de tournesol [121], les tiges de raisin [122], les tiges de fougères [123], la moelle des bananes [124], les déchets de thé [115], [125 - 127], les résidus des carottes [128], les résidus des pommes [129], la pulpe de betterave [130] et d'autres sous-produits agricoles [131], [132].

Les résultats de ces études et, bien d'autres, ont montré que les biosorbants naturels pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle. Blais et al. [89] ont compilé une liste de biosorbants naturels utilisés pour la décontamination des eaux chargées en ions métalliques lourds. En outre, une revue bibliographique sur la biosorption du cuivre à partir des eaux usées en utilisant différents matériaux biosorbants a été présentée par McKay et al. [5].

### e) Epuration biologique

L'épuration biologique des effluents repose sur les activités des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) à dégrader la pollution présente dans l'eau. Elle est utilisée notamment pour l'élimination des composés organiques biodégradables, de l'azote et du phosphore contenus dans les effluents urbains ou industriels. En général, il existe des systèmes à cultures libres (boues activées) ou fixées (lits bactériens), dans des conditions aérobies ou anaérobies [87].

L'extraction des métaux lourds dans les procédés biologiques est due à l'accumulation intra (ou extra) cellulaire liée au métabolisme qui provoque la précipitation ou la réduction de l'ion métallique. Elle peut être due aussi à une biosorption par les parois cellulaires des microorganismes selon des mécanismes physico-chimiques tels que l'adsorption, l'échange d'ions ou la complexation. Différentes souches de bactéries et de levures telles que: *Aspergillus niger* [133- 136], *Rhizopus arrhizus* [137 – 138], *Pseudomonas* [139] ou encore la *Mucor* [140–142] ont été testées. D'autres travaux ont été également focalisés sur l'utilisation des algues marines telles que: *Chlorella vulgaris* [143-145], *Ulva fasciata* sp. [146-148], *Sargassum* sp. [149], *Sargassum Muticum* [150-151] et d'autres espèces d'algues pour la biosorption des métaux lourds en solutions [152-160]. Les travaux précurseurs de Tsezos et Volesky [161–162] sur l'utilisation de champignons filamenteux pour la fixation d'ions métalliques, ont permis de mettre en évidence la localisation des métaux immobilisés au

niveau des parois cellulaires. Bailey *et al.*, [3] ont répertorié des données relatives à l'utilisation d'une large variété de microorganismes (algues et cellules bactériennes) pour la rétention des métaux lourds en solutions aqueuses dans l'eau.

Enfin, il faut souligner que l'utilisation d'un procédé biologique nécessite, dans la plupart des cas, une caractérisation précise de l'effluent d'un point de vue physico-chimique et microbiologique, ainsi qu'un prétraitement de l'effluent. Ces procédés conviennent surtout au traitement des eaux contenant des polluants oxydables, biodégradables et surtout non toxiques. Un effluent peut contenir des molécules toxiques qui peuvent défavoriser l'action des micro-organismes ou les détruire, comme par exemple les métaux qui ont un effet toxique sur les bactéries.

## Conclusion

L'industrie est un grand consommateur d'eau. Elle est utilisée comme matière première dans les procédés de fabrication et pour le refroidissement des circuits. Au cours de son utilisation industrielle, l'eau subit des variations non seulement en quantité mais également en qualité. Les eaux résiduaires industrielles présentent une grande diversité selon le type d'industrie et la catégorie de rejet.

Les métaux lourds présents dans les effluents provenant de différents secteurs industriels, peuvent être toxiques vis-à-vis des être vivants selon leurs formes chimiques et leurs teneurs. Le traitement le mieux adapté de ces rejets dépend de leur origine, leurs compositions et les procédés de fabrication. Les méthodes couramment utilisées pour la décontamination de ces effluents permettent effectivement de réduire leurs effets néfastes pour l'environnement. Cependant, ces méthodes sont limitées soit par leur inefficacité à réaliser une bonne dépollution, soit par leur coût élevé, soit parce qu'elles génèrent un résidu qui doit être traité. Il est donc intéressant de développer de nouvelles méthodes à la fois efficaces et économiques. Pour ce fait, l'utilisation des déchets agricoles disponibles localement en abondance, à bas prix et peu valorisés, peut être une voie prometteuse pour la décontamination des effluents industriels. Ces déchets posent un problème pour l'environnement et leur incinération à l'air libre ou leur mise en décharge sont des pratiques peu attractives.

### **I.3. Sorption**

L'élimination des composés dissous, souvent à l'état de faibles concentrations dans l'eau, est un problème difficile car ces polluants ne sont pas fermentescibles. Ils traversent souvent sans modification les systèmes chimiques d'épuration. Notre présente étude concernant l'élimination des colorants et des ions métalliques en solutions aqueuses synthétiques par sorption sur des matériaux déchets d'origine naturelle peut s'avérer une solution alternative ou complémentaire aux différentes méthodes de traitement des effluents chargés en ions métalliques lourds. On distingue deux types de sorption: l'adsorption et la biosorption.

#### **I.3.1. L'adsorption**

##### **I.3.1.1. Définition**

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux (argiles, charbons, résines, zéolites, etc...) à fixer à leurs surfaces des molécules (solutés) organiques (substances humiques responsables de goûts, de couleurs ou d'odeurs, de phénols, etc...) ou inorganiques (métaux lourds), extraites de la phase liquide dans laquelle elles sont immergées. Il s'agit, en effet, d'un transfert de masse de la phase liquide vers la surface du solide adsorbant [86], [163].

L'adsorption des corps dissous (notamment les substances toxiques non biodégradables) des solutions est particulièrement importante pour le traitement des eaux. Elle constitue un moyen de production d'effluents de qualité. Dans le cas de l'adsorption des colorants ou autres par les adsorbants poreux, il y a essentiellement quatre étapes dans le processus d'adsorption :

- le transport du soluté du cœur de la solution vers la surface extérieure de l'adsorbant ;
- le mouvement du soluté à travers l'interface et l'adsorption sur les sites de la surface externe ;
- la migration des molécules du soluté dans les pores de l'adsorbant ;
- l'interaction des molécules du soluté avec les sites disponibles sur les surfaces intérieures limitant les pores et les espaces capillaires de l'adsorbant [164], [165].

L'adsorption est un phénomène superficiel, qui n'est en effet qu'une fixation en surface. Le phénomène commence quand on met, en présence d'une masse donnée d'adsorbant, un volume déterminé d'une solution. Celle-ci se répartie entre les deux phases

(liquide-solide) selon un équilibre d'adsorption exprimé par des formules et des lois de l'adsorption. Cet équilibre dépend de plusieurs facteurs notamment: la nature des ions adsorbés, la surface spécifique de l'adsorbant, la concentration des ions à adsorber, le temps de contact entre solide et solutés et la température de contact (solution-adsorbant) [86], [166].

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité, ...) de l'adsorbat (concentration dans la solution, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les molécules différentes, ..) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, ...) [166].

### **I.3.1.2.Types d'adsorption**

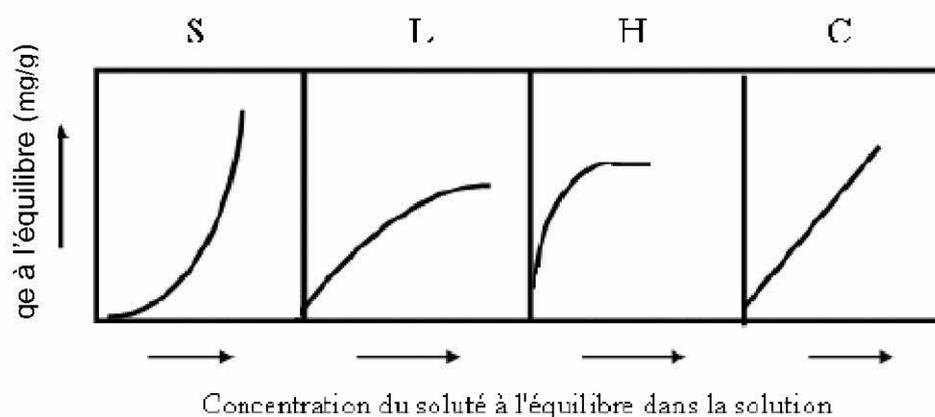
Suivant la nature de la réaction d'adsorption et la proximité du contact entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante, on fera une distinction entre adsorption chimique et adsorption physique. La différence entre la physisorption et la chimisorption se ramène à une différence entre les types d'interactions (ou de forces) qui retiennent les substances aqueuses à la surface de l'adsorbant solide [166].

**a) adsorption chimique (ou chimisorption):** L'adsorption chimique met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 40 à 60 kJ/mole [166]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

**b) adsorption physique (ou physisorption):** Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent faibles (< 40 KJ/mole). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type liaison hydrogène ou Van der Waals [166]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. Le phénomène de l'adsorption physique intéresse toute la surface du solide adsorbant.

### I.3.1.3. Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption qui sont des représentations graphiques de la quantité d'adsorbat fixée ( $q_e$ ) par l'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat en solution à l'équilibre ( $C_e$ ), à température constante. Les isothermes d'adsorption des substances dissoutes sont analogues par leur forme générale aux isothermes relatives aux gaz (cinq types d'après la classification de Brunauer et al. [167]), peuvent être classées en quatre types (S, L, H et C) selon la classification de Giles et al. [168] (figure I.11).



**Figure I.11:** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [168]

**Isotherme "type S"** : L'isotherme de type-S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées [169].

**Isotherme "type L"** : Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave. Ceci suggère une saturation progressive du solide.

**Isotherme "type H"** : L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une si grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [169].

**Isotherme "type C"**: L'isotherme de type-C décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration à l'équilibre. L'isotherme "C" est souvent utilisée comme une approximation de la réalité [169].

L'isotherme en L est la plus répandue dans la littérature. Plusieurs équations d'isothermes sont utilisées pour reproduire les données expérimentales. Ces équations, bien que définies pour un état d'équilibre, peuvent être modifiées pour y adjoindre la cinétique réactionnelle comme variable supplémentaire.

#### I.3.1.4. Modèles cinétiques de sorption

Le phénomène de sorption correspond à la fixation de molécules sur la surface solide d'un matériau sorbant. Ce transfert de matière peut être représenté et étudié d'un point de vue cinétique où la quantité sorbée évolue au cours du temps. De nombreux modèles cinétiques sont disponibles dans la littérature pour décrire cinétique de fixation des colorants, des ions métalliques ou autres solutés sur divers matériaux adsorbants [170]. Certains d'entre eux se montrent particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur adéquation avec l'expérience. Ces modèles sont utilisés non seulement pour approcher les mécanismes mais aussi pour quantifier les valeurs des vitesses de fixation ainsi que les capacités d'adsorption du matériau. Parmi les modèles les plus utilisés, on trouve :

**a) Le modèle cinétique du premier ordre:** Il s'agit du modèle de Lagergren qui est basé sur la quantité de soluté fixée sur la surface du matériau [171]. L'expression de la vitesse de sorption s'écrit comme suit :

$$dq_t/dt = k_L (q_e - q_t) \quad (I. 2)$$

Où :

$k_L$  : constante cinétique du modèle ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

$q_t$  : quantité de soluté adsorbée au temps  $t$  (mg/g);

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée à l'état d'équilibre (mg/g);

$t$  : temps (min).

L'intégration de l'équation précédente aux conditions limites ( $q_t = 0$  quand  $t = 0$ ), donne:

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{k_L}{2.303} t \quad (I. 3)$$

**b) Le modèle cinétique du pseudo second ordre :** Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, HO et McKay [98, 172] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux. Ce modèle développé a permis de bien décrire la fixation de nombreux colorants [38], [44 -46], [48], [173-175] et ions métalliques lourds [98], [176 - 205] sur des matériaux sorbants d'origine naturelle.

En faisant l'hypothèse que l'énergie de sorption pour chaque ion métallique est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et qu'il n'y a aucune interaction entre les ions fixés, Ho et McKay [197] posent :

$$dq_t/dt = k (q_e - q_t)^2 \quad (I.4)$$

Avec k : constante de vitesse du modèle ( $\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) ou ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

Après séparation des variables, intégration et réarrangement, il est obtenu :

$$q_t = \frac{t}{1/k + t/q_e^2} \quad (I.5)$$

Sous sa forme linéaire, l'équation précédente s'écrit:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.6)$$

En reportant expérimentalement  $t/q_t$  en fonction du temps t, une droite peut être obtenue dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'accéder aux constantes du modèle (k et  $q_e$ ).

**c) Modèle de la diffusion intraparticulaire :** Comme les modèles cinétiques précédemment cités ne sont pas capables d'identifier le mécanisme de la diffusion, le modèle de la diffusion intraparticulaire basé sur la théorie proposée par Weber et Morris [206] a été testé. C'est une équation empirique où la quantité de polluant adsorbée varie presque proportionnellement avec  $t^{1/2}$  plutôt qu'avec le temps de contact (t). Son équation est la suivante :

$$q_t = K_i t^{1/2} + C_i \quad (I.7)$$

où  $q_t$  : quantité du polluant adsorbée à l'instant t ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$K_i$  : pente de la droite définie comme étant la constante de la diffusion intraparticulaire ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$ )

$C_i$  : ordonnée à l'origine en rapport avec l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Si la diffusion intraparticulaire est prépondérante et c'est elle qui contrôle le phénomène de sorption, le graphe  $q_t = f(t^{1/2})$  serait une droite linéaire [206],[185].

### I.3.1.5. Modèles d'isothermes de sorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et la concentration résiduelle en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous donnons ci-dessous les principaux modèles utilisés dans la littérature pour décrire les isothermes de sorption.

**a) Modèle de Langmuir:** Développée à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption de gaz sur des solides, l'isotherme de Langmuir [208], proposée en 1918, est largement utilisée pour les systèmes diphasiques liquide-solide. Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption et que l'adsorption est réversible. L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant ;
- Les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quel que soit le taux de recouvrement;
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre elles [208].

Pour établir l'expression mathématique de l'isotherme, Langmuir admet qu'à chaque instant, il existe un équilibre dynamique entre les vitesses d'adsorption (ou de fixation) et de désorption. L'équation de Langmuir s'exprime par la formule suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{I.8})$$

qui se linéarise sous la forme suivante :  $C_e/q_e = 1/K_L q_m + C_e/q_m$  (I.9)

Avec:  $q_e$  : quantité de soluté sorbée à l'équilibre par g. de sorbant (mg/g),

$q_m$ : capacité maximale de sorption de soluté par le sorbant (mg/g),

$C_e$  : concentration en soluté à l'équilibre (mg/L) et

$K_L$ : constante d'équilibre de Langmuir caractéristique du système adsorbat-adsorbant (L/mg) et dépendant de la température.

Une des caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée à l'aide d'un paramètre (ou facteur de séparation) sans dimension  $R_L$  [209] défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{I.10})$$

Avec :  $C_0$  : concentration initiale en soluté (mg/l),

$K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir

Le paramètre  $R_L$  indique l'allure de l'isotherme comme suit :

Valeur $R_L$	isotherme de Langmuir
$R_L > 1$	non favorable
$R_L = 1$	linéaire
$0 < R_L < 1$	favorable
$R_L = 0$	irréversible

**b) Modèle de Freundlich:** L'équation empirique de Freundlich [210], présentée en 1926, traduit une variation des énergies d'adsorption avec une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. L'équation de Freundlich s'écrit :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{I.11})$$

Avec :  $K_F$  et  $n$  : constantes du modèle dépendant du système adsorbat-adsorbant et de la température.

Cette loi est souvent plus utile sous sa forme logarithmique et s'exprime par l'équation suivante:

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (\text{I.12})$$

Cette équation est une droite d'abscisse dans le système de coordonnées  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ . La pente  $n$  et l'ordonnée à l'origine ( $\ln K_F$ ) sont déterminées expérimentalement.

## I.3.2. La biosorption

### I.3.2.1. Définition

La biosorption implique l'utilisation de la biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés lesquels fixent les colorants ou les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur leurs surfaces externes [211-215], [161]. Le processus qui est une séquestration de polluants (colorants, ions métalliques lourds, ...) d'un environnement aqueux, ne nécessite pas de mécanismes de transport actifs, ni d'énergie métabolique [89].

### I.3.2.2. Structure des parois des différents biosorbants

Les parois des différents micro-organismes possèdent plusieurs groupements fonctionnels ionisables ou nucléophiles capables de fixer des polluants (colorants ou cations métalliques) tels que : carboxyle, hydroxyle, phosphate, sulfate, et amine et amide. Les parois sont constituées d'un maillage de différents polymères, qui permet non seulement l'accumulation de polluants à leur surface externe (bioaccumulation), mais aussi à leur surface interne [216].

Parmi les biosorbants ayant fait l'objet d'études pour la dépollution des effluents contaminés on trouve : les algues, les bactéries et les champignons.

- **Les algues:** Les algues contiennent de nombreux sites potentiels de fixation des métaux lourds dans leurs parois cellulaires et leurs matrices extracellulaires. Les composants essentiels de ces structures sont la cellulose et autres polysaccharides, des acides uroniques et des protéines qui renferment des groupements carboxyles, hydroxyles, amines, phosphates ou sulfates [89], [215], [217].

- **Les bactéries:** On distingue deux types de bactéries :

- Les bactéries Gram positive telles que *Bacillus subtilis* possèdent une paroi cellulaire à caractère fortement ionique constituée d'un maillage de peptidoglycanes (polymères de N-acétylglucosamine et de N-acétylmuramique) emprisonné par une matrice amorphe d'acide téichoïque. L'accumulation des métaux lourds se fait essentiellement au niveau des groupements carboxyles et phosphates des acides teichoïques et des peptidoglycanes [161].
- Les bactéries Gram négative dont leurs enveloppes ont une structure plus complexe que celles des bactéries Gram positive. Deux membranes de nature lipidique ensèrent une lamelle de peptidoglycane. Sur des enveloppes purifiées d'*E.coli*, une grande part du dépôt du métal a lieu au niveau des têtes polaires de la membrane externe ou le long des couches de peptidoglycane [218].

- **Les champignons:** La paroi cellulaire externe est constituée par une série de couches de biopolymères glucidiques dont la rigidité assure un rôle de protection et d'échange entre la cellule et le milieu extérieur [219]. La chitine et le chitosane sont les principaux composants structuraux de la paroi de *Mucor rouxii* (9.4 et 32.7% respectivement). Fucose, mannose, galactose et autres carbohydrates représentent un peu moins de 10 % de la masse pariétale. La paroi hyphale de ce champignon renferme aussi 6 à 8% de lipides et 6 à 10% de protéines et une forte teneur en phosphates (23 %) [220].

Les groupements fonctionnels des biosorbants microbiens jouent un rôle important dans le domaine d'accumulation des polluants (colorants, cations métalliques, ...) sur les parois et les membranes des micro-organismes et ceci par l'intermédiaire des fonctions carboxyles, hydroxyles, phosphates, amines et amides.

### **I.3.2.3. Nature des interactions**

Les micro-organismes (bactéries, levures, champignons, algues) sont capables d'interagir avec les métaux lourds présents en solution dans les cours d'eaux et effluents. Ces interactions peuvent être actives ou passives, dépendantes ou indépendantes du métabolisme [221]. Si nous considérons la nature des interactions, nous pouvons distinguer deux types d'interactions [217]:

- une accumulation dépendante du métabolisme (biomasses vivantes) ou bioaccumulation ;
- une accumulation passive, indépendante du métabolisme et purement physico-chimique : on parle alors de biosorption. La rétention des éléments métalliques par les biomasses mortes ou dénaturées a été mise en évidence depuis de nombreuses années [217]. En effet, les métaux lourds peuvent réagir avec la paroi microbienne selon des mécanismes physico-chimiques tels que: l'adsorption, l'échange d'ions ou la complexation [89], [221].
- L'échange d'ions: nécessite des fonctions chimiques ionisables telles que: carboxyle, hydroxyle et phosphate, qui permettent la fixation des cations sur des sites anioniques de la surface [214];
- Complexation: induit la formation d'au moins deux liaisons de coordination entre un cation métallique électro-attracteur (acide de Lewis), et un ligand riche en électrons (base de Lewis). Dans la paroi cellulaire des micro-organismes, la présence de telles fonctions favorise fortement la formation de complexes par l'intermédiaire de liaisons de coordination [222].

## I.4. Matériaux déchets

### I.4.1. Définition

Un déchet est défini comme une substance ou un objet dont le détenteur veut se débarrasser, ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire en vertu des dispositions en vigueur. Les déchets peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse, produits par les activités humaines ou industrielles. Selon leur origine, ils sont classés en trois types principaux : déchets industriels, déchets urbains et déchets agricoles et forestiers [87]. Du fait que notre travail est axé sur l'utilisation des déchets agricoles et forestiers, on s'est intéressé plus particulièrement à ce dernier.

### I.4.2. Les déchets forestiers et agricoles

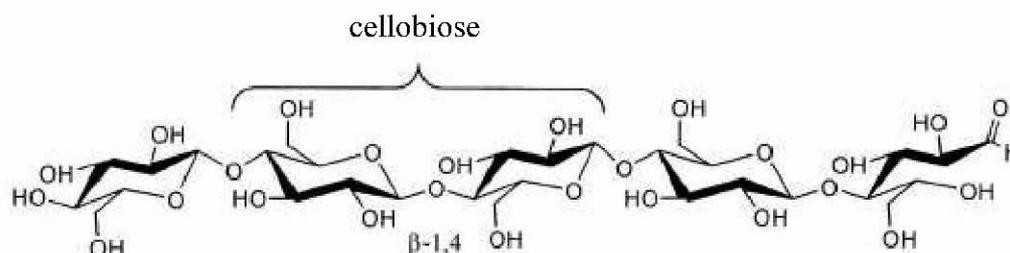
Les déchets d'origine naturelle (agricole, forestier) se composent essentiellement de matières organiques (le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote) et se trouvent sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines, etc.... Ils sont composés également de certains minéraux (Ca, K, Mg, Na, Si) et certains métaux lourds mais en faibles proportions. Les substances inorganiques constituent les cendres d'incinération [87].

### I.4.3. Structure chimique des déchets forestiers et agricoles

Il n'est pas possible de donner une structure chimique type pour les déchets végétaux. Cependant, il semble intéressant de parler sur ses polymères essentiels: la cellulose, les hémicelluloses et les lignines.

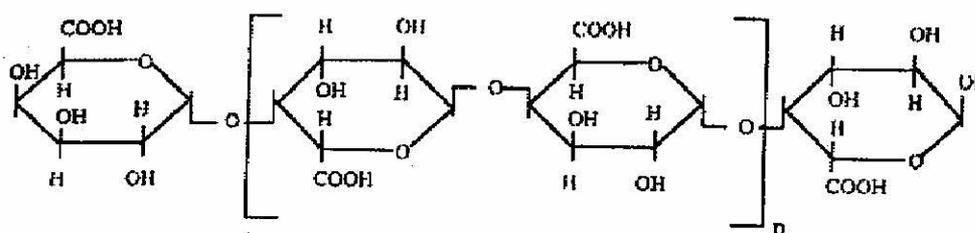
**a) la cellulose:** la cellulose est un glucide. Elle est un sucre polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose). De formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ( $n$  compris entre 200 et 14000), la cellulose est le principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire [223], [224]. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. La cellulose est insoluble dans l'eau mais son hydrolyse complète (par ébullition avec un acide dilué ou par voie enzymatique) donne du cellobiose, puis du glucose. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur terre (plus 50 % de la biomasse) [224]. La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50 -100 milliards de tonnes par an [133].

Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est liée aux hémicelluloses et le complexe cellulose-hémicellulose prend le nom d'holocellulose [225]. La structure chimique de la cellulose est la plus simple des polymères naturels. Elle est constituée d'unités anhydroglucopyranose reliées par des liaisons du type  $\beta(1-4)$  glucosidique. L'unité répétitive de la cellulose est appelée cellobiose (figure I.12) [87], [224].



**Figure I.12:** Structure chimique de la cellulose [87], [224]

**b) les hémicelluloses:** On désigne par hémicellulose tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions acides. Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents) et sont donc assez mal définis. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale. Parmi les hémicelluloses les plus communes dans la paroi des cellules du bois, on trouve les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée de xylose, de mannose et de galactose respectivement [225].



**Figure 1.13:** Structure chimique de l'hémicellulose [225]

**c) Les lignines:** Les lignines sont des polymères phénoliques dont l'abondance dans la biomasse est la plus importante après la cellulose. La structure moléculaire de ces polymères n'étant pas clairement établie, il est préférable d'utiliser le pluriel pour les désigner. Localisées dans les tissus vasculaires, elles jouent un rôle déterminant dans les propriétés mécaniques du bois et accroissent sa résistance face aux champignons. La teneur en lignines

varie entre 20 et 25%. C'est une véritable source carbonée dans le monde pour les industries chimiques et énergétiques [224].

Les lignines, étant très résistantes à la compression, confèrent aux cellules végétales de la solidité. La fraction de chaque monomère varie de façon importante en fonction de: la lignée végétale, l'espèce, l'organe, le tissu. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), les lignines jouent un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants [223].

### **Conclusion**

Les déchets agricoles et forestiers constituent un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attentions ces dernières années. Ces déchets sont riches en composés organiques biodégradables permettant ainsi leur éventuelle valorisation dans le domaine de la décontamination des eaux polluées par les colorants ou les ions métalliques lourds.

## **Chapitre II**

### ***MATERIELS ET METHODES***

## II.1. Matériaux sorbants utilisés

Les déchets utilisés comme matériaux sorbants dans le cadre de ce travail sont : la peau d'orange (type: Tomson), les écorces d'eucalyptus, la peau d'amande (variété: dure), la peau d'amande (variété: tendre) et les feuilles de tournesol à l'état solide. Ces déchets d'origines forestière et agricole, ont été collectés, pour la plupart, dans la région de Bensekrane – Tlemcen (ALGERIE), durant des périodes différentes: écorces d'eucalyptus (Mars 2007), peau d'amande dure (été - automne 2006), peau d'amande tendre (été - automne 2005) et feuilles de tournesol (Août 2007), sous forme de larges copeaux. La peau d'orange a été collectée des orangers de la région de Mohammadia –Mascara (ALGERIE) durant l'hiver de l'année 2007.

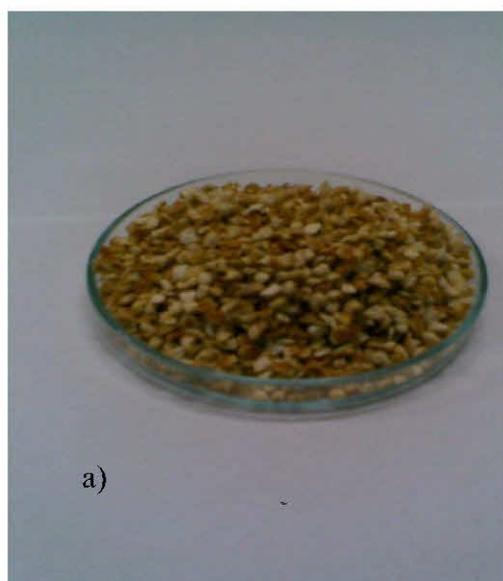
Ce choix des matériaux a été fait pour les raisons suivantes: leur grande disponibilité dans notre pays, leur prix bas et du fait qu'ils sont des matières biologiques renouvelables.

### II.1.1. Préparation des matériaux

**II.1.1.1. Broyage et tamisage :** Après un séchage à l'air libre (température ambiante : 30 – 32°C) pendant plusieurs jours (20 à 30 jours) et découpage en petits morceaux (2 à 3 cm), les matériaux ont subi un broyage en utilisant un Broyeur électrique de marque Moulinex Easy power R68 (China) puis tamisés sur une série de tamis ASTM normalisé en acier inoxydable en utilisant une tamiseuse électrique, minuterie (0 à 30 min), modèle : Automatic Sieve Shaker D403 fournie par la firme française Controlab. Les refus ont été pesés en utilisant une balance électronique de précision à affichage (sensibilité : +/- 0.2 g) de marque Sartorius EA6DCE-I (max 6 kg), fournie par la Société française Controlab. La durée de tamisage de chaque matériau a été optimisée par des essais expérimentaux effectués préalablement et ceci afin d'obtenir une distribution granulométrique plus homogène des matériaux. Pour le cas des feuilles de tournesol sèches, celles-ci ont fait l'objet d'un broyage manuel puis tamisées comme les autres matériaux.

A l'exception de l'étude sur l'effet de la granulométrie du sorbant (comme paramètre influant), seule la granulométrie 1.25 - 2 mm a été utilisée durant toutes les expériences de ce travail.

**II.1.1.2. Lavage- séchage :** Avant toute utilisation de ces matériaux, un lavage préalable à l'eau distillée a été toujours nécessaire en vue d'éliminer les impuretés et les particules adhérentes sur le matériau. Pour ce fait, 10 g de chaque matériau déchet ont été mis en contact avec 2 L d'eau distillée (pH naturel = 5.32 à 25 °C). Le mélange obtenu a été agité pendant 4 h à une vitesse de 400 tr/min et à une température de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Ces conditions de traitement ont été choisies de manière arbitraire. Le pH de l'eau distillée a été mesuré en début et à la fin du traitement à l'aide d'un pH-mètre (Hanna Instruments, modèle pH 209, précision :  $\pm 0.02$ ). Une fois la durée d'agitation terminée, le mélange solution-matériau a été filtré en utilisant des buchners et le matériau a été lavé abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la couleur du filtrat devienne claire et son pH constant. Ensuite, on l'a fait sécher dans l'étuve (Gallenkamp, modèle OV090) pendant 24 h à une température de  $80^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ . Après étuvage, les matériaux (tels qu'ils sont présentés sur la figure II.1), ont été conservés dans des flacons en verre jusqu'à leur utilisation.



a)



b)



c)



d)



e)

**Figure II.1:** Photos des matériaux sorbants testés après préparation

- a) peau d'orange
- b) peau d'amande (dure)
- c) peau d'amande (tendre)
- d) écorces d'eucalyptus
- e) feuilles de tournesol

### II.1.2. Caractérisation des matériaux

A l'issue d'une étude préliminaire sur la sorption de colorants acides par les cinq matériaux sorbants testés, au cours de laquelle on a identifié les capacités de sorption de chaque matériau vis-à-vis des colorants, on a sélectionné, pour une caractérisation approfondie, deux matériaux présentant les fortes capacités de sorption ; en l'occurrence: la peau d'orange et la peau d'amande (dure). Cette dernière s'est portée sur :

- l'analyse élémentaire ;
- l'analyse biochimique ;
- l'analyse thermogravimétrique (ATG) ;
- la porosimétrie à mercure ;
- la microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- l'analyse spectroscopique par Infra-Rouge ;
- le point de charge zéro (pHzpc)

#### II.1.2.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire (ou microanalyse) permet de connaître la composition en éléments chimiques d'un composé organique par détermination des pourcentages en masse de chaque élément présent dans la molécule. Elle se caractérise essentiellement par le faible ordre de grandeur des volumes de solutions (inférieurs à 1 ml), des masses de substances (inférieures à 10 mg) utilisées.

Dans notre travail, l'analyse élémentaire des matériaux sorbants a été réalisée au niveau du Service Commun d'Analyses de l'Université de Lorraine Nancy, en particulier le service de microanalyses de l'unité mixte de recherche Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC). Les analyses ont été réalisées sur un analyseur élémentaire Thermofinnigan FlashEA 1112, équipé d'un passeur automatique de 32 échantillons et d'une colonne chromatographique Porapak (figure II.2). Le système est géré par le logiciel Eager 300.



**Figure II.2:** Photo de l'appareil analyseur élémentaire Thermofinnigan FlashEA 1112

Les éléments dosés sont le carbone (C), l'hydrogène (H), l'azote (N) et l'oxygène (O). Les résultats étaient fournis avec une précision absolue de  $\pm 0,2$  % et validés pour deux essais minimums. Les masses des échantillons étaient d'environ 10 mg pour réaliser deux mesures cohérentes. La pesée a été faite sur une Balance de marque Sartorius M2P (Précision:  $\mu\text{g}$ ). La combustion de l'échantillon a eu lieu à haute température (940 °C) en présence d'anhydride tungstique ( $\text{WO}_3$ ) sous courant d'oxygène pendant un temps très court (15 s). Cette décomposition donne du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , les oxydes d'azote sont réduits en  $\text{N}_2$  (azote) par du cuivre. Tout le système était balayé par un courant d'hélium. Les produits de combustion (gazeux) étaient ensuite dosés par chromatographie en phase gazeuse (colonne remplie Chromosorb, détecteur à catharomètre) dans les conditions déterminées par le constructeur (ne varient pas). Les résultats étaient enregistrés et analysés par le logiciel Eager 300.

Pour l'oxygène, il a été réalisé une pyrolyse des échantillons sous courant d'hélium et une chromatographie en phase gazeuse avec une phase stationnaire gaz-solide du composé formé: CO.

### II.1.2.2. L'analyse biochimique

\* **Détermination des extraits totaux** : la méthode utilisée dans ce travail est celle de l'extraction accélérée par solvant (ASE) au moyen de l'extracteur automatique DIONEX (série ASE 200 Accelerated Solvent Extractor) relié à un micro-ordinateur pour le pilotage de l'appareil et le traitement des données. Cette technique (qui réduit la consommation du solvant jusqu'à 90 %) consiste à extraire les contaminants d'une matrice solide par un solvant organique (éthanol, toluène) portée à haute température et à haute pression. L'appareil (figure II.3) fonctionne sous azote pour éviter la combustion des matériaux.



**Figure II.3:** Photo de l'extracteur Dionex ASE 200

Tout d'abord, les échantillons broyés en poudre fine ( $d < 0.25$  mm) avaient subi un séchage à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 48 h. Les échantillons pesés ont été mis dans des cellules auparavant séchées à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h. L'essai d'extraction a été effectué en deux étapes successives:

- D'abord par l'utilisation des solvants: toluène (Prolabo)/éthanol ( $95^{\circ}$ ) avec un rapport de volume ( $V$  toluène/ $V$  éthanol = 2/1). Dans notre cas, on a utilisé un mélange de: 200 ml de toluène + 100 ml d'éthanol déjà distillé. L'appareil fonctionnait sous les conditions, prises par défaut, suivantes: pression : 103.4 bar, température:  $100^{\circ}\text{C}$ , cycles statiques : 3

L'essai d'extraction a duré environ 1 h. Après, les échantillons avaient subi un séchage à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h et ont été de nouveau pesés. Les extraits au Th/Eth (toluène /éthanol) récupérés dans des tubes, ont été évaporés (en utilisant un rotavapeur) pour séparer les solvants et les extraits dans des ballons de 250 ml, puis quantifiés par pesée.

- Puis par l'utilisation uniquement du solvant éthanol à 95 %: Les échantillons (ayant fait l'objet de l'extraction au toluène) ont subits une deuxième extraction en utilisant le solvant (éthanol 95 %) sous les mêmes conditions qu'avec le toluène/éthanol. Après, les échantillons ont subi un séchage à 105°C pendant 48 h et ont été de nouveau pesés. Les extraits à l'Éthanol récupérés dans des tubes, ont été de même évaporés puis quantifiés par pesée. Les résultats des extraits totaux ont été calculés par les deux méthodes suivantes :

\* Méthode directe :

$$\% \text{ en extraits totaux} = \frac{m_{\text{iniEch}} - m_{\text{finEch}}}{m_{\text{iniEch}}} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

\* Méthode indirecte (par évaporation des solvants) :

$$\% \text{ en extraits totaux} = \frac{m_{\text{finExtraits}}}{m_{\text{iniEch}}} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec :  $m_{\text{iniEch}}$  : masse initiale de l'échantillon ( g )  
 $m_{\text{finEch}}$  : masse finale de l'échantillon ( g )

\* **Détermination du taux de lignine** : le taux de lignine Klason a été déterminé de la manière suivante: une masse du matériau broyé en poudre fine ( $m_1 = 500$  mg) a été mélangée avec 10 ml de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72 % pendant 4 h à  $T^\circ$  ambiante (sous agitation). Après, le mélange a été alors dilué avec 60 ml d'eau distillée, au reflux chauffé (bain d'huile) pendant 4 h et puis filtré. Le résidu a été lavé avec de l'eau chaude et séché à 103°C jusqu'à une masse constante [226]. Soit  $m_2$  la masse finale du résidu. Le pourcentage en lignine est donné par l'équation suivante:

$$\% \text{ en lignine} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

\* **Détermination du taux de l'hollocellulose**: le taux de l'hollocellulose (celluloses + hémicelluloses) dans les matériaux a été déterminé par la méthode citée par G. Nguila Inari et al. [226]. En effet, une masse du matériau broyé en poudre fine ( $m_1 = 500$  mg séchée à 103°C) a été placée dans un ballon de 100 ml contenant 30 ml d'eau distillée et chauffée à 75°C. De l'acide acétique (0.1 ml) et 15% de chlorite de sodium  $\text{NaClO}_2$  (2 ml) ont été alors ajoutés chaque heure au mélange pendant 7 h. Le mélange a été maintenu agité. En fin d'agitation, le mélange a été filtré sur un entonnoir Buchner et le résidu a été lavé avec de l'eau distillée et séché à 103°C pendant 24 h jusqu'à une masse constante (soit  $m_2$ ). Le taux en hollocellulose (celluloses + hémicelluloses) est donné par l'équation suivante:

$$\% \text{ en Hollocellulose} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

**II.1.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG):** une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple une modification de sa structure, une décomposition, une variation de son volume, de sa masse, etc.... L'analyse thermogravimétrique (ATG) est l'une des techniques thermiques utilisée dans ce cadre. Le principe de l'analyse consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température du traitement thermique appliquée.

Cette technique a été utilisée dans le cadre de ce travail en vue de déterminer le taux de cendres (fraction inorganique) de chaque matériau. Aussi, les taux d'humidité ont été également évalués avec cet appareil.

L'analyse des échantillons a été réalisée au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMaB) de l'Université de Lorraine Nancy. L'appareil utilisé (figure II.4) est une thermobalance de type Setaram Setsys 12 (France).



**Figure II.4:** Photo de la thermobalance Setaram Setsys 12

L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 100  $\mu\text{L}$ ) suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance

est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction de la montée en température. Nous avons travaillé dans une gamme de température allant de 20 à 700°C et sous air (combustion). Le débit d'air était de 47.36 ml/min, fixé arbitrairement par l'appareil. La vitesse de montée en température était de 10 °C/min. Les masses des échantillons introduites dans la nacelle étaient de l'ordre de 80 mg pour tous les matériaux à l'exception des feuilles de tournesol qui était de 46.6 mg.

Les résultats acquis et stockés dans un ordinateur, ont été traités par le logiciel SETSOFT de l'appareil.

**II.1.2.4. Porosimétrie à mercure :** la porosimétrie à mercure est l'une des techniques les plus adaptées pour déterminer de manière quantitative la structure poreuse des solides. Cette technique délivre des informations très fiables en ce qui concerne la distribution du volume et de la taille des pores, la distribution de la taille des particules, la densité apparente et la surface spécifique des solides. Le principe de la méthode repose sur la mesure de la quantité de mercure qui peut être insérée dans les pores d'un solide à différentes pressions (intrusion de mercure). L'accumulation de pression est essentielle à l'analyse: un certain temps est toujours nécessaire pour atteindre un équilibre lors du remplissage des pores. Ce dernier varie en fonction du diamètre des pores, la forme et de la complexité du réseau de pores.

Dans ce travail, la mesure de la porosité a été réalisée au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMaB) de l'Université de Lorraine Nancy à l'aide des porosimètres au mercure Pascal 140 et Pascal 240 commercialisés par la société CE Instruments d'Angleterre (figure II.5).



**Figure II.5:** Photo des porosimètres Pascal 140 et Pascal 240

Le travail a été réalisé en opérant de la façon suivante: une quantité d'échantillon comprise entre 300 à 350 mg est introduite dans une cellule de mesure. Cette cellule de mesure est installée sur le poste de mesure de l'appareil Pascal 140. L'échantillon est ensuite dégazé sous vide, pendant un temps nécessaire pour atteindre une pression de 0,01 kPa (environ 10 minutes). La cellule de mesure est ensuite remplie de mercure. La première partie (pressions inférieures à 400 kPa) de la courbe d'intrusion du mercure  $V_p = f(P)$ , où  $V_p$  est le volume d'intrusion du mercure et  $P$  la pression appliquée, a été déterminée sur le porosimètre Pascal 140. La cellule de mesure est ensuite installée sur le poste de mesure du porosimètre Pascal 240, ainsi la seconde partie de la courbe d'intrusion du mercure  $V_p = f(P)$  (pressions comprises entre 100 kPa et 400 MPa (ou 4000 bar) a été déterminée.

L'appareil fournit de plus, des informations sur la densité apparente et la surface spécifique des solides avec l'hypothèse que les pores sont de forme cylindrique. Les essais expérimentaux ont été faits en double.

**II.1.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) :** dans ce travail, la microscopie électronique à balayage a été utilisée, afin d'observer l'état morphologique des matériaux (avant et après contact avec les colorants ou les métaux). Un couplage à l'analyse

par dispersion d'énergie aux rayons X (EDAX) a été effectué seulement dans le cas de l'étude sur les métaux lourds. Cette dernière permet l'analyse quantitative des éléments chimiques présents sur les matériaux.

Les analyses au MEB ont été effectuées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses SCMEM de l'Université de Lorraine Nancy. Le MEB utilisé, était de haute résolution (du micromètre au nanomètre), de type Hitachi FEG S-4800 (figure II.6) et permet une imagerie par électrons secondaires (contraste topographique de l'échantillon).



**Figure II.6:** Photo du microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi FEG S-4800

Avant observation sur l'appareil, les matériaux sorbants (en grains) non conducteurs ont été métallisés avec un ruban de carbone (ou film de graphite) dans un évaporateur sous vide de façon à assurer la conduction électronique lorsqu'ils sont soumis au bombardement du faisceau électronique. Dans tous les cas, une métallisation de l'échantillon était nécessaire pour assurer une bonne conduction électronique. La tension d'accélération peut varier de 10 à 30 kV (15.0 kV dans notre cas) et les grossissements utilisés étaient compris entre 90 et 2000.

Le contraste de l'image provient d'effets topographiques, chimiques et structuraux, régissant la rétrodiffusion et l'émission secondaire (ES). Le grossissement a été déterminé par le rapport entre la surface balayée sur l'échantillon et la dimension du document final sur l'écran d'observation.

**II.1.2.6. Analyse par Infra-Rouge :** La technique Infra-rouge (IR) vient compléter les analyses élémentaires et au MEB préalablement effectuées. Cette méthode d'analyse est non destructive pour les matériaux étudiés. Le principe de la méthode est le suivant: l'échantillon a été broyé et bien réduit en poudre (granulométrie  $\leq 100 \mu\text{m}$ ). Une quantité de 10 mg de chaque échantillon a été mélangée avec 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange a été bien tassé en poudre fine en utilisant un mortier. Une masse de 30 mg du mélange homogène a été prélevée, placée dans un moule et pressée à 700 bars (7 MPa) en utilisant une presse ENERPAC P-392. Les pastilles résultantes ont été analysées par un spectromètre PERKIN ELMER (figure II.7) de type dispersif (FT-IR Spectrometer, Spectrum 2000) dans le domaine spectral  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.7:** Photo du spectromètre Perkin Elmer (FT-IR Spectrometer, Spectrum 2000)

Les spectres ont été traités avec le logiciel Spectrum. Les analyses IR ont été réalisées au laboratoire LERMAB de l'Université de Lorraine Nancy.

**II.1.2.7. Point de charge zéro (pHzpc):** la charge de surface d'un sorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge zéro pHzpc (zero point charge). Il définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle. Le pHzpc caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au pHzpc, la charge de surface du matériau est globalement positive et à pH supérieur au pHzpc elle est

négative. Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de sorption.

Le point de charge zéro (pH<sub>zpc</sub>) de chaque matériau a été déterminé par la méthode électrochimique citée par S.Altener et al. [227]. On a placé 50 ml de solution de NaCl 0.01 M dans des erlenmeyers fermés et on a ajusté le pH de chacun (dans le domaine 2 à 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0.1 M. On a ajouté ensuite, à chaque erlenmeyer, 0.15 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les mélanges ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant 48 h, et enfin le pH final a été alors déterminé. Le pH<sub>zpc</sub> est le point où la courbe pH<sub>final</sub> vs pH<sub>initial</sub> intercepte la ligne pH<sub>final</sub> = pH<sub>initial</sub>.

Les mesures du pH ont été effectuées en utilisant un pH-mètre à microprocesseur 761 (Knick-Calimatic, Allemagne), erreur de précision : ± 1 % préalablement étalonné avec des solutions tampons: pH = 4, 7 et 10 (Fluka analytical)

## II.2. Colorants

Au cours de cette étude, on a utilisé trois colorants acides (le Bleu Bezanyl E-G, le Rouge Bezanyl E-3BS, le Bleu Nylosane) et un colorant basique en l'occurrence le bleu de méthylène pris comme modèle des colorants basiques.

Les colorants acides utilisés sont des colorants industriels de synthèse destinés à la teinture des textiles chimiques. Ils sont très utilisés pour la teinture des polyamides à l'entreprise de fabrication de textile (SOITEX) de Tlemcen. Ces colorants portent des dénominations commerciales codées et sont commercialisés par la firme BEZEMA (Suisse) à l'exception du Bleu Nylosane qui a été fourni par la firme SANDOZ (Suisse). Les formules chimiques de ces colorants n'étaient pas disponibles. L'ensemble des colorants testés ont été utilisés dans leur état brut commercial sans être traités préalablement.

Le bleu de méthylène de formule chimique: C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S.3H<sub>2</sub>O; (poids moléculaire: 319.86 g/mol, lot:52933/2) a été fourni par la société Janssen Chimica. Sa structure chimique est donnée sur la figure II.8.

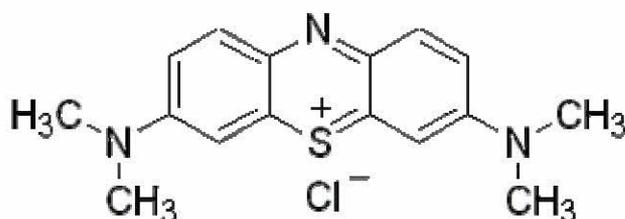


Figure II.8: Structure chimique du bleu de méthylène

### II.2.1. Préparation des solutions de colorants

Pour réaliser les différentes expériences de sorption, on a préparé des solutions mères de chaque colorant de concentration 1g/L à partir desquelles des solutions de différentes concentrations ont été préparées par dilution en utilisant une eau distillée.

### II.2.2. Détermination de $\lambda_{\max}$ des colorants

La mesure de  $\lambda_{\max}$  de chaque colorant a été obtenue, dans le domaine du visible (400 à 800 nm), avec des solutions diluées de concentrations variables (5 à 100 mg/l) en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (modèle Beckman 35) à double faisceau (figure II.9) pour le cas des colorants acides et à l'aide d'un spectrophotomètre à balayage (UV-2550, modèle Shimadzu) piloté par le logiciel UVProbe pour le cas du bleu de méthylène (Figure II.10).



Figure II.9: Spectrophotomètre UV modèle Beckman 35 (U.S.A)



Figure II.10: Spectrophotomètre UV modèle 2550 Shimadzu (Japan)

Le principe du dosage par le visible repose sur une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui – ci traverse une solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration en solution est celle de Beer –Lambert donnée par l'équation suivante:

$$\log \frac{I_0}{I} = l.c.\zeta \quad (\text{II.5})$$

$I_0$ : intensité du faisceau incident,

$I$ : intensité du faisceau émergent,

$C$ : concentration de la solution à analyser,

$l$ : épaisseur de la cuve ;

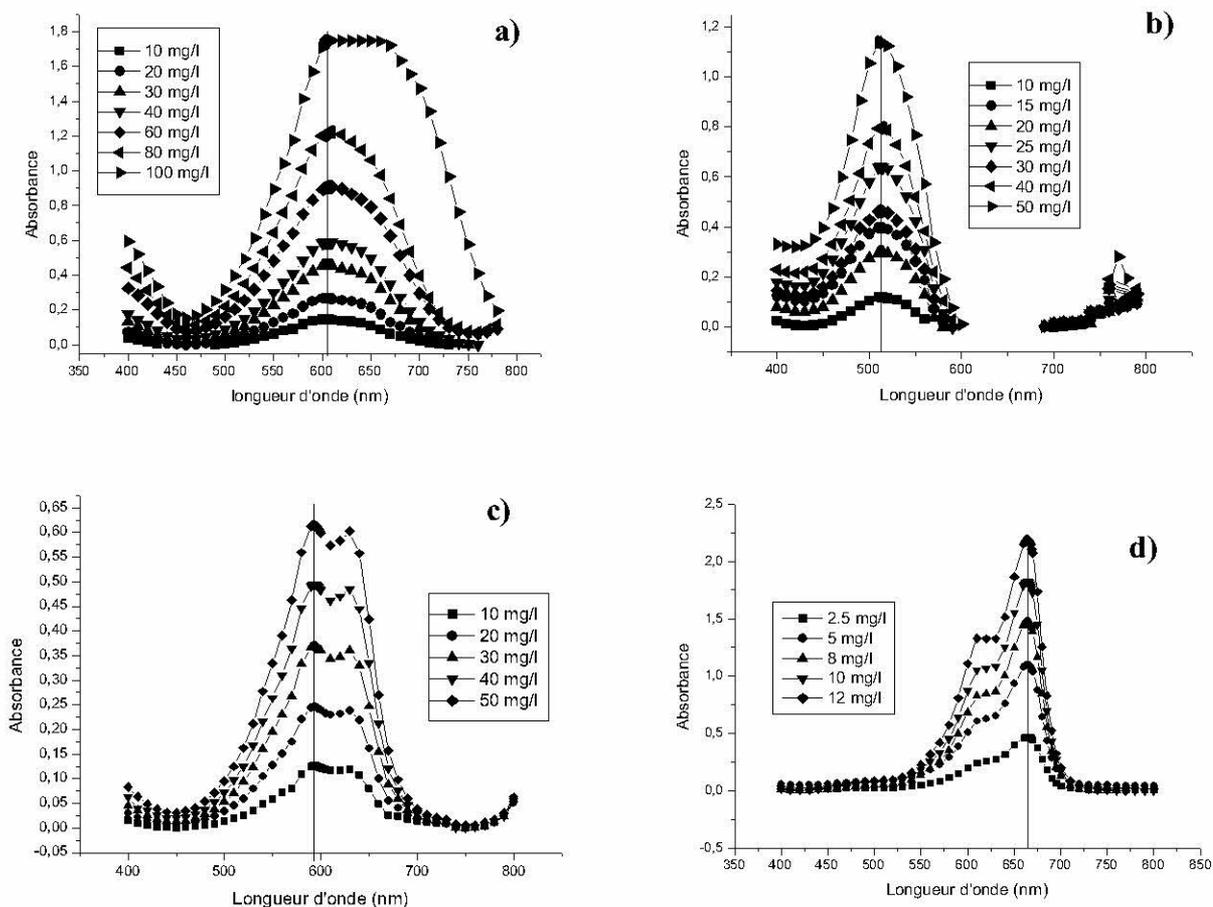
$\zeta$  : Coefficient d'adsorption moléculaire,

Sur la base des résultats de  $\lambda_{\text{max}}$  trouvés, une courbe d'étalonnage de chaque colorant (voir annexe 2) a été établie afin de déterminer le domaine de concentrations en colorant pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée.

Les valeurs de  $\lambda_{\text{max}}$  ainsi obtenues, pour les différents colorants étudiés, à partir des graphes Absorbance =  $f(\lambda)$  sont présentés dans la figure II.11 et le tableau II.1 suivant :

**Tableau II.1:** Valeurs de  $\lambda_{\text{max}}$  obtenues pour les différents colorants étudiés

Colorant		Longueur d'onde $\lambda_{\text{max}}$ (nm)
Colorants Acides	Rouge Bezanyl E-3BS	512
	Bleu Bezanyl E-G	606
	Bleu Nylosane	593
Colorant basique	Bleu de méthylène	664



**Figure II.11:** Courbes Absorbance =  $f(\lambda)$  pour différentes concentrations des colorants: **a)** Bleu Bezanyl, **b)** Rouge Bezanyl, **c)** Bleu Nylosane , **d)** Bleu de méthylène

### II.3. Ions métalliques lourds

Les ions métalliques étudiés dans ce travail sont : le cuivre et le zinc. Pour préparer des solutions en ions métalliques de concentration bien déterminée, on a utilisé les sels suivants: le sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Prolabo, Lot : 88 098, P.M : 249.68 g/mol) pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et le sulfate de zinc  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, Lot : 280424, P.M : 287.54 g/mol) pour l'ion  $\text{Zn}^{2+}$ .

Des solutions mères de 1g/L de chaque ion métallique ont été préparées en faisant dissoudre la quantité exacte de chaque sel dans de l'eau distillée (pH initial : 5.7 - 6.2). Des solutions de concentrations bien déterminées en métal ( $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ) ont été préparées par dilution à partir des solutions mères préparées. Les sels des métaux ont été utilisés dans leur état commercial sans purification préalable. Le dosage des ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ :  $\lambda_{\text{max}} = 324.8 \text{ nm}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ :  $\lambda_{\text{max}} = 213.9 \text{ nm}$ ) a été effectué, sous air/acétylène, à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SpectrAA 100, modèle: Varian) piloté au moyen du logiciel SpectrAA/100/200 (figure II.12).



**Figure II.12:** Photo du spectrophotomètre d'absorption atomique Varian AA-100

#### II.4. Cinétique de sorption

Pour déterminer les cinétiques de sorption des colorants ou des ions métalliques étudiés par les matériaux sorbants testés, on a mis en contact 1 L de solution contenant le colorant ou l'ion métallique à différentes concentrations initiales : 50, 100, 300 et 500 mg/L pour les colorants et 50, 100, 150 et 200 mg/L pour les ions métalliques avec 1 g de sorbant, dans un bécher. Le mélange ainsi obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique (modèle IKA Labortechnik) à une vitesse de 400 tr/min et à une température de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Une photo du dispositif expérimental utilisé est présentée sur la figure II.13.



**Figure II.13:** Photo du dispositif expérimental utilisé

Des prélèvements de solution à partir du surnageant ont été effectués à l'aide d'une pipette, à des temps bien déterminés, afin de suivre l'évolution de la concentration en colorant ou en métal, en fonction du temps. Les échantillons prélevés ont subi une dilution suivie d'une analyse, à la longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) déjà déterminée, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (modèle Beckman 35, USA) à double faisceau pour les colorants acides, un spectrophotomètre UV-visible UV-2550 (modèle Shimadzu) pour le bleu de méthylène et un spectrophotomètre d'absorption atomique SAA 100 (modèle Varian) pour les ions métalliques.

La quantité de colorant ou d'ion métallique fixée par gramme de sorbant a été obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m \quad (\text{II.6})$$

avec :  $q_t$  : quantité de colorant/ion métallique fixée par gr de sorbant au temps  $t$ ,

$C_0$  : concentration initiale en colorant (mg/l),

$C_t$  : concentration en colorant/ion métallique au temps  $t$  (mg/l),

$V$  : volume de la solution utilisé

$m$  : masse de sorbant utilisé (g)

L'évolution du pH des solutions au cours du phénomène de sorption a été également suivie en continu au moyen d'un pH-mètre à microprocesseur 761 Calimatic (modèle Knick, précision :  $\pm 1$  %) pour le cas du bleu de méthylène et des ions métalliques, et, un pH-mètre (modèle HANNA 209, précision :  $\pm 0.02$ ) pour le cas des colorants acides. L'évolution de la conductivité des solutions a été également suivie lors des études cinétiques de sorption des ions métalliques au moyen d'un conductimètre CDM210 (modèle TACUSSEL Radiometer Analytical)

Des tests à blanc en présence de chaque matériau sorbant seul ( $m = 1$  g) dans 1 L d'eau distillée ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'en absence de colorants ou ions métalliques dans le but de comprendre les changements observés dans les valeurs du pH initial des solutions au cours des cinétiques de sorption. Des expériences préliminaires avaient montré que les pertes dues à la sorption des colorants ou des ions métalliques, par les parois des récipients utilisés, étaient négligeables.

Les expériences de cinétique de sorption (seulement pour  $C_0 = 100$  mg/l) ont été effectuées en double et les résultats ont montré une bonne reproductibilité (l'erreur  $< 5$  %).

## II.5. Équilibre de sorption

L'étude des équilibres de sorption a été faite de la même façon que l'étude cinétique mais en utilisant diverses concentrations initiales dans la gamme 50 à 1000 mg/l pour les colorants et 50 à 500 mg/l pour les ions métalliques lourds.

Pour chaque colorant ou ion métallique lourds, on a mis ces solutions dans une série d'ermenmeyers en contact avec chacun des matériaux sorbants testés dans un rapport masse/volume = 1 g/l. Après avoir mesuré leurs pH initiaux, les mélanges (sorbant-sorbat) ont été maintenus sous agitation à 400 tr/min et à une température constante de  $25 \pm 1$  °C. A l'équilibre, on a mesuré le pH des solutions et les concentrations résiduelles en colorant ou en ion métallique lourd. Les temps nécessaires à l'équilibre, pour chaque colorant ou ion métallique, ont été déterminés précédemment dans les études cinétiques, cependant, pour éviter un pseudo-équilibre de sorption, on a choisi un temps de contact de 8 h (pour les colorants acides et ions métalliques) et de 24 h pour le bleu de méthylène. La quantité de colorant fixée à l'équilibre  $q_e$  (mg sorbat/g de sorbant) a été déterminée par différence entre les concentrations initiale et d'équilibre. Les expériences ont été effectuées en double.

## II.6. Cinétique de désorption

La régénération des matériaux sorbants est d'un grand intérêt économique. Elle permet d'utiliser le matériau plusieurs fois dans le processus de la dépollution et d'éviter son rejet dans l'environnement. Dans ce contexte, on a effectué des essais de désorption du bleu de méthylène à partir du matériau : la peau d'orange chargée dans de l'eau distillée à différentes valeurs du pH initial de la solution. L'ajustement du pH a été fait en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique HCl (0.1 N), et d'hydroxyde de sodium NaOH (0.1 N).

## **Chapitre III**

### ***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

### III.1. Caractérisation des matériaux sorbants

#### III.1.1. Analyse élémentaire et biochimique

Les résultats obtenus des analyses respectivement élémentaire et biochimique sont indiqués sur le tableau III.1 suivant :

**Tableau III.1:** Analyse élémentaire et biochimique des matériaux sorbants: peau d'orange et peau d'amande (dure)

Matériau sorbant	%C	%H	%N	%O	% Extraits	% Lignine	% Hollocellulose
Peau d'orange	39.77	5.95	0.84	46.90	15.02	32.00	50.00
Peau d'amande	45.50	5.85	0.81	45.69	5.30	40.00	51.00

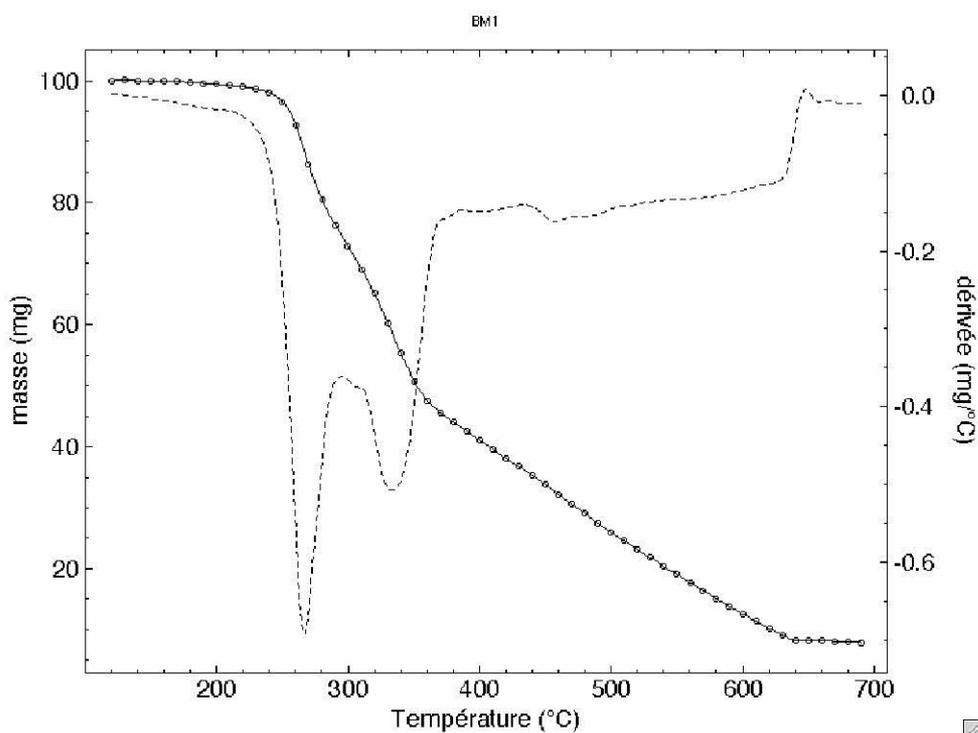
En examinant les résultats de l'analyse élémentaire, on remarque que les valeurs obtenues pour la peau d'orange sont tout à fait en bon accord avec celles obtenues par Lü et al. [228] à l'exception de l'azote (0.84% ici et 3.64% ailleurs). Quelques contradictions sont observées avec les résultats de Zapata et al. [229] qui ont trouvé des proportions inverses de C et O comparées aux nôtres. Néanmoins, de telles différences pourraient être expliquées par la variabilité du sorbant utilisé. Pour la peau d'amande, les résultats obtenus sont semblables à ceux de la peau d'orange avec une légère hausse pour le contenu en carbone chez la peau d'amande.

En ce qui concerne l'analyse biochimique, nous pouvons constater que les deux substrats contiennent des proportions semblables de cellulose et d'hémicellulose (hollocellulose). En revanche, la peau d'amande semble être plus riche en lignines comparativement à la peau d'orange. En effet, quand le substrat est plus riche en lignines, son contenu en carbone est plus élevé. En plus, le taux en extraits totaux est 3 fois plus élevé chez la peau d'orange que la peau d'amande. Les extraits sont généralement des substances phénoliques qui ont la possibilité de réagir avec les colorants cationiques ce qui nous laisse s'attendre à des capacités de sorption du bleu de méthylène plus élevées avec la peau d'orange. Cependant, le choix d'un de ces substrats paraît intéressant dû au fait qu'ils contiennent la même proportion de l'hollocellulose alors que les taux de lignines et d'extraits sont assez différents.

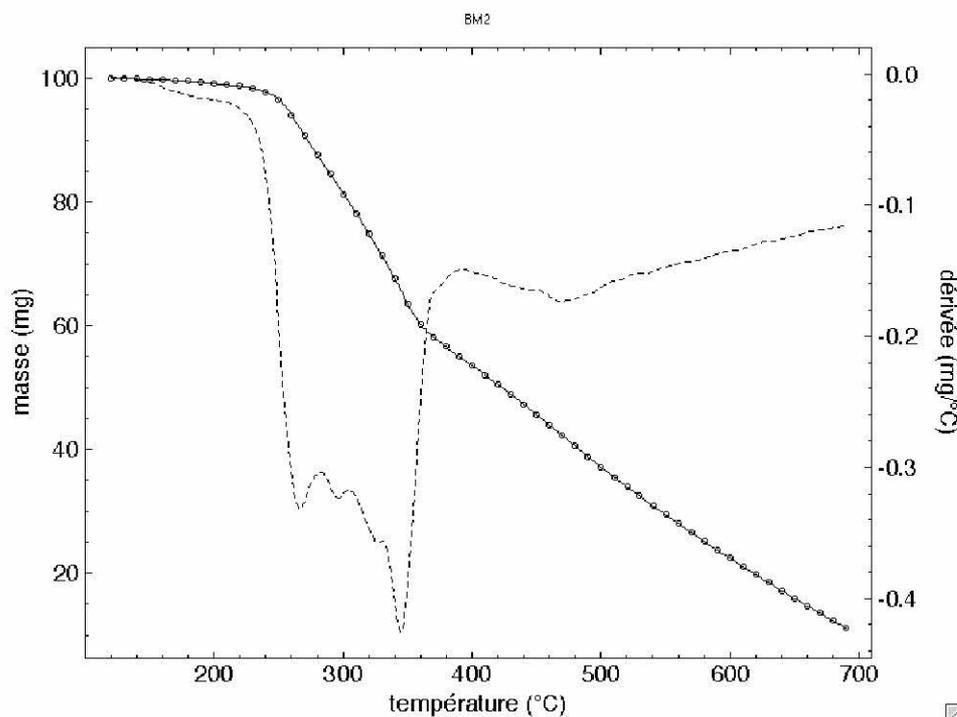
### III.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les fibres naturelles sont un mélange complexe de matières organiques et par conséquent le traitement thermique produit une variété de changements physiques et chimiques. La stabilité thermique des fibres peut être étudiée en utilisant l'analyse thermogravimétrique (TAG).

Les figures III.1 et III.2 présentent les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la dérivée thermogravimétrique (DTG) de la peau d'orange et de la peau d'amande respectivement. Les échantillons ont été chauffés sous air coulant jusqu'à une température de 700 °C.



**Figure III.1:** Courbes ATG et courbe DTG pour la peau d'orange (BM1):  
masse de l'échantillon: 80 mg, vitesse de montée en température: 10°C.min<sup>-1</sup>,  
débit d'oxygène: 47 mL.min<sup>-1</sup>



**Figure III.2:** Courbes ATG et DTG pour la peau d'amande dure (BM2):  
 masse de l'échantillon: 80 mg, vitesse de montée en température:  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 débit d'oxygène:  $47\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### ***\*Pour la peau d'orange :***

A partir de la fig III.1, quatre pas de perte du poids du sorbant peuvent être identifiés sur les courbes d'ATG/DTG, et leur interprétation peut être faite d'après les travaux antérieurs [230, 231]. Le premier pas qui est observé entre 100 et 210 °C et paraît comme un épaulement avec un taux de perte en poids maximum à 200°C peut être attribué à la présence de traces d'humidité. Un deuxième pas qui se produit entre 240 et 300 °C, avec un taux de perte en poids maximum à 265 °C, est attribué à la dégradation des hémicelluloses.

Le troisième pas identifié dans la gamme de température 300 à 380 °C, avec un taux de perte en poids maximal à 340 °C, correspond à la dégradation thermique de la cellulose. Un quatrième pas du à la dégradation des lignines, paraît entre 380 et 480 °C avec un taux de perte en poids maximal à 406 °C. Nos résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus par Suárez-García et al. [232] sur la pulpe de la pomme et Chen et al. [233] sur la tourbe des forêts Chinoises.

#### ***\*Pour la peau d'amande :***

Concernant la peau d'amande (voir figure III.2), le premier pas entre 100 et 210 °C peut être attribué à la présence des traces d'humidité. Dans le deuxième pas, un taux maximal

de perte en poids est observé autour de 260 °C, ceci peut être attribué à la dégradation des hemicelluloses.

Nous avons identifié un troisième pas avec un taux de perte en poids maximal à une température de 340 °C qui correspond à la dégradation thermique de la cellulose. Entre les deux sommets de températures (260 et 340°C), la perte en poids du matériau peut être assignée à la dégradation des lignines qui se produit généralement dans la gamme de température allant de 160 à 850°C pour la biomasse [232].

Jusqu'à approximativement 300°C, les courbes de DTG sous air et azote de plusieurs matériaux lignocellulosiques sont semblables et montrent que dans cette gamme de température, la matière ne subit pas d'oxydation considérable [234], mais seulement des réactions typiques de pyrolyse qui mènent à la formation de matières volatiles [235]. La perte de masse entre 260 et 340°C peut être attribuée à la pyrolyse des lignines. Les différences observées entre les spectres des deux matériaux sont en rapport direct avec les quantités de lignines renfermées: respectivement 32 % pour la peau d'orange et 40 % pour la peau d'amande (dure).

**Par ailleurs, les résultats des pertes de masse des échantillons obtenus par l'appareil lors des essais de l'ATG sont regroupés dans le tableau III.2 ci-après :**

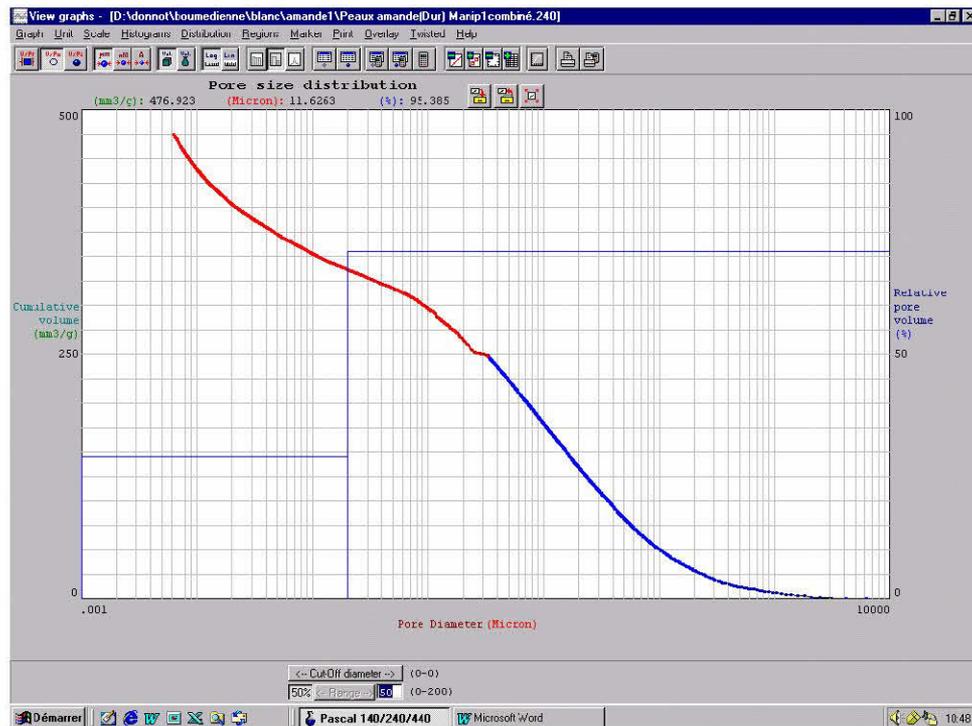
**Tableau III.2:** Résultats des taux d'humidité et de cendres des matériaux sorbants testés

<b>Matériau sorbant</b>	<b>m<sub>i</sub> (mg)</b>	<b>m<sub>s</sub> (mg)</b>	<b>m<sub>f</sub> (mg)</b>	<b>Taux d'humidité (%)</b>	<b>Taux de cendres (%)</b>
Peau d'orange	79,3	72.236	3,485	8,90	4,82
Peau d'amande dure	79,6	74,093	3,991	6,91	5,38

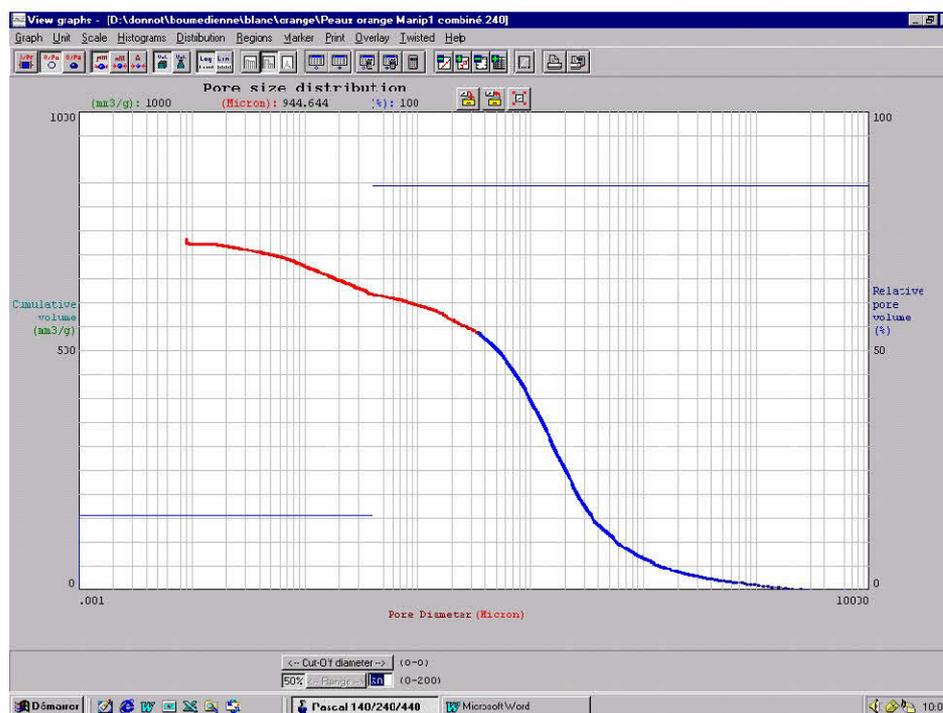
L'examen de ces résultats montre que les deux matériaux présentent approximativement le même taux de cendres dûes aux matières inorganiques contenues dans la matrice des échantillons. Les taux d'humidité pour les deux sorbants restent faibles et n'excèdent pas les 10 %.

### III.1.3. Porosité

Les résultats obtenus de la mesure de porosité pour les matériaux testés, sont indiqués sur les figures III.3, III.4 et le tableau III.3 ci-après :



**Figure III.3:** Analyse de la peau d'amande dure par porosimétrie à mercure (Manip 1 Combiné du Pascal 140 et 240)



**Figure III.4:** Analyse de la peau d'orange par porosimétrie à mercure (Manip 1 Combiné du Pascal 140 et 240)

**Tableau III.3:** Résultats de caractérisation des matériaux testés par porosimétrie

Matériau sorbant	Peau d'amande	Peau d'orange
Volume cumulatif total (mm <sup>3</sup> /g)	474,5534	732,4224
Surface spécifique totale (m <sup>2</sup> /g)	35,233	10,528
Diamètre moyen des pores moyens (μ)	3,96	11,64
Porosité totale (%)	29,7	57,4

En examinant les courbes de porosité obtenues (Fig. III.3 et III.4), on remarque que ces dernières se caractérisent par des formes régulières allant du diamètre du pore le plus grand vers le diamètre le plus petit et ceci pour les deux matériaux étudiés. Parallèlement, on remarque sur les courbes la présence de deux familles de pores :

- Les macropores allant du diamètre 3000 μm jusqu'aux diamètres: 0.2 et 0.4 μm respectivement pour les matériaux : peau amande (dure) et peau d'orange et
- Les mésopores au dessous de ces diamètres.

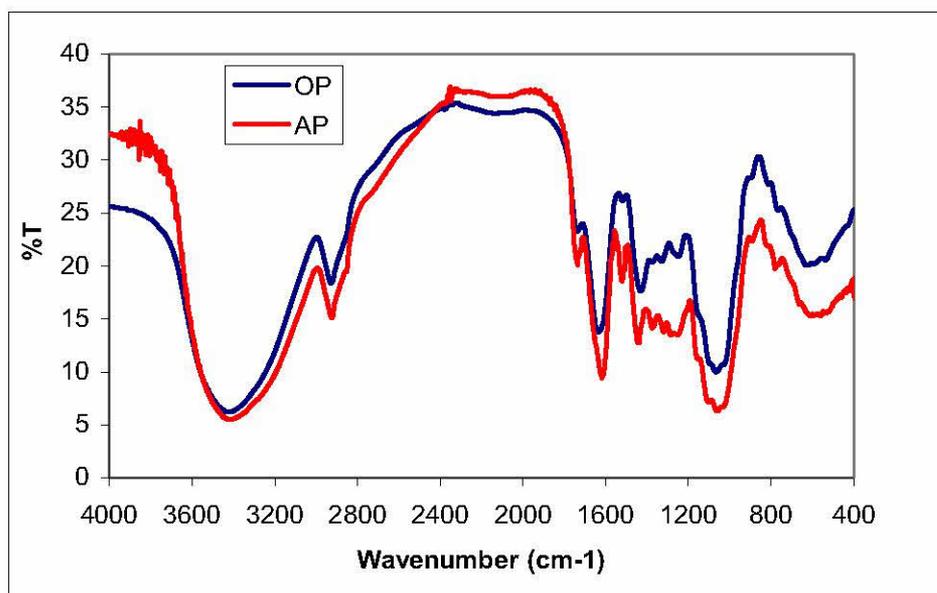
A partir du tableau III.3, des différences claires peuvent être observées concernant la distribution des diamètres des particules et la porosité des matériaux utilisés. La porosité totale de la peau d'orange est de l'ordre de deux fois celle de la peau d'amande (57.4 contre 29.7 %). La peau d'orange est macroporeuse avec des pores beaucoup plus larges ( $\Phi > 500$

°A) d'où une surface spécifique inférieure à celle de la peau d'amande qui est mésoporeuse avec des pores de diamètre ( $20 \text{ \AA} < \Phi < 500 \text{ \AA}$ ) d'après la classification de l'IUPAC.

Du fait que, plus la surface spécifique est grande plus les sites de sorption en place sont nombreux, on devait s'attendre à une sorption de colorant par la peau d'orange moins importante que par la peau d'amande. Néanmoins, d'autres paramètres doivent être pris en considération comme les taux des extraits et de lignines discutés précédemment.

### III.1.4. Analyse par Infra-Rouge:

La figure III.5 et le tableau III.4 présentent les résultats des spectres FTIR des deux matériaux étudiés: la peau d'orange (OP) et la peau d'amande (AP) dans le domaine spectral 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.5:** Spectres IR des matériaux sorbants étudiés: la peau d'orange (OP) et la peau d'amande (AP)

**Tableau III.4:** Résultats des spectres Infra-rouge dans la bande 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  des matériaux sorbants testés

Groupes Fonctionnels	Peau d'orange	Peau d'amande dure
O-H elongation	3421.23	3413.86
CH <sub>2</sub> vibration	2927.93	2925.25
C=O elongation	1635.54	1618.51
C-H	1430.51	1440.09
C-O-C, C-O-P vibration	1065.76	1060.34

Les spectres présentent des bandes caractéristiques correspondant à la présence de cellulose et de lignines et sont en bon accord avec la littérature [229], [236]. La bande la plus intense, autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  est dûe à la grande quantité des groupements OH des carbohydrates et des lignines.

La bande intense autour de  $1065\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison C-O-H ou C-O-R (alcools ou esters) alors que la bande autour de  $2925\text{-}2927\text{ cm}^{-1}$  peut être assignée au groupement C-H qui allonge la vibration pour atteindre des vibrations autour de  $1430\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$  des chaînes aliphatiques ( $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ) où les matières ligno-cellulosiques sont basées.

Finalement, la bande à  $1618\text{ cm}^{-1}$  chez la peau d'amande (AP) peut être attribuée aux composés aromatiques aliphatiques et/ou non saturés, alors que la bande à  $1635\text{ cm}^{-1}$  dans la peau d'orange (OP) peut être attribuée au groupement C=O.

### III.1.5. pH de charge nulle (pHzpc)

La valeur du pH qui peut affecter la charge de la surface d'un solide en absence d'une sorption spécifique, est appelée pH du point de charge zéro (pHzpc). C'est un paramètre qui nous renseigne sur la charge de la surface du solide (positive ou négative). Les résultats de la valeur du pHzpc, pour les tous les matériaux sorbants étudiés sont reportés sur le tableau III.5 suivant :

**Tableau III.5:** Résultats des expériences nécessaires à la détermination de la valeur de pHzpc pour les cinq matériaux sorbants étudiés

Sorbant							
Peau d'amande dure	pH initial	2	4	6	8.12	10.10	11.97
	pH final	3.51	4.64	4.86	4.91	5.95	11.15
Peau d'orange	pH initial	2	4.40	6.19	8.31	10.20	12
	pH final	2.07	4.07	4.12	4.28	5.51	11.76
Peau d'amande tendre	pH initial	2.01	4.31	6.01	8.10	10.26	12.00
	pH final	2.03	4.70	5.09	5.16	6.09	11.07
Ecorces d'eucalyptus	pH initial	2.16	4.30	6.00	8.09	10.05	12.00
	pH final	2.17	4.75	5.28	6.93	9.18	11.46
Feuilles de tournesol	pH initial	2,02	4,35	6,25	8	10,01	12
	pH final	3,08	6,79	8,32	8,35	8,45	11,58

Pour la détermination du pH de point de charge nulle (pHzpc), les valeurs du pH final (pHf) ont été tracées en fonction des valeurs du pH initial (pHi) pour chaque matériau. Les résultats sont représentés graphiquement sur les figures III.6, III.7, III.8, III.9 et III.10.

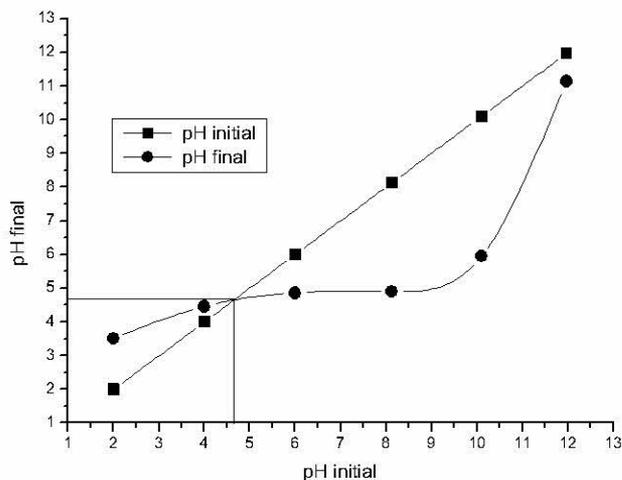


Figure III.6: Courbe de détermination du pHzpc pour la peau d'amande dure

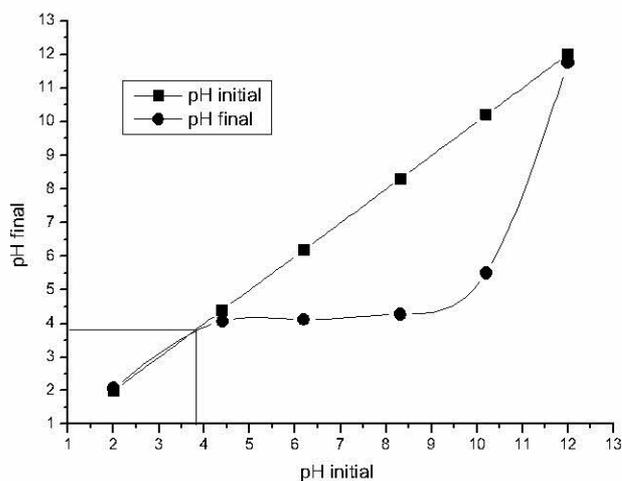


Figure III.7: Courbe de détermination du pHzpc pour la peau d'orange

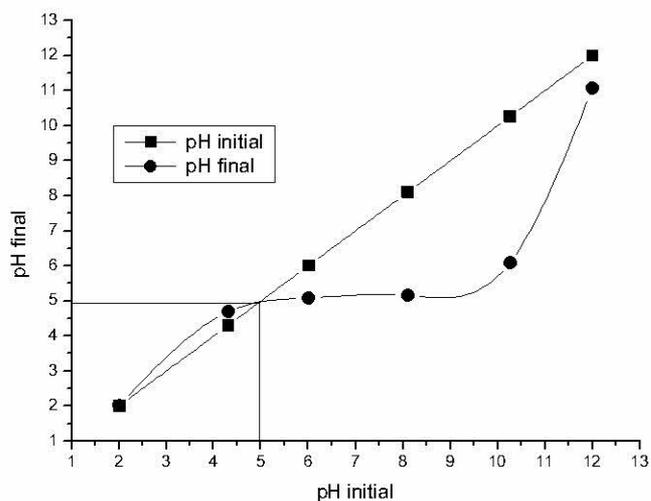
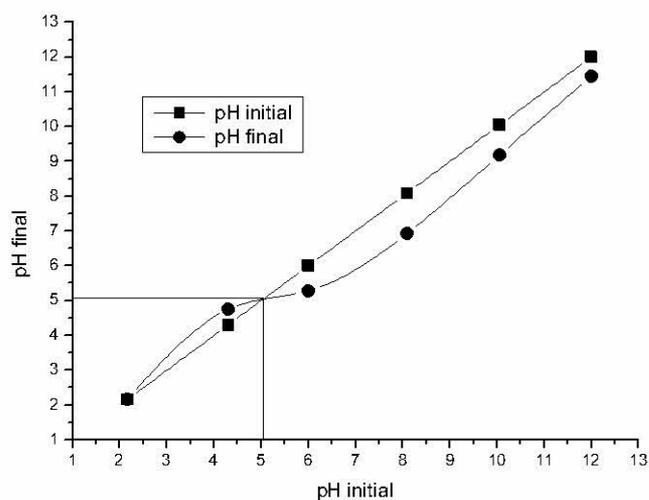
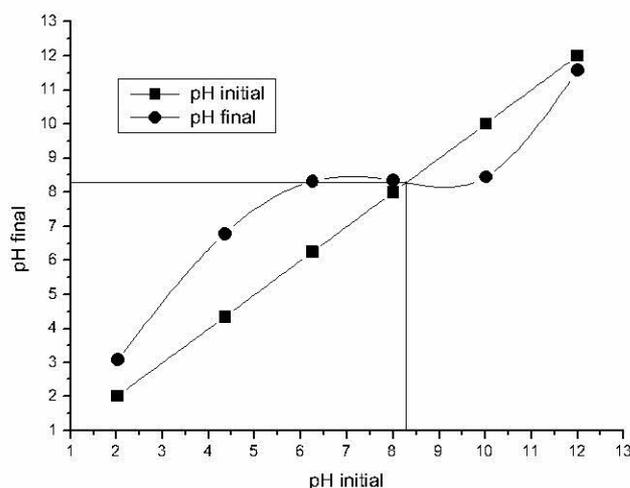


Figure III.8: Courbe de détermination du pHzpc pour la peau d'amande tendre



**Figure III.9:** Courbe de détermination du pHZpc pour les écorces d'eucalyptus



**Figure III.10:** Courbe de détermination du pHZpc pour les feuilles de tournesol

Les valeurs du pHZpc ont été déduites à partir des graphes où le pH initial est égal au pH final (intersection des courbes). Les résultats trouvés sont présentés dans le tableau III.6 ci-après :

**Tableau III.6:** Valeurs du pHZpc des matériaux sorbants testés

Matériau sorbant	pH de charge nulle (pHZpc)
Peau d'orange	3.80
Peau d'amande dure	4.65
Peau d'amande tendre	4.97
Ecorces d'eucalyptus	5.04
Feuilles de tournesol	8.28

A partir des résultats du tableau III.6, on constate, qu'à l'exception des feuilles de tournesol dont le  $pH_{zpc}$  est supérieur à 7, les matériaux sorbants étudiés présentent des surfaces chargées négativement ( $pH_{zpc} < 7$ ).

Il existe une relation entre la valeur du  $pH_{zpc}$  et la capacité de sorption d'un matériau sorbant. La fixation des cations est favorable à un pH supérieur au  $pH_{zpc}$  alors que la fixation des anions est favorisée à un pH inférieur au  $pH_{zpc}$  du sorbant [237].

Pour la peau d'orange, les peaux d'amande (dure et tendre) et les écorces d'eucalyptus, on constate qu'après addition de  $NaNO_3$  sur les matériaux en solution, les valeurs des pH finaux sont devenues inférieures aux pH initiaux et supérieures aux valeurs de  $pH_{zpc}$ : 3.80, 4.65, 4,97 et 5,04 respectivement pour la peau d'orange, la peau d'amande (dure), la peau d'amande (tendre) et les écorces d'eucalyptus. A titre d'exemple, la surface de la peau d'orange devient chargée négativement pour un pH final de solution qui s'étend de 3.80 à 11.76 et acquiert une charge positive à une valeur de pH inférieure au  $pH_{zpc}$  (3.80). La surface de la peau d'amande devient chargée négativement pour un pH final de solution qui s'étend de 4.65 à 11.15 et acquiert une charge positive à une valeur de pH inférieure au  $pH_{zpc}$  (4.65). La détermination du point de charge nulle a été utilisée pour étudier l'influence de la charge sur la sorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur le kaolin [238] et la sorption de composés aromatiques simples sur le charbon activé [239].

## **III.2. Etude de la sorption des colorants**

### **III.2.1. Sorption des colorants acides**

L'étude de la sorption des colorants acides, par les différents matériaux déchets: la peau d'orange, les peaux d'amande (dure et tendre), les écorces d'eucalyptus et les feuilles de tournesol, a été effectuée sur trois colorants acides en l'occurrence: le bleu bezanyl E-G, le rouge bezanyl E-3BS et le bleu nylosane, à partir de solutions aqueuses synthétiques en mode batch.

#### **III.2.1.1. Cinétique de sorption**

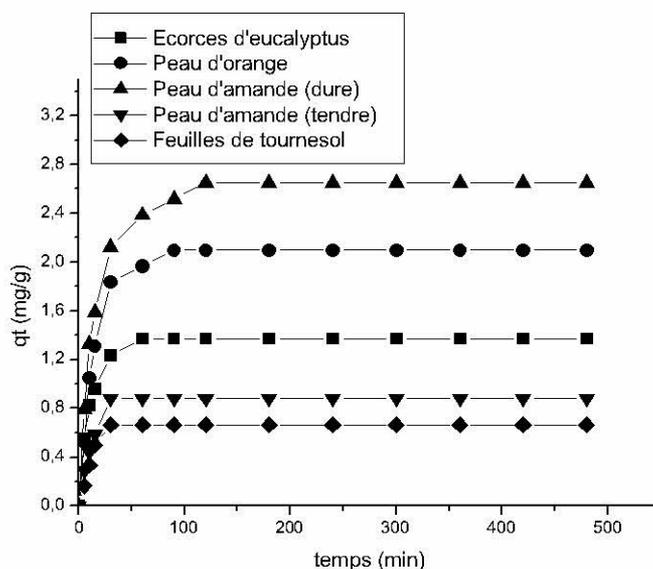
Avant d'aborder les études d'équilibre de sorption de colorants par les différents matériaux testés pour déterminer leurs capacités maximales de sorption en colorant, on a effectué en premier lieu une étude sur les cinétiques de sorption de colorants par les différents matériaux en vue d'évaluer leurs potentiels, comme matériaux sorbants, pour l'élimination de colorant à partir de solutions aqueuses synthétiques et de déterminer ainsi le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre pour chaque matériau testé. Différents paramètres concernant le matériau, le colorant et le milieu aqueux peuvent influencer sur les cinétiques de sorption du colorant. Dans ce contexte, l'effet de deux paramètres: le temps de contact et la concentration initiale en colorant ont été étudiés.

##### **III.2.1.1.1. Effet du temps de contact**

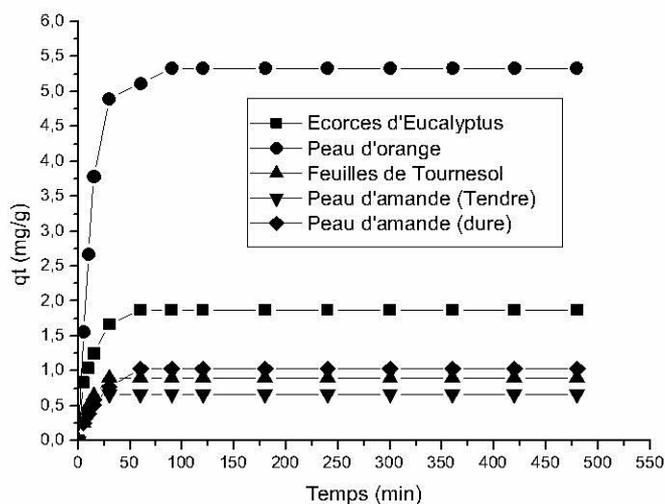
Pour l'ensemble des matériaux étudiés, les expériences ont été faites avec des solutions synthétiques de concentration initiale en colorant de 100 mg/l. Au cours des essais on a maintenu également constant les paramètres suivants :

- température de solution ( $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ),
- vitesse d'agitation ( $N = 400 \text{ tr/min}$ ),
- pH naturel de solution,
- rapport masse du sorbant/ volume solution ( $m/v = 1 \text{ g/l}$ ),
- granulométrie du sorbant ( $d_p: 1.25 - 2 \text{ mm}$ ).

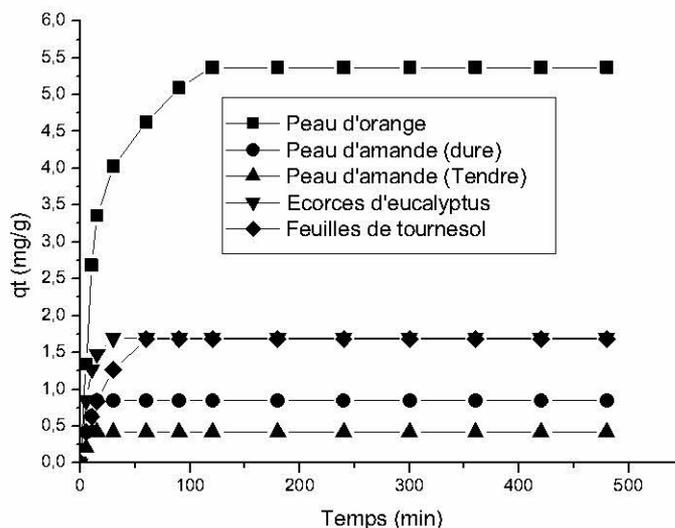
Les résultats obtenus pour ce cas d'expériences sont présentés sur les figures III.11, III.12 et III.13 suivantes:



**Figure III.11:** Cinétique de sorption du bleu bézanyl à partir de solutions aqueuses par chacun des matériaux déchets testés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $dp: 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min, pH naturel de solution)



**Figure III.12:** Cinétique de sorption du colorant rouge bezanyl à partir de solutions aqueuses par les différents matériaux sorbants testés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $dp: 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min, pH naturel de solution)



**Figure III.13:** Cinétique de sorption du colorant bleu nylosane à partir de solutions aqueuses par chacun des matériaux sorbants testés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L,  $dp: 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min, pH naturel de solution,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Selon les figures III.11, III.12 et III.13, on remarque que les cinétiques de sorption des colorant par chacun des matériaux sorbants testés présentent une même allure caractérisée par une forte augmentation de la quantité de colorant fixée durant les premières minutes de contact solution-matériau qui s'atténue pour atteindre finalement un état d'équilibre.

\* **Cas du bleu bezanyl :** Le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre est: 30 min pour la peau d'amande (tendre) et feuilles de tournesol, 60 min pour les écorces d'eucalyptus, 90 min pour la peau d'orange et 120 min pour la peau d'amande (dure). Les quantités de colorant sorbées à l'équilibre sont environ: 0.67, 0.88, 1.37, 2.10 et 2.65 mg/g, respectivement, pour les feuilles de tournesol, peau d'amande (tendre), écorces d'eucalyptus, peau d'orange et peau d'amande (dure) (Fig. III.11).

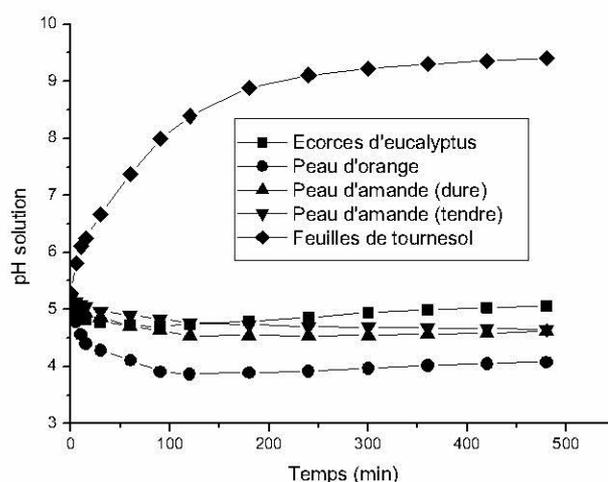
\* **Cas du rouge bezanyl :** Le temps nécessaire à l'équilibre est: 30 min pour les feuilles de tournesol et la peau d'amande (tendre), 60 min pour les écorces d'eucalyptus et la peau d'amande (dure) et 90 min pour la peau d'orange. Les quantités en colorant sorbées à l'équilibre sont de l'ordre de: 0.67, 0.90, 1.03, 1.87 et 5.33 mg/g respectivement pour la peau d'amande (tendre), feuilles de tournesol, peau d'amande (dure), écorces d'eucalyptus et peau d'orange (Fig III.12).

\* **Cas du bleu nylosane** : Le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre dépend du matériau sorbant étudié: 2 h pour la peau d'orange, 15 min pour la peau d'amande (dure), 10 min pour la peau d'amande (tendre), 30 min pour les écorces d'eucalyptus et 1 h pour les feuilles de tournesol. Les quantités en colorant sorbées à l'équilibre sont de l'ordre de: 0.42, 0.85, 1.68, 1.69 et 5.37 mg/g respectivement pour la peau d'amande (tendre), peau d'amande (dure), feuilles de tournesol, écorces d'eucalyptus et peau d'orange (figure III.13).

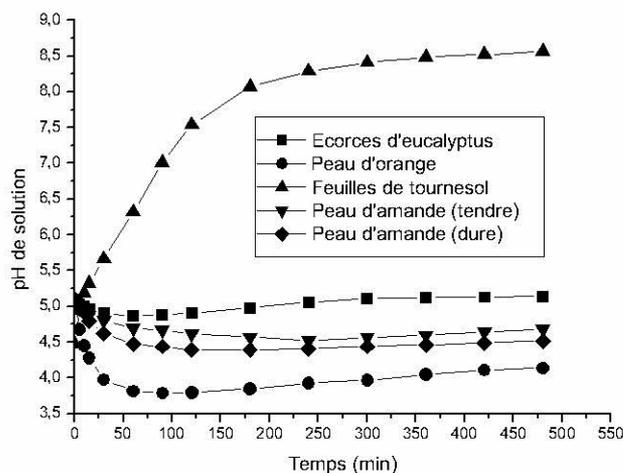
D'autre part, il est important de signaler que pour les trois colorants étudiés, une augmentation dans le temps de contact jusqu'à 8 h n'a pas montré d'effets significatifs sur la quantité de colorants sorbée par les différents matériaux sorbants testés.

#### Variation du pH de solutions au cours la sorption des colorants par les divers matériaux testés:

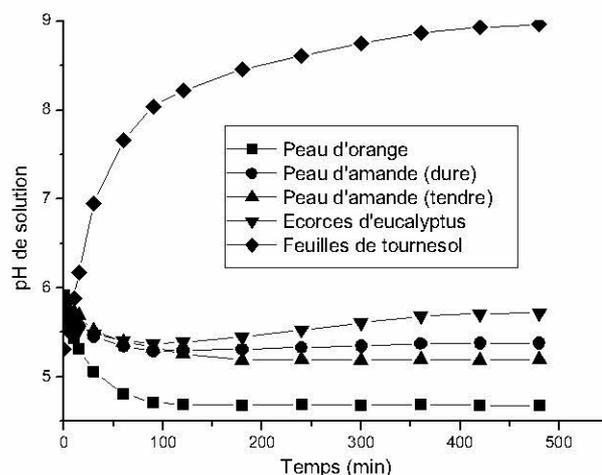
Les figures III.14, III.15 et III.16 donnent les variations du pH de solutions au cours de la sorption des colorants par les différents matériaux testés.



**Figure III.14:** Variation du pH de la solution au cours de la sorption du bleu bezanyl par chacun des matériaux déchets testés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p: 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )



**Figure III.15:** Variation du pH de la solution au cours de la sorption du rouge bezanyl par les différents matériaux sorbants étudiés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p: 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

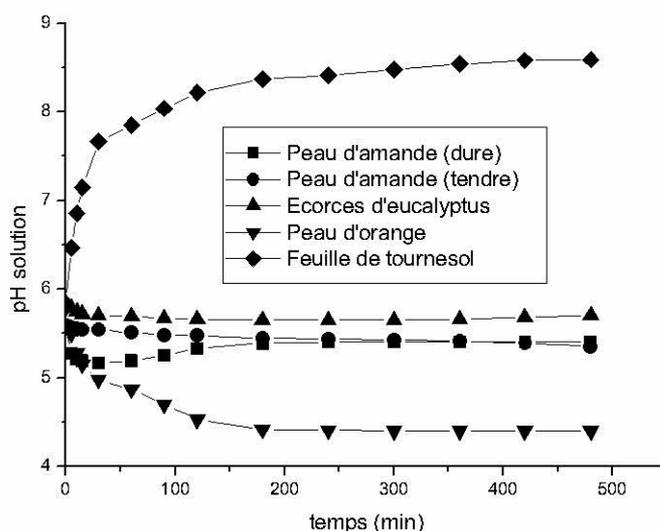


**Figure III.16:** Variation du pH de la solution au cours de la sorption du bleu nylosane par les différents matériaux sorbants étudiés ( $C_0 = 100$  mg/L,  $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p: 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Les résultats indiqués sur les fig III.14, III.15 et III.16 montrent qu'à l'exception des feuilles de tournesol où le pH initial de la solution a augmenté (entre l'état initial et celui d'équilibre), on a constaté durant le phénomène de sorption des colorants par les matériaux déchets sorbants testés, une diminution dans la valeur du pH initial de la solution pour atteindre en fin un état d'équilibre. Pour le cas du bleu bezanyl, la diminution dans la valeur du pH initial de la solution ( $\Delta\text{pH} = \text{pH init} - \text{pH}_{\text{éq}}$ ) était comprise entre 0.35 à 1.25 unités pour les (04) matériaux testés (peaux d'amande (dure et tendre), peau d'orange et écorces d'eucalyptus). En revanche, pour le cas des feuilles de tournesol, le pH initial de la solution a augmenté de + 4.11 entre l'état initial et celui d'équilibre.

Des remarques pareilles ont été relevées lors des essais de sorption du rouge bezanyl et du bleu nylosane où la diminution dans la valeur du pH initial de la solution était variable de 0.2 à 1.29 unités (cas du rouge bezanyl) et de 0.1 à 1.16 unités (cas du bleu nylosane) avec les (04) matériaux sorbants testés cités précédemment. En revanche, pour les feuilles de tournesol, le pH initial de la solution a augmenté de 1.05 unités (cas du rouge bezanyl) et de 3.65 unités (cas du bleu nylosane) entre l'état initial et celui d'équilibre.

Des courbes de même tendance et des remarques pareilles ont été observées lors du contact des matériaux sorbants seuls avec de l'eau distillée (Fig. III.17) où on a constaté, à l'exception du pH initial des feuilles de tournesol qui augmente de 5.84 à 8.48 (soit + 2.64 unités) puis devient constant après 5 h de contact, une diminution dans la valeur du pH initial des solutions de 0.19, 0.14, 0.10 et 0.37 respectivement pour la peau d'amande dure, la peau d'amande tendre, les écorces d'eucalyptus et la peau d'orange.



**Figure III.17:** Variation du pH d'une eau distillée en contact avec les matériaux sorbants testés

Ce phénomène de variations dans la valeur du pH de la solution est probablement dû à une libération des ions  $H_3O^+$  en solution ou une fixation d'ions  $OH^-$  par la cellulose contenue dans la structure des matériaux.

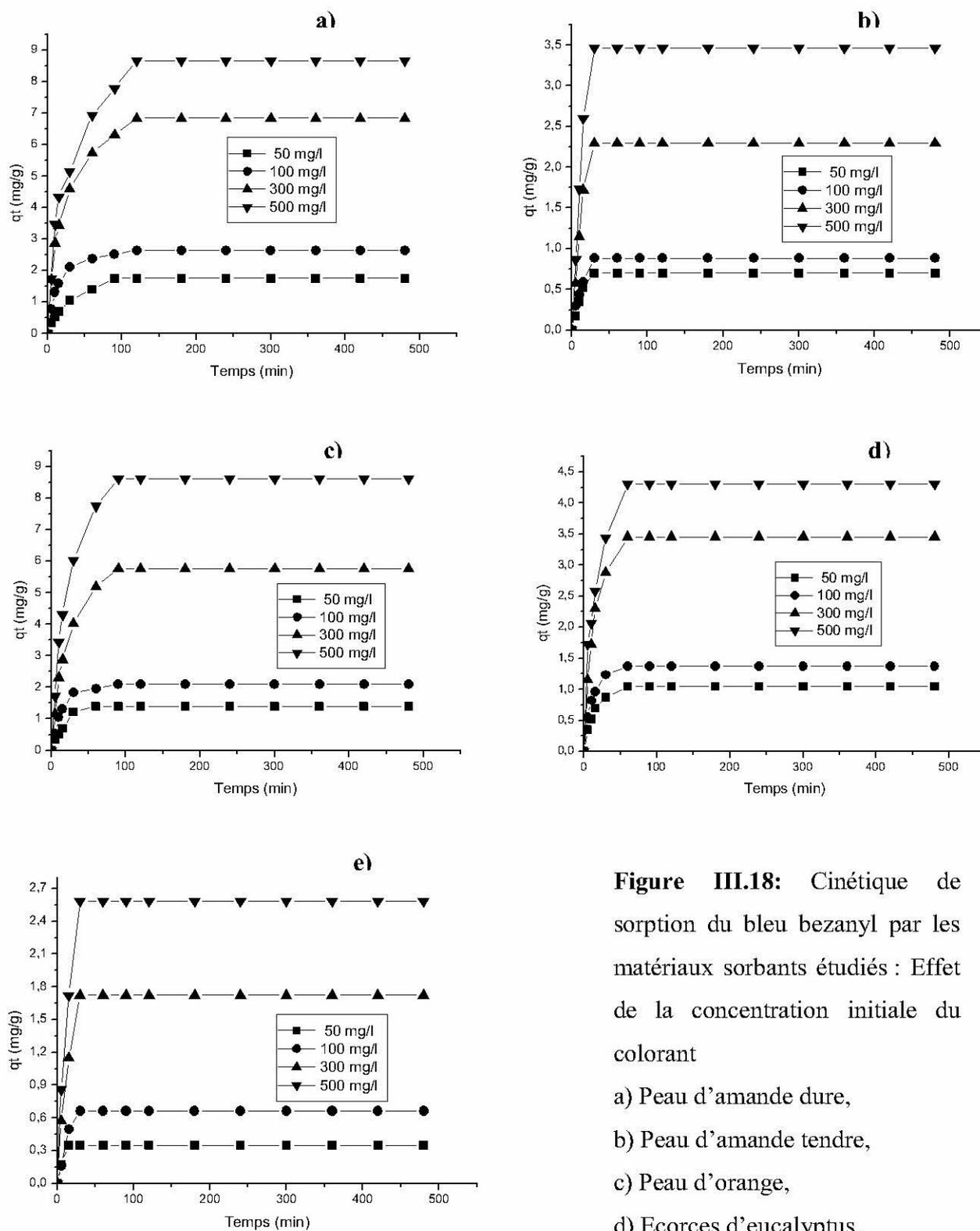
**III.2.1.1.2. Effet de la concentration initiale en colorant**

L'étude de l'effet de la concentration initiale en colorant sur la cinétique de sorption des colorants par chacun des matériaux déchets testés, a été effectuée sur les concentrations initiales variables suivantes: 50, 100, 300 et 500 mg/l. Les autres paramètres ont été maintenus constants:

- masse du sorbant : 1 g/l, - température :  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  et
- vitesse d'agitation :  $W = 400$  tr/min.

Les expériences de cinétique de sorption ont été faites avec des solutions à pH naturel.

Les résultats obtenus concernant l'effet de la concentration initiale en colorant sont indiqués sur les figures III.18, III.19 et III.20 suivantes :



**Figure III.18:** Cinétique de sorption du bleu bezanyl par les matériaux sorbants étudiés : Effet de la concentration initiale du colorant

a) Peau d'amande dure,

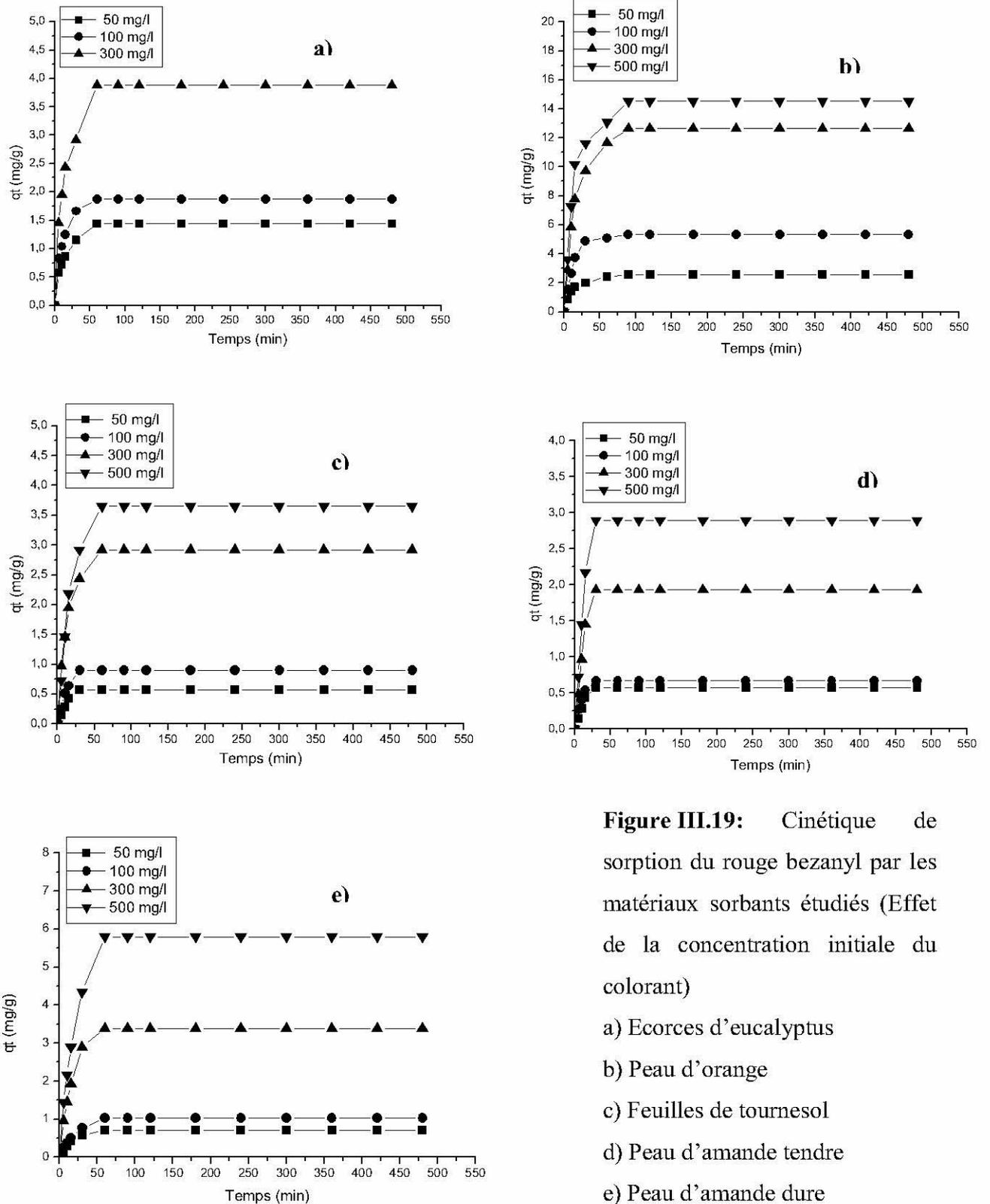
b) Peau d'amande tendre,

c) Peau d'orange,

d) Ecorces d'eucalyptus,

e) Feuilles de tournesol

( $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p = 1.25 - 2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )



**Figure III.19:** Cinétique de sorption du rouge bezanyl par les matériaux sorbants étudiés (Effet de la concentration initiale du colorant)

a) Ecorces d'eucalyptus

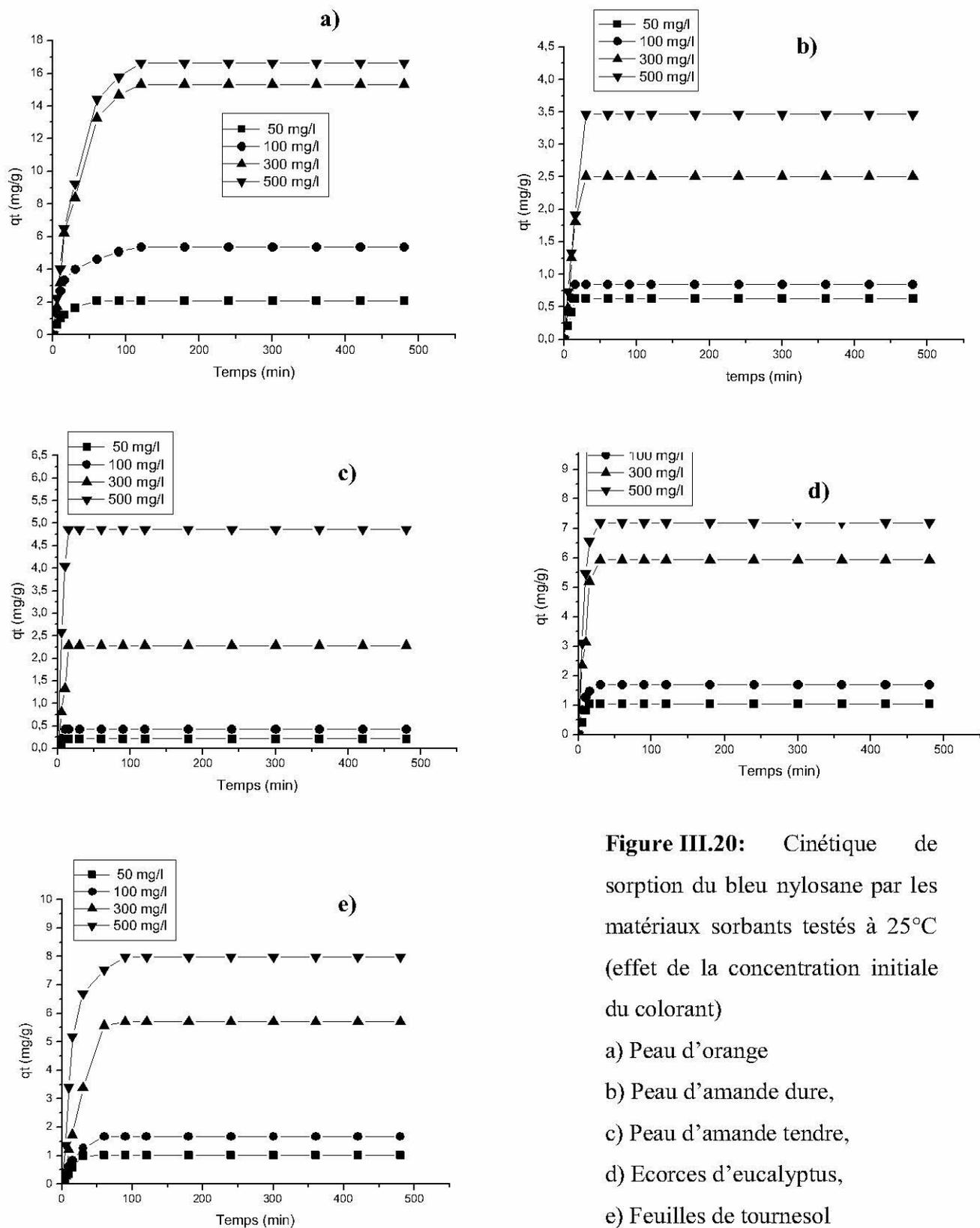
b) Peau d'orange

c) Feuilles de tournesol

d) Peau d'amande tendre

e) Peau d'amande dure

( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH naturel de solution,  $d_p = 1.25\text{--}2.00 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )



**Figure III.20:** Cinétique de sorption du bleu nylosane par les matériaux sorbants testés à 25°C (effet de la concentration initiale du colorant)

a) Peau d'orange  
 b) Peau d'amande dure,  
 c) Peau d'amande tendre,  
 d) Ecorces d'eucalyptus,  
 e) Feuilles de tournesol

(m= 1 g/L, pH naturel de solution,  $d_p=1.25-2.00$  mm, N= 400 tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Les résultats obtenus et présentés sur les figure III.18, III.19 et III.20 montrent que les différentes courbes obtenues de la cinétique de sorption des colorants par chacun des matériaux déchets testés présentent des allures identiques caractérisées par une forte sorption du colorant pour les premiers temps de contact solution- sorbant pour atteindre enfin un état d'équilibre. Pour un matériau sorbant donné, la concentration initiale en bleu bezanyl a un effet certain sur sa cinétique de sorption. En effet, plus la concentration initiale en colorant augmente, plus sa quantité fixée à l'équilibre augmente.

- **Cas du bleu bezanyl :** Les fortes quantités en bleu bezanyl sorbées à l'équilibre sont enregistrées chez la peau d'amande (1.75 à 8.66 mg/g) suivie de la peau d'orange (1.39 à 8.61 mg/g) quand la concentration initiale du colorant passe de 50 à 500 mg/l (Fig. III.18). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est indépendant de la concentration initiale en colorant et dépendant de la nature du sorbant testé: 0.5 h (peau d'amande tendre et feuilles de tournesol), 1 h (écorces d'eucalyptus), 1.5 h (peau d'orange) et 2 h (peau d'amande dure). L'ordre observé précédemment dans l'efficacité des matériaux déchets testés pour l'élimination du bleu bezanyl est aussi confirmé.

- **Cas du rouge bezanyl :** Selon la figure III.19, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est indépendant de la concentration initiale du colorant: 0.5 h (feuilles de tournesol et peau d'amande tendre, 1 h (écorces d'eucalyptus et peau d'amande dure) et 1.5 h (peau d'orange). Les fortes quantités du rouge bezanyl sorbées à l'équilibre sont enregistrées chez la peau d'orange (de 2.59 à 14.52 mg/g) suivie de la peau d'amande (0.72 à 5.79 mg/g) quand la concentration initiale du colorant passe de 50 à 500 mg/l (Fig. III.19).

- **Cas du bleu nylosane :** Les résultats obtenus et présentés sur la figure III.20 montrent que les quantités maximales du bleu nylosane sorbées à l'équilibre sont enregistrées chez la peau d'orange (de 2.10 à 16.65 mg/g) suivie des feuilles de tournesol (1.01 à 7.98 mg/g) quand la concentration initiale du colorant passe de 50 à 500 mg/l (Fig. III.20). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est indépendant de la concentration initiale du colorant mais dépendant de la nature du sorbant testé: 2 h pour la peau d'orange, 15 min pour la peau d'amande dure, 10 min pour la peau d'amande tendre, 30 min pour les écorces d'eucalyptus et 1 h pour les feuilles de tournesol. R. Sivaraj et al. [52] ont trouvé qu'un temps de contact de 80 min était largement suffisant pour atteindre la capacité maximale d'adsorption d'un colorant acide (Acid Violet 17) par la peau d'orange.

Par ailleurs, il a été constaté durant le phénomène de sorption des colorants, et pour toutes les concentrations initiales en colorant utilisées, et à l'exception des feuilles de tournesol où le pH a augmenté, une diminution dans la valeur du pH initial de la solution

entre l'état initial et d'équilibre confirmant ainsi les observations faite précédemment pour l'étude cinétique à 100 mg/l (tableau III.7).

**Tableau III.7:** Variation du pH de la solution au cours de la sorption des colorants acides par les différents matériaux sorbants étudiés: effet de la concentration initiale du colorant ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH naturel de solution,  $d_p: 1.25 - 2.00 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

$C_0$		50	100	300	500
Bleu bezanyl	<b>Peau d'orange</b>				
	pHinit	5.07	5.12	5.19	5.18
	pHeq	4.18	3.87	4.32	4.39
	<b>Peau d'amande dure</b>				
	pHinit	5.11	5.15	5.15	5.18
	pHeq	4.51	4.53	4.69	4.83
	<b>Peau d'amande tendre</b>				
	pHinit	5.14	5.20	5.07	5.13
	pHeq	4.56	4.97	4.58	4.66
	<b>Feuilles de tournesol</b>				
	pHinit	5.04	5.29	5.11	5.05
	pHeq	9.13	9.40	9.31	9.35
	<b>Ecorces d'eucalyptus</b>				
	pHinit	5.09	5.05	5.28	5.12
pHeq	5.14	4.72	5.41	5.43	
Rouge bezanyl	<b>Peau d'orange</b>				
	pHinit	5.28	5.08	5.39	5.22
	pHeq	4.24	3.79	4.31	4.41
	<b>Peau d'amande dure</b>				
	pHinit	5.32	5.11	5.50	5.43
	pHeq	4.77	4.47	5.10	5.08
	<b>Peau d'amande tendre</b>				
	pHinit	5.21	5.09	5.21	5.38
	pHeq	4.75	4.80	4.95	5.01
	<b>Feuilles de tournesol</b>				
	pHinit	5.32	4.48	5.48	5.69
	pHeq	8.43	6.32	8.75	8.85
	<b>Ecorces d'eucalyptus</b>				
	pHinit	5.25	5.07	5.34	/
pHeq	5.09	4.87	5.29	/	
Bleu nylosane	<b>Peau d'orange</b>				
	pHinit	5.67	5.74	5.71	6.04
	pHeq	4.41	4.58	4.95	5.53
	<b>Peau d'amande dure</b>				
	pHinit	5.37	5.71	5.78	6.11
	pHeq	4.95	5.57	5.75	6.06
	<b>Peau d'amande tendre</b>				
	pHinit	5.43	5.89	5.54	6.35
	pHeq	5.12	5.72	5.48	6.30
	<b>Feuilles de tournesol</b>				
	pHinit	4.88	5.31	5.88	5.58
	pHeq	6.16	7.66	7.12	6.52
	<b>Ecorces d'eucalyptus</b>				
	pHinit	5.48	5.82	5.78	5.90
pHeq	5.31	5.48	5.73	5.89	

### II.2.1.1.3 Modélisation des cinétiques de sorption

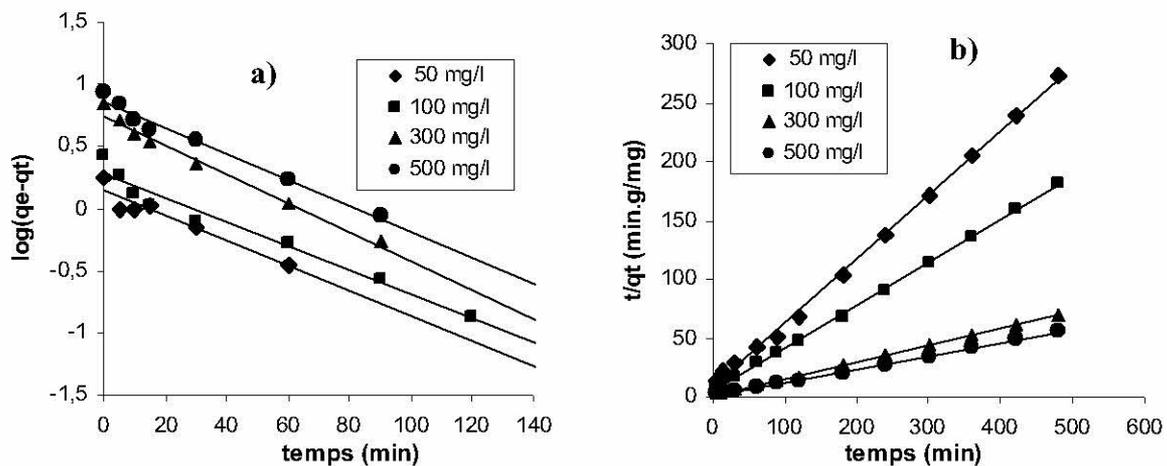
Pour modéliser les cinétiques de sorption des colorants par les matériaux sorbants étudiés, on a utilisé deux modèles différents issus de la littérature: le modèle cinétique du premier ordre de Lagergen [171] et le modèle cinétique du pseudo second ordre de Ho [175,177, 178, 172] et dont les équations linéarisées sont les suivantes :

$$\text{- Modèle du premier ordre : } \log(q_e - q_t) = \log q_e - k_L t / 2.3 \quad (\text{III.1})$$

$$\text{- Modèle du pseudo second ordre : } t/q_t = 1/k \cdot q_e^2 + t/q_e \quad (\text{III.2})$$

où :  $k_L$  ( $\text{min}^{-1}$ ) et  $k$  ( $\text{g/mg/min}$ ) sont respectivement les constantes de vitesse du premier et pseudo-second ordre;  $q_e$  et  $q_t$  représentent respectivement les quantités de colorant sorbé ( $\text{mg/g}$ ) à l'équilibre et au temps  $t$ .

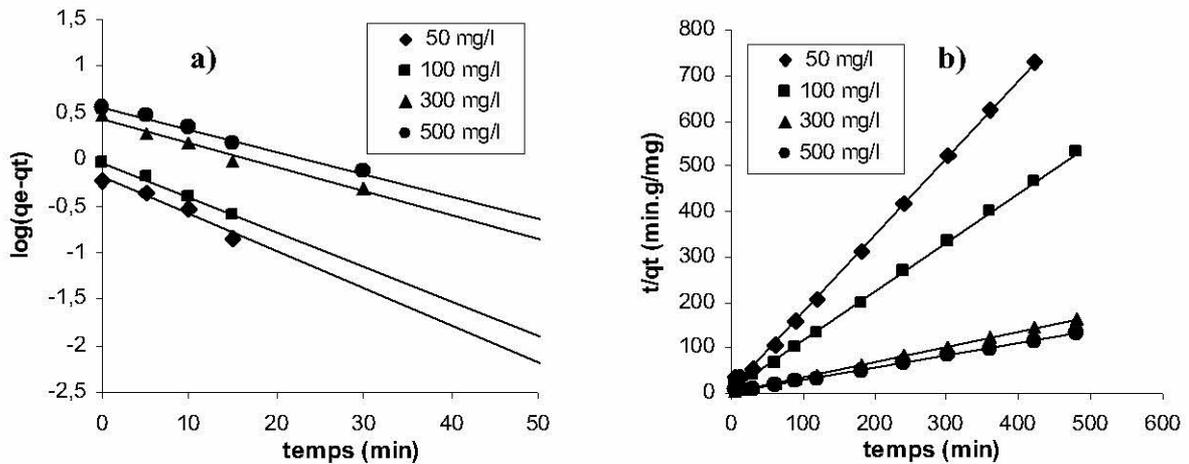
Des exemples de linéarisation pour les couples: peau d'amande (dure)-bleu bezanyl, feuilles de tournesol-rouge bezanyl et peau d'orange-bleu nylosane sont présentés respectivement sur les figures III.21, III.22 et III.23.



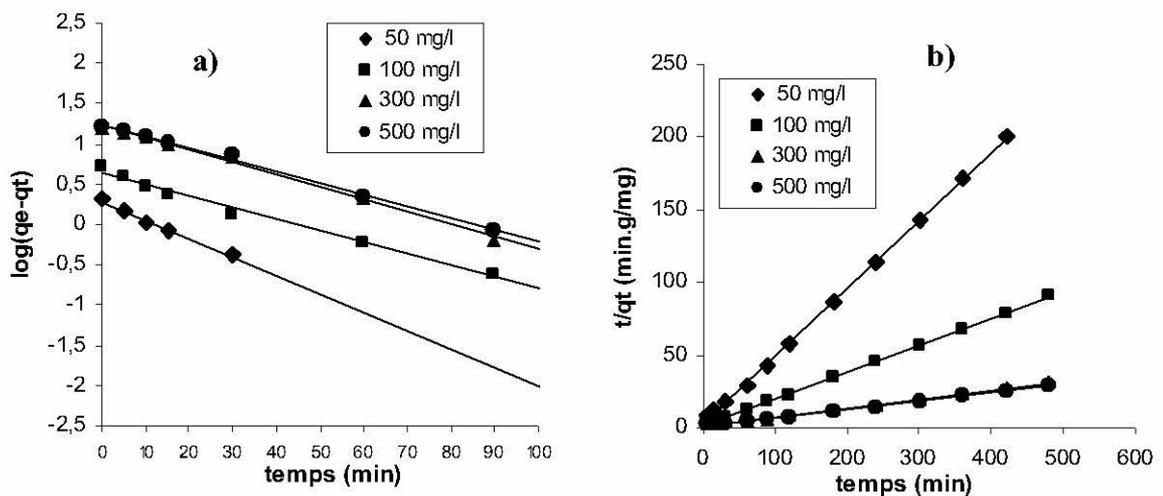
**Figure III.21:** Modélisation des cinétiques de sorption du bleu bezanyl par la peau d'amande (dure): effet de la concentration initiale en colorant

**a)** modèle du premier ordre, **b)** modèle du pseudo second ordre

( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH naturel de solution,  $d_p = 1.25\text{--}2.00 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )



**Figure III.22:** Modélisation des cinétiques de sorption du rouge bezanyl par les feuilles de tournesol: effet de la concentration initiale du colorant  
**a)** modèle de premier ordre **b)** modèle du pseudo second ordre  
 ( $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p = 1.25-2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )



**Figure III.23:** Modélisation des cinétiques de sorption du bleu nylosane par la peau d'orange: effet de la concentration initiale du colorant  
**a)** modèle de premier ordre, **b)** modèle du pseudo second ordre  
 ( $m = 1$  g/L, pH naturel de solution,  $d_p = 1.25-2.00$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

Les constantes des modèles, pour les différentes concentrations étudiées, issues de la linéarisation des deux modèles de cinétique de sorption de colorant par chacun des matériaux déchets testés sont indiquées dans les tableaux III.8, III.9 et III.10.

**Tableau III.8:** Constantes des modèles utilisés pour la sorption du bleu bezanyl par les différents matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale en colorant

$C_0$ (mg/L)	Modèle du premier ordre				Modèle du pseudo-second ordre		
	$q_e$ exp (mg/g)	$q_e$ cal (mg/g)	$k_L \cdot 10^{-2}$	$R^2$	$q_e$ cal (mg/g)	$k \cdot 10^{-2}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>Ecorces d'eucalyptus</b>							
50	<b>1.05</b>	0.96	5.88	0.9845	1.06	16.75	0.9996
100	<b>1.37</b>	0.92	3.48	0.8989	1.39	12.79	0.9998
300	<b>3.46</b>	3.16	5.90	0.9847	3.51	05.07	0.9996
500	<b>4.30</b>	3.78	5.07	0.9743	4.38	03.81	0.9996
<b>Peau d'amande dure</b>							
50	<b>1.75</b>	1.62	2.61	0.9925	1.84	3.20	0.9982
100	<b>2.65</b>	1.88	2.22	0.9652	2.73	3.14	0.9996
300	<b>6.84</b>	5.63	2.68	0.9851	7.09	1.12	0.9994
500	<b>8.66</b>	2.41	2.41	0.9819	9.04	0.71	0.9990
<b>Peau d'amande tendre</b>							
50	<b>0.70</b>	0.77	9.12	0.9601	0.71	27.53	0.9993
100	<b>0.88</b>	0.81	5.90	0.9847	0.90	19.88	0.9996
300	<b>2.29</b>	2.51	9.12	0.9607	2.33	8.44	0.9994
500	<b>3.46</b>	3.80	9.11	0.9609	3.52	5.60	0.9994
<b>Feuilles de tournesol</b>							
50	<b>0.35</b>	0.35	13.80	1	0.35	281.87	0.9999
100	<b>0.67</b>	0.65	4.54	0.9980	0.68	18.39	0.9991
300	<b>1.72</b>	1.69	7.26	0.9984	1.74	16.33	0.9996
500	<b>2.58</b>	2.54	7.25	0.9983	2.61	10.88	0.9996
<b>Peau d'orange</b>							
50	<b>1.39</b>	1.22	3.45	0.9724	1.44	6.41	0.9992
100	<b>2.10</b>	1.73	4.71	0.9397	2.14	6.64	0.9995
300	<b>5.76</b>	5.37	3.75	0.9959	5.96	1.44	0.9990
500	<b>8.61</b>	8.03	3.76	0.9958	8.90	0.96	0.9990

**Tableau III.9:** Constantes des modèles utilisés pour la sorption du rouge bezanyl par les différents matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale en colorant

$C_0$ (mg/L)	Modèle de premier ordre				Modèle de pseudo-second ordre		
	$q_e$ .exp (mg/g)	$q_e$ .cal (mg/g)	$k_L \cdot 10^{-2}$	$R^2$	$q_e$ .cal (mg/g)	$k \cdot 10^{-2}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$
	<b>Ecorces d'eucalyptus</b>						
50	<b>1.44</b>	1.25	5.04	0.9725	1.46	11.73	0.9996
100	<b>1.87</b>	1.70	6.99	0.8979	1.90	12.40	0.9998
300	<b>3.89</b>	3.24	4.37	0.9309	3.96	4.06	0.9996
/	/	/	/	/	/	/	/
	<b>Peau d'amande dure</b>						
50	<b>0.72</b>	0.72	5.50	0.9918	0.74	15.29	0.9989
100	<b>1.03</b>	1.01	4.53	0.9980	1.06	9.82	0.9990
300	<b>3.39</b>	3.50	6.43	0.9930	3.46	4.08	0.9994
500	<b>5.79</b>	5.67	4.54	0.9981	5.96	1.75	0.9990
	<b>Peau d'amande tendre</b>						
50	<b>0.57</b>	0.63	9.09	0.9618	0.58	33.77	0.9994
100	<b>0.67</b>	0.69	10.48	0.9880	0.67	49.35	0.9998
300	<b>1.93</b>	2.12	9.12	0.9605	1.96	9.98	0.9994
500	<b>2.90</b>	3.18	9.11	0.9608	2.94	6.68	0.9994
	<b>Feuilles de tournesol</b>						
50	<b>0.57</b>	0.63	9.15	0.9605	0.58	33.82	0.9994
100	<b>0.90</b>	0.93	8.52	0.9943	0.91	24.79	0.9996
300	<b>2.92</b>	2.67	5.90	0.9847	2.97	6.00	0.9996
500	<b>3.65</b>	3.68	5.48	0.9913	3.75	2.99	0.9989
	<b>Peau d'orange</b>						
50	<b>2.59</b>	2.09	4.52	0.9773	2.63	6.13	0.9997
100	<b>5.33</b>	4.23	5.45	0.9235	5.42	3.29	0.9996
300	<b>12.63</b>	10.95	4.17	0.9819	12.96	0.897	0.9994
500	<b>14.52</b>	11.04	3.70	0.9097	14.84	0.897	0.9995

**Tableau III.10:** Constantes des utilisés pour la sorption du bleu nylosane par les différents matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale en colorant

C <sub>0</sub> (mg/L)	Modèle du premier ordre				Modèle du pseudo-second ordre		
	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>L</sub> .10 <sup>-2</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k.10 <sup>-2</sup> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>
<b>Ecorces d'eucalyptus</b>							
50	<b>1.04</b>	1.15	16.08	0.9574	1.05	56.267	0.9999
100	<b>1.69</b>	1.69	13.83	1	1.70	33.360	0.9999
300	<b>5.93</b>	6.82	12.99	0.8892	5.99	5.309	0.9997
500	<b>7.19</b>	8.11	16.48	0.9846	7.23	7.360	0.9999
<b>Peau d'amande dure</b>							
50	<b>0.63</b>	0.66	10.98	0.9772	0.63	62.12	0.9997
100	<b>0.85</b>	0.85	13.87	1	0.85	83.85	0.9999
300	<b>2.51</b>	2.77	8.60	0.9631	2.56	6.20	0.9988
500	<b>3.46</b>	3.52	5.32	0.9951	3.55	3.55	0.9987
<b>Peau d'amande tendre</b>							
50	<b>0.21</b>	0.21	10.11	1	0.21	370.079	0.9998
100	<b>0.43</b>	0.42	13.89	1	0.42	279.665	0.9999
300	<b>2.29</b>	2.28	8.68	0.9999	2.31	15.736	0.9997
500	<b>4.87</b>	5.10	17.89	0.9919	4.88	18.888	0.9999
<b>Feuilles de tournesol</b>							
50	<b>1.01</b>	1.85	14.43	0.8989	1.05	8.788	0.9970
100	<b>1.68</b>	1.65	4.54	0.9981	1.73	6.025	0.9990
300	<b>5.72</b>	8.18	6.12	0.9360	6.30	0.468	0.9789
500	<b>7.98</b>	7.20	4.90	0.9721	8.21	1.309	0.9987
<b>Peau d'orange</b>							
50	<b>2.10</b>	1.92	5.25	0.9874	2.14	7.13	0.9995
100	<b>5.37</b>	4.07	3.02	0.9639	5.51	1.92	0.9996
300	<b>15.33</b>	16.24	3.49	0.9898	16.42	0.255	0.9955
500	<b>16.65</b>	17.33	3.32	0.9962	17.69	0.265	0.9970

**- Cas du bleu bezanyl:**

Pour chacun des matériaux déchets testés, on observe selon les résultats du tableau III.8, que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique de sorption du bleu bezanyl avec de bons coefficients de corrélation ( $R^2 = 0.9982 - 0.9999$ ) comparés à ceux du premier ordre ( $R^2 = 0.8989 - 0.9984$ ), et ceci quelle que soit la concentration initiale en colorant testée. En outre, les valeurs de  $q_e$  déterminées à partir du modèle du pseudo-second ordre sont très proches de celles obtenues expérimentalement à partir des cinétiques de sorption du colorant à l'équilibre. La quantité du bleu bezanyl sorbée à l'équilibre,  $q_e$ , augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

**- Cas du rouge bezanyl:**

Les droites linéaires obtenues, pour les différentes concentrations étudiées (figure III.22), indiquent que le processus de sorption suit une cinétique du pseudo second ordre et ceci quelque soit la concentration initiale du colorant testée. La quantité du rouge

bezanyl sorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Les valeurs de  $q_e$  déterminées à partir du modèle du pseudo second ordre sont plus proches de celles obtenues expérimentalement à l'équilibre à partir des cinétiques de sorption du colorant.

#### - Cas du bleu nylosane:

D'après les résultats indiqués sur le tableau III.10, il apparaît que le modèle du pseudo second ordre est plus adéquat pour décrire les cinétiques de sorption du bleu nylosane par les matériaux sorbants testés avec un bon coefficient de corrélation ( $R^2 = 0.99$ ) comparé à celui du premier ordre ( $R^2 = 0.88$  à  $0.99$ ). Les  $q_e$  exp obtenus sont proches de ceux calculés avec le modèle du pseudo second ordre ceci confirme la validité du modèle dans ce cas d'étude.

Le modèle du pseudo second ordre s'est avéré plus adéquat pour décrire les cinétiques de sorption de colorants acides (rouge Erionyl, rouge Nylomine et jaune Erionyl) par la peau d'orange [240], du bleu de méthylène par la peau d'amande tendre [241] et des ions cuivre par les feuilles de tournesol [204].

#### III.2.1.1.4. Modèle de la diffusion intra particulaire :

L'application du modèle de diffusion intra particulaire de Weber [206] pour les données de cinétique de sorption des colorants par les différents matériaux déchets testés a donné les résultats présentés dans les tableaux III.11, III.12 et III.13 suivants.

**Tableau III.11:** Constantes du modèle de Weber pour la sorption du bleu bezanyl par les matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale

$C_0$ (mg/l)	50	100	300	500
<b>Ecorces d'eucalyptus</b>				
ki	0,16	0,23	0,54	0,62
Ci	0,004	0,036	0,012	0,121
$R^2$	0.9893	0.9888	0.9893	0.9894
<b>Peau d'orange</b>				
ki	0,22	0,27	0,70	1,05
Ci	-0,084	0,085	-0,030	-0,046
$R^2$	0.9596	0.9325	0.9833	0.9832
<b>Peau d'amande (dure)</b>				
ki	0,19	0,27	0,67	0,83
Ci	-0,029	0,312	0,450	0,402
$R^2$	0,9943	0,9147	0,9673	0,9698
<b>Peau d'amande (tendre)</b>				
ki	0,13	0,15	0,42	0,64
Ci	-0,036	-0,013	-0,119	-0,180
$R^2$	0.9241	0.9910	0.9246	0.9246
<b>Feuilles de tournesol</b>				
ki	0,08	0,09	0,29	0,44
Ci	0	-0,015	-0,025	-0,037
$R^2$	1	0.9930	0.9920	0.9921

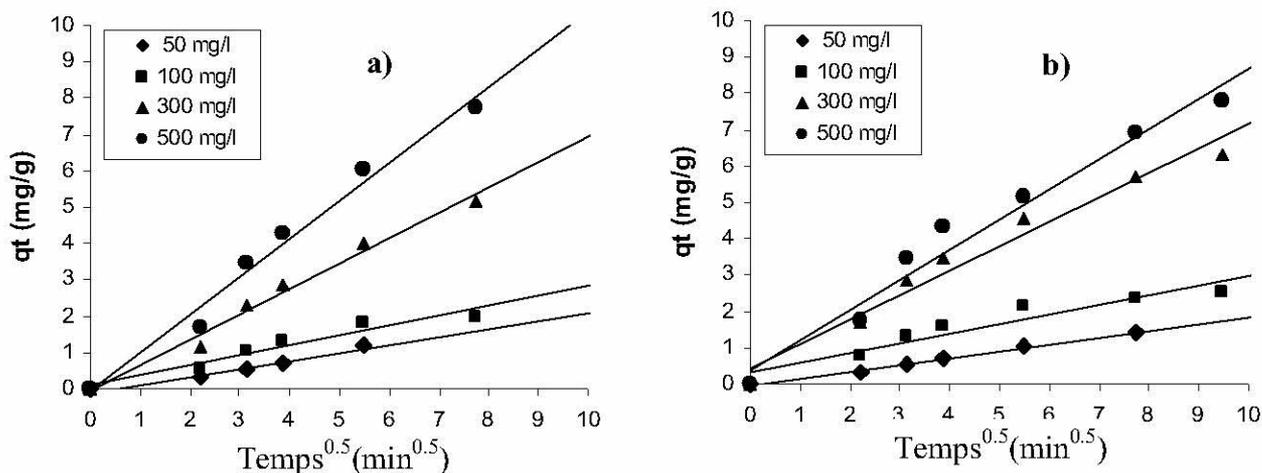
**Tableau III.12:** Constantes du modèle de Weber pour la sorption du rouge bezanyl par les matériaux déchets testés: effet de la concentration initiale en colorant

$C_0$ (mg/l)	50	100	300	500
<b>Ecorces d'eucalyptus</b>				
ki	0,21	0,30	0,54	/
Ci	0,045	0,065	0,143	/
R <sup>2</sup>	0.9893	0.9893	0.9777	/
<b>Peau d'orange</b>				
ki	0,32	0,71	1,59	1,79
Ci	0,224	0,327	0,374	0,915
R <sup>2</sup>	0.9391	0.9142	0.9536	0.9044
<b>Peau d'amande (dure)</b>				
ki	0,11	0,14	0,53	0,79
Ci	-0,036	-0,030	-0,112	-0,167
R <sup>2</sup>	0.9616	0.9895	0.9895	0.9896
<b>Peau d'amande (tendre)</b>				
ki	0,11	0,13	0,36	0,53
Ci	-0,030	-0,012	-0,101	-0,151
R <sup>2</sup>	0.9244	0.9911	0,9240	0,9248
<b>Feuilles de tournesol</b>				
ki	0,11	0,17	0,46	0,56
Ci	-0,030	-0,031	0,010	-0,184
R <sup>2</sup>	0.9246	0.9618	0.9892	0.9611

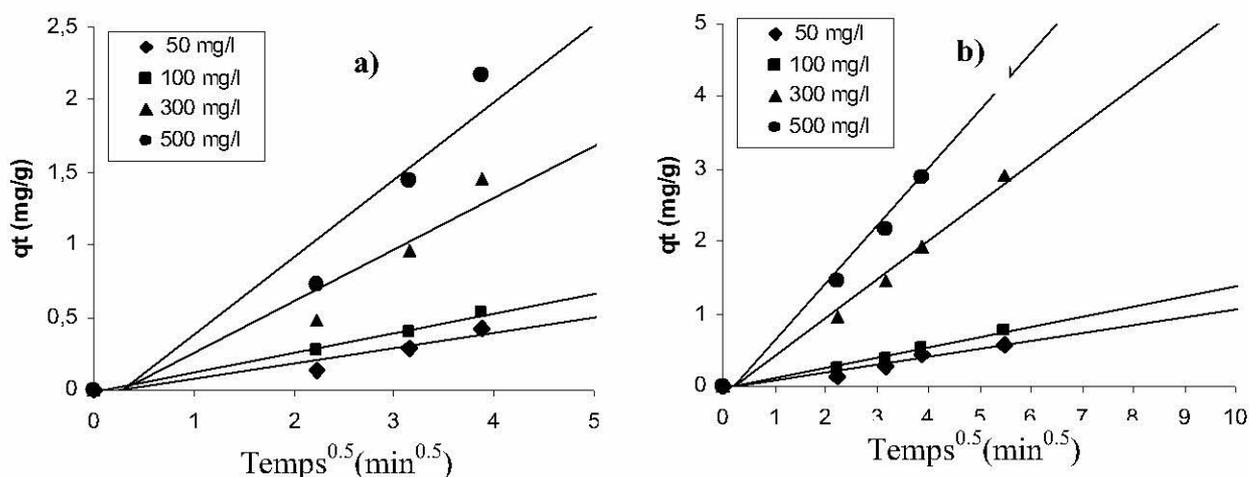
**Tableau III.13:** Constantes du modèle de Weber pour la sorption du bleu nylosane par les matériaux déchets testes: effet de la concentration initiale du colorant

$C_0$ (mg/l)	50	100	300	500
<b>Ecorces d'eucalyptus</b>				
ki	0,25	0,39	1,24	1,71
Ci	-0,032	-0,001	-0,197	-0,186
R <sup>2</sup>	0.9459	0.9979	0.9432	0.9842
<b>Peau d'orange</b>				
ki	0,31	0,53	1,71	1,82
Ci	-0,003	0,576	-1,025	-0,856
R <sup>2</sup>	0.9927	0.9108	0.9719	0.9801
<b>Peau d'amande (dure)</b>				
ki	0,13	0,20	0,45	0,48
Ci	-0,016	-0,005	-0,158	-0,105
R <sup>2</sup>	0.9452	0.9980	0.8913	0.9526
<b>Peau d'amande (tendre)</b>				
ki	0,04	0,095	0,41	1,26
Ci	0	0	-0,023	-0,053
R <sup>2</sup>	1	1	0,9886	0,9938
<b>Feuilles de tournesol</b>				
ki	0,18	0,23	0,76	1,07
Ci	-0,130	-0,049	-0,823	0,007
R <sup>2</sup>	0.9005	0.9896	0.9302	0.9236

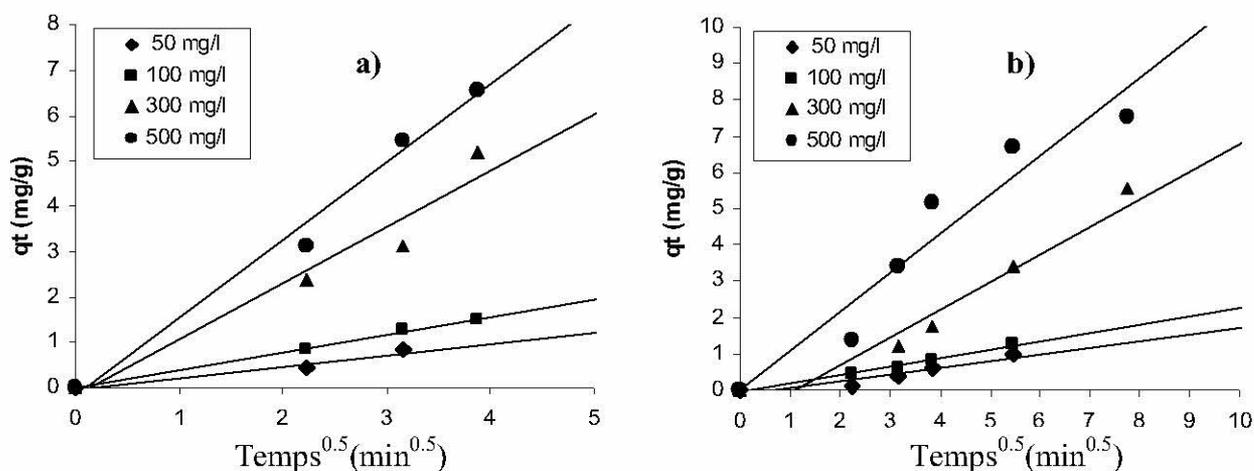
Par ailleurs, les figures III.24, III.25 et III.26 présentent des exemples de tracés de courbes de diffusion intra particulaire effectués pour le bleu bezanyl, le rouge bezanyl et le bleu nylosane respectivement.



**Figure III.24 :** Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu bezanyl : effet de la concentration initiale: **a)** Peau d'orange, **b)** Peau d'amande (dure) ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )



**Figure III.25:** Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du rouge bezanyl : effet de la concentration initiale du colorant **a)** Peau d'amande tendre **b)** Peau d'amande dure ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )



**Figure III.26:** Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu nylosane : Effet de la concentration initiale du colorant **a)** Ecorces d'eucalyptus, **b)** Feuilles de tournesol ( $m = 1 \text{ g/l}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $\text{pH}$  solution naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ )

L'examen des résultats obtenus (tableau III.11 et figure III.24) montre que la diffusion intra particulaire du bleu bezanyl à travers les matériaux testés existe et ceci pour l'ensemble des matériaux étudiés. Des droites linéaires obtenues, avec de bons coefficients de corrélation ( $R^2 = 0.99$ ) et qui passent par l'origine, confirment que la diffusion interne est prépondérante et contrôle le processus de sorption du bleu bezanyl par les matériaux sorbants testés.

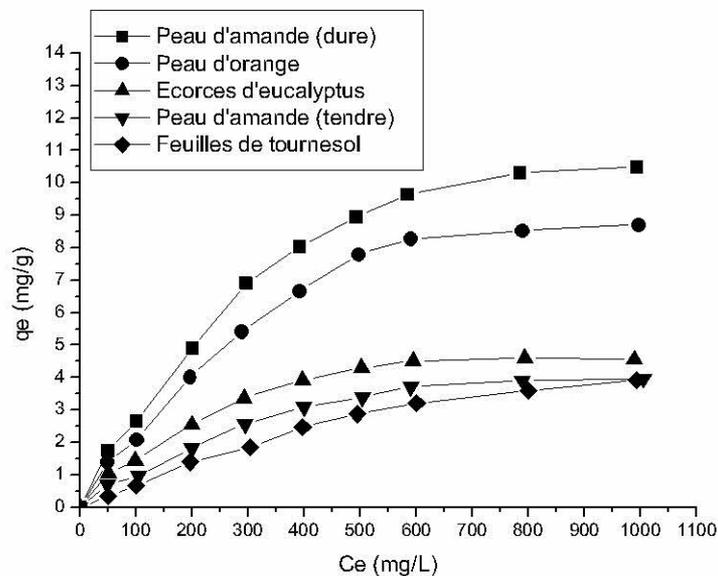
Par ailleurs, les résultats obtenus (tableau III.12) ( $R^2 = 0.92$  à  $0.98$ ) montrent que la diffusion interne du rouge bezanyl à travers les matériaux sorbants testés existe et elle est prépondérante et ceci quelle que soit la concentration initiale du colorant utilisée.

En outre, en examinant les résultats obtenus (figure III.26, tableau III.13), on remarque que la diffusion interne du bleu nylosane à travers les pores des matériaux testés existe et ceci pour l'ensemble des matériaux étudiés. Les droites linéaires obtenues qui, dans l'ensemble, passent par l'origine montrent que la diffusion interne est prépondérante dans ce cas et gouverne le processus de sorption du bleu nylosane par les matériaux sorbants testés.

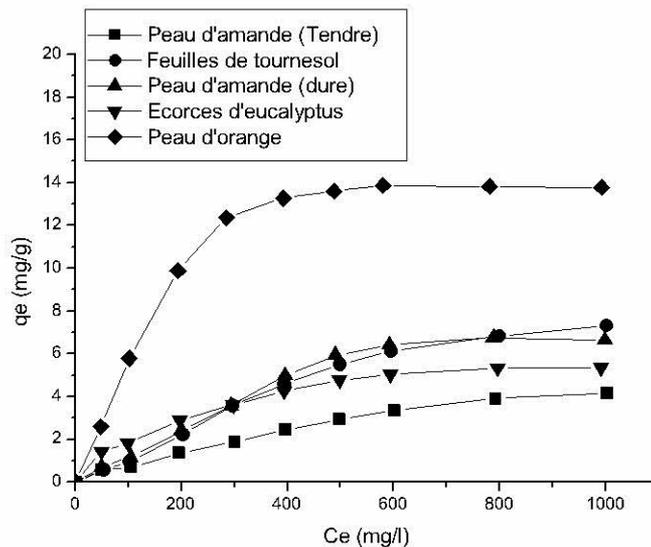
### III.2.1.2. Equilibre de sorption

#### III.2.1.2.1. Isothermes de sorption

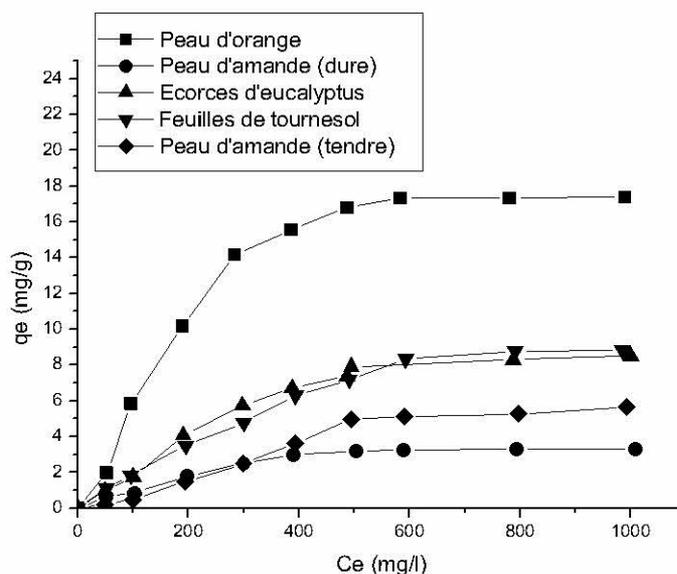
Pour étudier l'équilibre de sorption du rouge bezanyl par les matériaux sorbants testés, l'approche la plus fréquemment utilisée consiste à mesurer les isothermes de sorption représentant la quantité du colorant fixé ( $q_e$ ) en fonction de la concentration du colorant à l'équilibre ( $C_e$ ). Les isothermes de sorption des colorants: bleu bezanyl, rouge bezanyl et bleu nylosane par les différents matériaux déchets testés sont présentées respectivement sur les figures: III.27, III.28 et III.29 ci-après.



**Figure III.27:** Isothermes de sorption du bleu bezanyl par les matériaux sorbants testés à 25°C ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $teq = 8$  h)



**Figure III.28:** Isothermes de sorption du rouge bezanyl par les différents matériaux sorbants testés à 25 °C ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $teq = 8$  h)



**Figure III.29:** Isotherme de sorption du bleu nylosane par les différents matériaux sorbants testés à 25°C ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $teq = 8$  h)

Comme le montre les figures III.27, III.28 et III.29, les courbes obtenues des isothermes de sorption des trois colorants (bleu bezanyl, rouge bezanyl et bleu nylosane) par les matériaux sorbants testés à pH naturel, ont une même allure caractérisée par une forte augmentation dans la quantité de colorant sorbée pour les faibles concentrations en colorant à l'équilibre, suivie d'un état stationnaire. Cette allure est de type L d'après la classification de Giles et al. [197]. Les quantités maximales de colorants sorbées sont de l'ordre:

- \* **Cas du bleu bezanyl:** 3.93, 3.97, 4.60, 8.71 et 10.50 mg/g respectivement pour les feuilles de tournesol, peau d'amande (tendre), écorces d'eucalyptus, peau d'orange et peau d'amande dure (Fig. III.27) ;
- \* **Cas du rouge bezanyl:** 4.18, 5.36, 6.75, 7.31 et 13.83 mg/g respectivement pour la peau d'amande (tendre), les écorces d'eucalyptus, la peau d'amande (dure), les feuilles de tournesol et la peau d'orange (Fig. III.28).
- \* **Cas du bleu nylosane:** 2.90, 4.40, 7.00, 7.60 et 17.40 mg/g respectivement pour la peau d'amande (dure), la peau d'amande (tendre), les écorces d'eucalyptus, les feuilles de tournesol et la peau d'orange (Fig. III.29).

Les quantités maximales de sorption des colorants acides étudiés paraissent faibles pour l'ensemble des matériaux déchets testés. Ceci est probablement dû à la charge de la surface des matériaux. Selon le tableau III.6, les valeurs du point de charge nulle  $pH_{zpc}$ , déterminées pour les différents matériaux sorbants testés, étaient: 3.80, 4.65, 4.97, 5.04 et 8.28 respectivement pour la peau d'orange, la peau d'amande dure, la peau d'amande tendre,

les écorces d'eucalyptus et les feuilles de tournesol. Si le pH de la solution est inférieur au  $pH_{zpc}$ , le matériau présente à sa surface une charge positive qui peut conduire à des interactions entre le matériau et le colorant acide (anionique). Morais et al. [242] rapporte qu'un pH initial de 2 est optimal pour l'élimination de colorants réactifs (anioniques) par des écorces d'eucalyptus à partir de solutions aqueuses synthétiques. P.K. Malik [56] a démontré qu'un pH de 3 est favorable pour l'élimination d'un colorant acide (Acid Yellow 36) par les sciures de bois.

En revanche, si le pH de la solution est supérieur au  $pH_{zpc}$  (cas de ce travail), le matériau présente une charge négative qui peut favoriser des phénomènes de répulsion entre les colorants et le matériau sorbant testé.

Signalons par ailleurs qu'à l'exception des feuilles de tournesol où les valeurs du pH de la solution étaient inférieures au  $pH_{zpc}$  (variable de 5.29 à 8.22 entre l'état initial et d'équilibre), les expériences de sorption des trois colorants acides par les matériaux sorbants testés ont été effectuées à des valeurs de pH naturel de solution supérieures aux  $pH_{zpc}$  des matériaux testés: 5.74 à 3.88, 5.71 à 4.47, 5.89 à 4.65 et 5.82 à 4.72 entre l'état initial et d'équilibre, respectivement pour: la peau d'orange, la peau d'amande dure, la peau d'amande tendre et les écorces d'eucalyptus. Sous ces conditions, la surface des matériaux est chargée négativement ce qui ne favorise pas la fixation des colorants acides. R. Sivaraj et al. [52] ont élaboré une étude sur l'utilisation de la peau d'orange pour l'élimination d'un colorant acide (Acid violet 17) en solutions aqueuses. La capacité d'adsorption était de 19.88 mg/g à un pH de solution de 6,3. Dans cette étude, une capacité maximale de sorption de 17.40 mg/g, à pH initial de solution de 5.09, a été obtenue avec le couple peaux d'orange-bleu nylosane et qui est proche de celle obtenue par R. Sivaraj et al. [52] pour la sorption de l'Acid violet 17 par les peaux d'orange (19.88 mg/g à  $pH_{init} = 6,3$ ). Les faibles quantités de sorption des colorants acides enregistrées chez les feuilles de tournesol ( $pH_{zpc} = 8.28$ ) sont dues probablement à une présence d'un faible volume poreux dans le matériau.

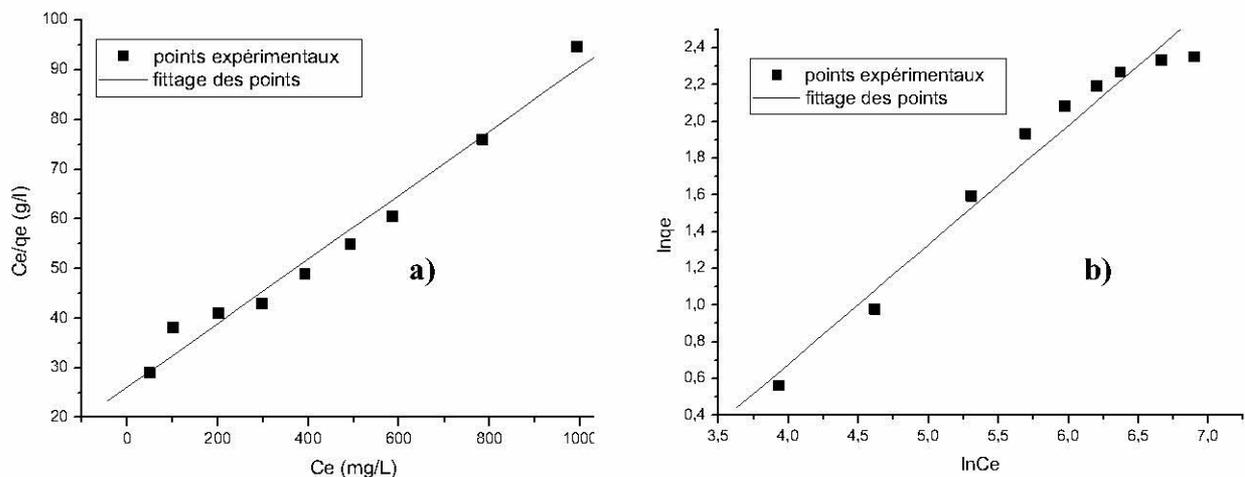
Enfin, il est important de signaler que durant les expériences d'équilibre de sorption des colorants, et à l'exception des feuilles de tournesol où le pH initial de solution a augmenté, on a observé une diminution dans la valeur du pH initial de solution pour toutes les concentrations initiales en colorant utilisées confirmant ainsi les observations faites dans l'étude cinétique de sorption. Les valeurs du  $pH_e$  obtenues à l'équilibre sont fonction de la concentration initiale en colorant.

### III.2.1.2.2. Modélisation des isothermes :

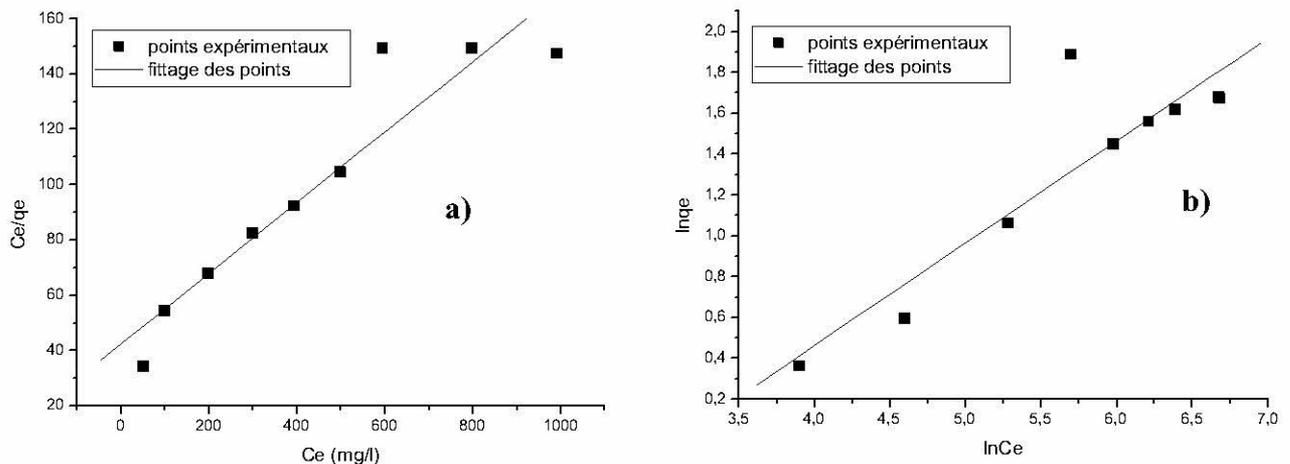
Ayant obtenu ce type d'isotherme de sorption, deux modèles couramment utilisés dans la littérature: Langmuir [208] et Freundlich [210] ont été utilisés pour décrire les résultats.

L'applicabilité de ces modèles devrait être considérée comme une représentation mathématique de l'équilibre de sorption du colorant sur une gamme de concentration du colorant donné. Ces modèles peuvent fournir des renseignements sur le phénomène de sorption et notamment les capacités maximales ( $q_{\max}$ ) de fixation du colorant.

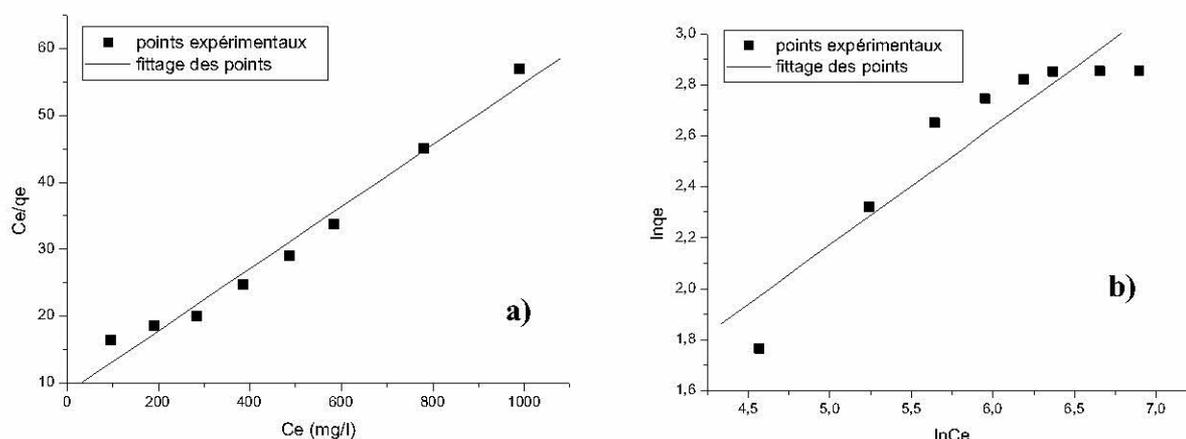
Les figures III.30, III.31 et III.32 présentent des exemples de linéarisation des deux modèles pour le cas des couples: bleu bezanyl-peau d'amande dure, écorces d'eucalyptus-rouge bezanyl et peau d'orange-bleu nylosane respectivement.



**Figure III.30:** Linéarisation de l'isotherme de sorption du bleu bezanyl par la peau d'amande (dure) à 25°C **a)** Modèle de Langmuir **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25 - 2$  mm)



**Figure III.31:** linéarisation de l'isotherme de sorption du rouge bezanyl par les écorces d'eucalyptus à 25°C **a)** Modèle de Langmuir **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25 - 2$  mm)



**Figure III.32:** Linéarisation de l'isotherme de sorption du bleu nylosane par la peau d'orange à 25°C **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $d_p = 1.25 - 2$  mm)

Par ailleurs, les tableaux III.14, III.15 et III.16 donnent les constantes de Langmuir et de Freundlich calculés pour l'ensemble des matériaux sorbants étudiés.

**Tableau III.14:** Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich issus de la linéarisation des isothermes de sorption du bleu bezanyl par les matériaux sorbants testés

Matériau Sorbant	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
Peau d'amande (tendre)	5,87	0,002	0,9623	0.06	0,64	0,9612
Ecorces d'eucalyptus	6,00	0.005	0,9798	0.13	0,55	0,9470
Peau d'orange	13,27	0.002	0,9574	0.11	0,67	0,9608
Peau d'amande (dure)	15,54	0.0024	0,9748	0.15	0,65	0,9640
Feuilles de tournesol	8,69	0.0009	0,9303	0.015	0,83	0,9813

**Tableau III.15:** Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour les isothermes de sorption du rouge bezanyl par les matériaux sorbants testés

Matériau Sorbant	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
Peau d'amande (tendre)	8.14	1.09	0.8667	0.03	0.73	0.9801
Ecorces d'eucalyptus	7.09	3.90	0.9886	0.20	0.50	0.9855
Peau d'orange	16.95	6.14	0.9687	0.456	0.54	0.8496
Peau d'amande (dure)	14.60	1.07	0.7552	0.029	0.82	0.9613
Feuilles de tournesol	12.64	1.46	0.9715	0.015	0.92	0.9743

**Tableau III.16:** Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour les isothermes de sorption du bleu nylosane par les matériaux sorbants testés

Matériau Sorbant	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L \cdot 10^{-3}$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
Peau d'amande (tendre)	<b>6.50</b>	6.19	0.9946	-0.690	0.177	0.9447
Ecorces d'eucalyptus	<b>11.11</b>	3.71	0.9792	0.476	0.433	0.8752
Peau d'orange	<b>21.63</b>	5.36	0.9759	0.8624	0.463	0.8549
Peau d'amande (dure)	<b>4.63</b>	3.26	0.9697	0.059	0.621	0.9204
Feuilles de tournesol	<b>15.95</b>	1.49	0.9424	0.064	0.747	0.9756

En examinant les valeurs du tableau III.14, on constate que vu les faibles valeurs des coefficients de corrélation obtenues:  $R^2 = 0.9303$  à  $0.9798$  pour le modèle de Langmuir et  $R^2 = 0.9608$  à  $0.9893$  pour le modèle Freundlich, il apparaît que les deux modèles sont moyennement adéquats pour décrire les résultats des équilibres de sorption du bleu bezanyl par les matériaux sorbants testés dans tout le domaine de concentrations étudiées. Pour le cas du rouge bezanyl, les résultats obtenus (tableau III.15), montrent que les deux modèles sont moyennement adéquats pour décrire les équilibres de sorption du colorant par les matériaux sorbants testés. Les valeurs des coefficients de corrélation obtenues, paraissent faibles aussi bien pour Langmuir ( $R^2 = 0.7552$  à  $0.9886$ ) que pour Freundlich ( $R^2 = 0.8496$  à  $0.9855$ ).

Par ailleurs, on constate, selon les résultats du tableau III.16, que le modèle de Langmuir décrit mieux les équilibres de sorption du bleu nylosane par les matériaux sorbants testés ( $R^2 = 0.9424$  à  $0.9946$ ) comparativement à celui de Freundlich ( $R^2 = 0.8549$  à  $0.9756$ ). Les capacités maximales de fixation du colorant sont enregistrées chez les peaux d'orange suivie des feuilles de tournesol.

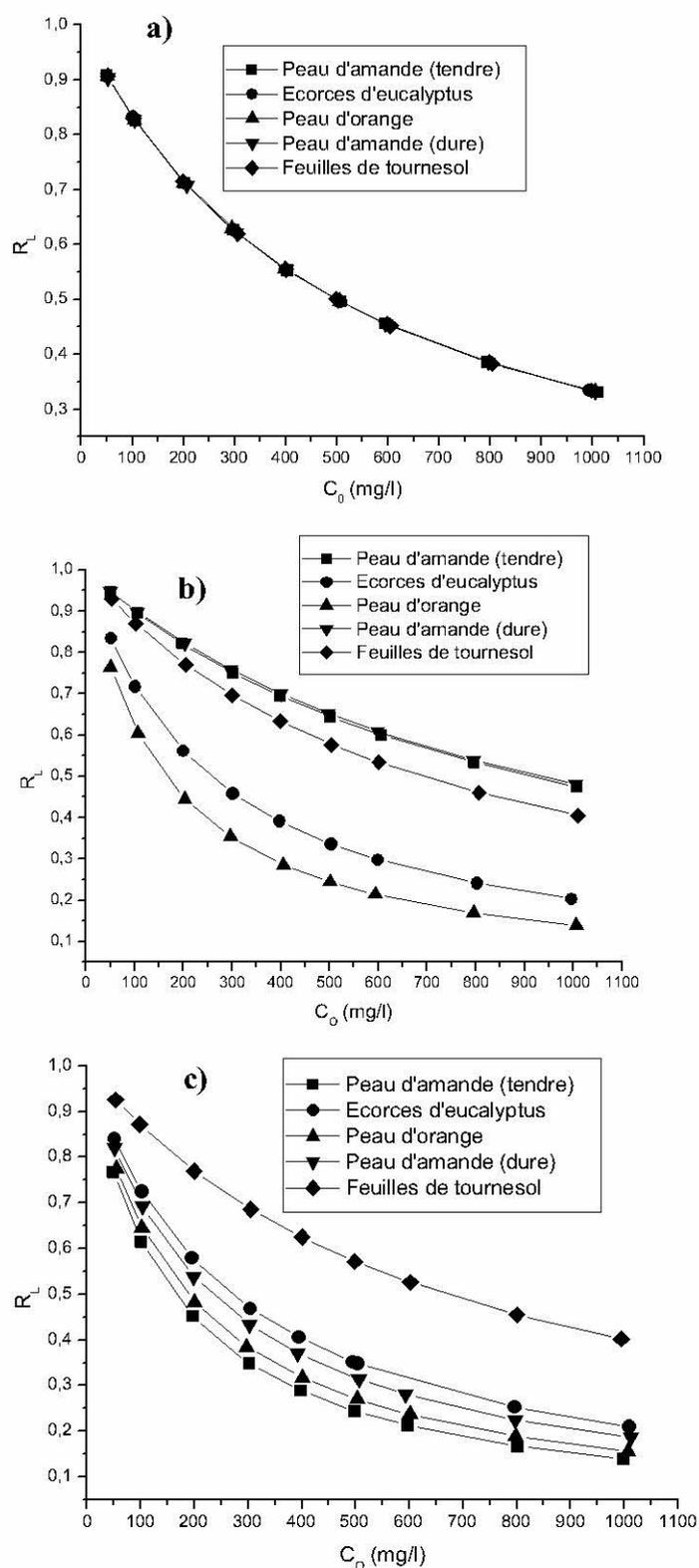
Les capacités maximales de sorption de ces colorants acides, obtenues avec ces matériaux sorbants testés semblent appréciables comparativement avec celles d'autres matériaux sorbants d'origine naturelle rapportés dans la littérature (tableau III.17).

**Tableau III.17:** Comparaison des capacités maximales de sorption de colorants acides par certains matériaux sorbants cités dans la littérature

Matériau sorbant	Colorant	$q_m$ (mg/g)	References
Sciures de bois	Acid yellow 36	183.8	[56]
Pelliures de riz	Acid yellow 36	86.9	[56]
Argile activée	Acid Blue 9	58.2	[38]
Bentonite	Jaune bezanyl	40.5	[243]
Bentonite	Rouge bezanyl	39.11	[243]
Kaolin	Jaune bezanyl	30.26	[243]
Kaolin	Rouge bezanyl	29.22	[243]
Tourbe	Acid black 1	25	[60]
Bentonite	Vert nylomine	23.58	[243]
Peaux d'orange	Acid violet 17	19.88 ( $pH_0 = 6.3$ )	[52]
Peau d'orange	Bleu nylosane	17.40	cette étude
Peau de banana	Acid Blue 25	14.4	[13]
Peau d'orange	Rouge bezanyl E-3BS	13.83	cette étude
Tourbe	Acid Blue 25	12.7	[44]
Peau d'amande dure	Bleu bezanyl E-G	10.50	cette étude
Kaolin	Vert nylomine	9.45	[243]
Peau d'orange	Bleu bezanyl E-G	8.71	cette étude
Feuilles de tournesol	Bleu nylosane	7.60	cette étude
Bois	Acid Blue 25	7.53	[46]
Feuilles de tournesol	Rouge bezanyl E-3BS	7.31	cette étude
Ecorces d'eucalyptus	Bleu nylosane	7.00	cette étude
Peau d'amande dure	Rouge bezanyl E-3BS	6.75	cette étude
Ecorces d'eucalyptus	Rouge bezanyl E-3BS	5.36	cette étude
Ecorces d'eucalyptus	Bleu bezanyl E-G	4.60	cette étude
Peau de banane	Acid brilliant blue	4.42	[70]
Peau d'amande tendre	Bleu nylosane	4.40	cette étude
Peau d'amande tendre	Rouge bezanyl E-3BS	4.18	cette étude
Peau d'amande tendre	Bleu bezanyl E-G	3.97	cette étude
Feuilles de tournesol	Bleu bezanyl E-G	3.93	cette étude
Peau d'amande dure	Bleu nylosane	2.90	cette étude

Les différences dans les performances de fixation des colorants acides étudiés sont dues aux propriétés de chaque matériau sorbant testé notamment: la structure, les groupes fonctionnels et la surface spécifique.

Les valeurs du paramètre  $R_L$  pour les équilibres de sorption des colorants par les différents matériaux sorbants, sont indiqués sur les figures III.33a, III.33b et III.33c, respectivement, pour le bleu bezanyl, le rouge bezanyl et le bleu nylosane.



**Figure III.33:** Valeurs de  $R_L$  pour la sorption des colorants par les matériaux sorbants testés **a)** bleu bezanyl **b)** rouge bezanyl **c)** bleu nylosane

Pour les trois colorants étudiés, les valeurs de  $R_L$  obtenues sont comprises entre 0 et 1, ( $0 < R_L < 1$ ), ce qui indique que le processus de sorption de ces colorants acides est favorable avec l'ensemble des matériaux déchets testés.

**III.2.1.3. Conclusion :**

Les résultats obtenus de cette étude préliminaire confirment que :

- Les matériaux déchets testés en l'occurrence: la peau d'orange, les peaux d'amande (dure et tendre), les écorces d'eucalyptus et les feuilles de tournesol peuvent être utilisés comme des sorbants pour éliminer les colorants acides (bleu bezanyl, rouge bezanyl et bleu nylosane) à partir de solutions aqueuses synthétiques à des degrés différents ;
- Les performances de sorption de chaque colorant par chacun des matériaux testés sont beaucoup affectées par le temps de contact et la concentration initiale en colorant ;
- La quantité de chaque colorant éliminée, en système simple, par chacun des matériaux testés, augmente avec l'augmentation du temps de contact et de la concentration initiale en colorant;
- Les quantités maximales de sorption, exprimées en mg/g et obtenues à partir des études d'équilibres, sont :

	peau d'orange	Peau d'amande (dure)	peau d'amande (tendre)	écorces d'eucalyptus	feuilles de tournesol
Bleu bezanyl	<b>8.71</b>	<b>10.50</b>	<b>3.97</b>	<b>4.60</b>	<b>3.93</b>
Rouge bezanyl	<b>13.83</b>	<b>6.75</b>	<b>4.18</b>	<b>5.36</b>	<b>7.31</b>
Bleu nylosane	<b>17.40</b>	<b>2.90</b>	<b>4.40</b>	<b>7.00</b>	<b>7.60</b>

- Le processus de sorption des colorants par l'ensemble des matériaux sorbants testés suit le modèle cinétique du pseudo second ordre ;
- Les modèles testés de Langmuir et de Freundlich sont moyennement adéquats pour décrire l'équilibre de sorption de ces colorants acides dans tout le domaine de concentrations étudiées.

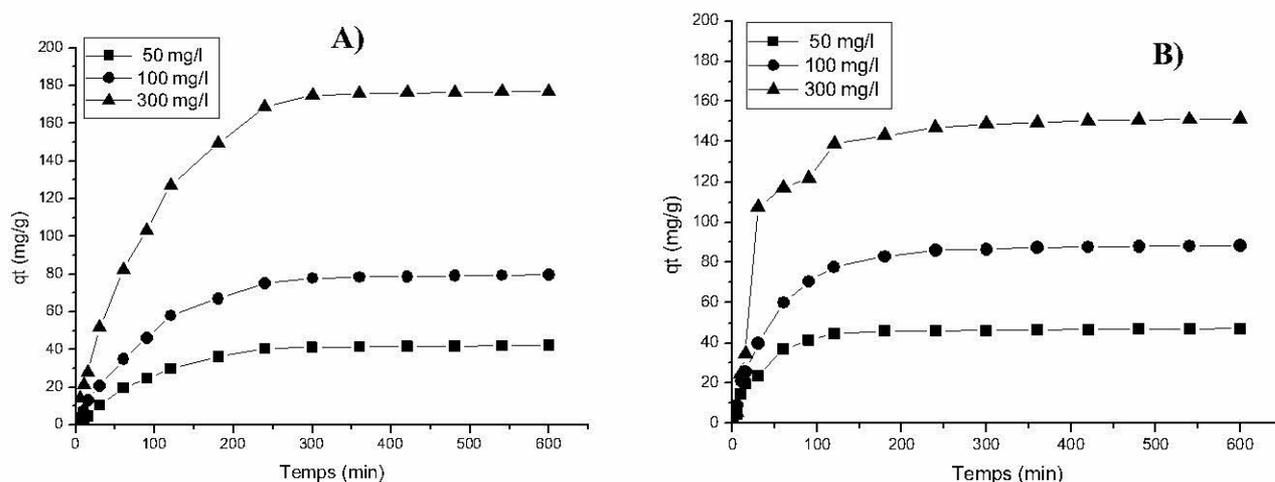
Dans la suite de cette étude, et afin d'évaluer le potentiel de ces matériaux pour éliminer des colorants basiques: bleu de méthylène (pris comme modèle) et ions métalliques lourds (cuivre et zinc), on a sélectionné uniquement deux matériaux déchets: la peau d'orange et la peau d'amande dure, qui ont montré des quantités sorbées appréciables en colorants acides et pour lesquels une grande partie du travail expérimental de cette thèse leurs a été consacrée.

## III.2.2. Etude de la sorption du bleu du méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure

### III.2.2.1. Effets du temps de contact et de la concentration initiale du colorant

#### a) Cinétique de sorption

Plusieurs expériences de sorption ont été réalisées pour étudier l'effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant (50 – 300 mg/l) sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène, respectivement par les peaux d'orange et d'amande dure. Les résultats obtenus sont présentés graphiquement sur la figure III.34 suivante:



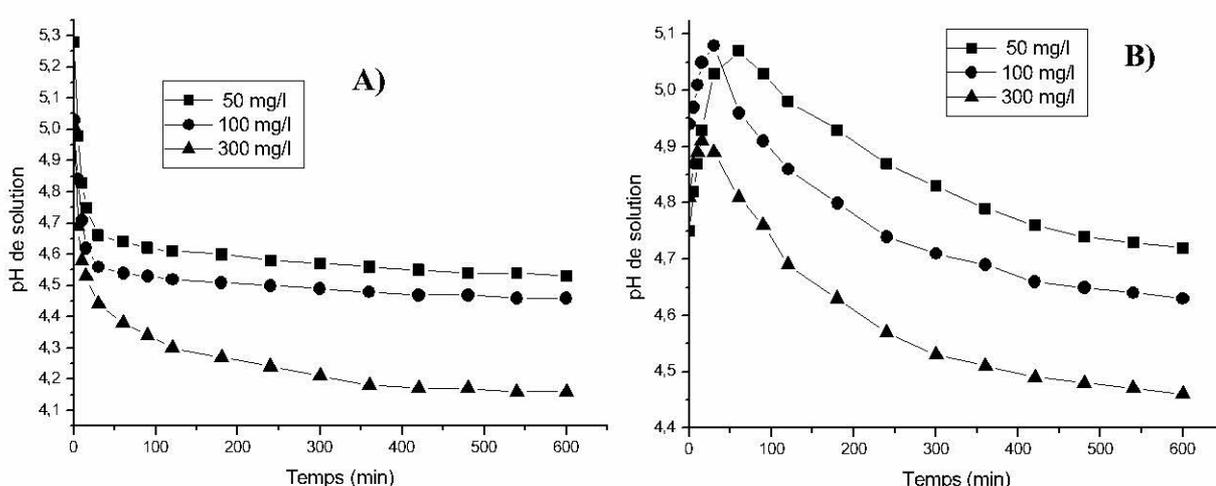
**Figure III.34:** Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la cinétique de sorption du colorant par la peau d'orange (A) et la peau d'amande dure (B) ( $m = 1\text{g/L}$ , pH de solution naturel,  $d_p = 1.25\text{-}2\text{ mm}$ ,  $N = 400\text{ tr/min}$ ,  $T^\circ = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )

Selon la figure III.34, et pour toutes les concentrations du colorant étudiées, on constate que les courbes obtenues présentent la même forme et sont caractérisées par une augmentation rapide de la quantité du colorant sorbée durant les premières minutes de contact solution-sorbant, qui s'atténue pour atteindre finalement un état stationnaire.

Sous ces conditions expérimentales, et à partir des résultats obtenus à l'équilibre, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant: approximativement 3 h ( $C_0 = 50\text{ mg/L}$ ) à 5 h ( $C_0 = 300\text{ mg/L}$ ) pour la peau d'orange. En revanche, il est pratiquement constant (5 h) pour la peau d'amande dure et ceci pour toute la gamme de concentrations initiales étudiées (50 à 300 mg/L). Par ailleurs, on a constaté qu'une augmentation du temps de contact jusqu'à 24 h n'avait d'effets significatifs sur la quantité de colorant sorbée, quel que soit le sorbant testé. La concentration initiale du colorant constitue une force motrice importante qui permet de dominer toutes les résistances de transfert de masse du colorant entre les phases aqueuses et solides. Une augmentation de la concentration initiale du colorant favorisera le processus de sorption [244].

La quantité du bleu de méthylène sorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant: approximativement 47 mg/g ( $C_0 = 50$  mg/L) à 150 mg/g ( $C_0 = 300$  mg/L) avec la peau d'orange, et de 42 mg/g ( $C_0 = 50$  mg/L) à 176 mg/g ( $C_0 = 300$  mg/L) avec la peau d'amande dure (Fig. III.34).

Au cours de la sorption du colorant par chaque matériau sorbant testé, une baisse légère dans la valeur du pH initial de la solution (Fig. III.35) suivie d'un état d'équilibre a été observée. Cela suggère que la fixation du colorant sur chacun des sorbants testés est associée soit à une libération des ions  $H_3O^+$  dans la solution ou une fixation des ions  $OH^-$  par la surface des sorbants.



**Figure III.35:** Variation du pH de la solution au cours de la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants pour différentes concentrations initiales du colorant

**A)** Peau d'orange, **B)** Peau d'amande dure

( $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $dp = 1.25-2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ C$ )

Les mêmes tendances ont été observées avec la sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande (variété tendre) [241 - 246] et la sorption de colorants acides par la peau d'orange [240]. À ce stade, des travaux d'investigations sont exigées pour comprendre les mécanismes impliqués dans la sorption du colorant par ce type de matériaux naturels complexes.

#### - Modélisation des cinétiques de sorption

Pour analyser les données des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par chaque matériau sorbant étudié sous les conditions expérimentales appliquées, on a utilisé toujours les deux modèles mathématiques issus de la littérature: le modèle du premier ordre de Lagergren [171] et le modèle du pseudo-second ordre de Y.S Ho [175, 172] sous leurs formes linéaires données par les équations (III.3) et (III.4) ci-après :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_L t / 2.3 \quad (\text{III.3})$$

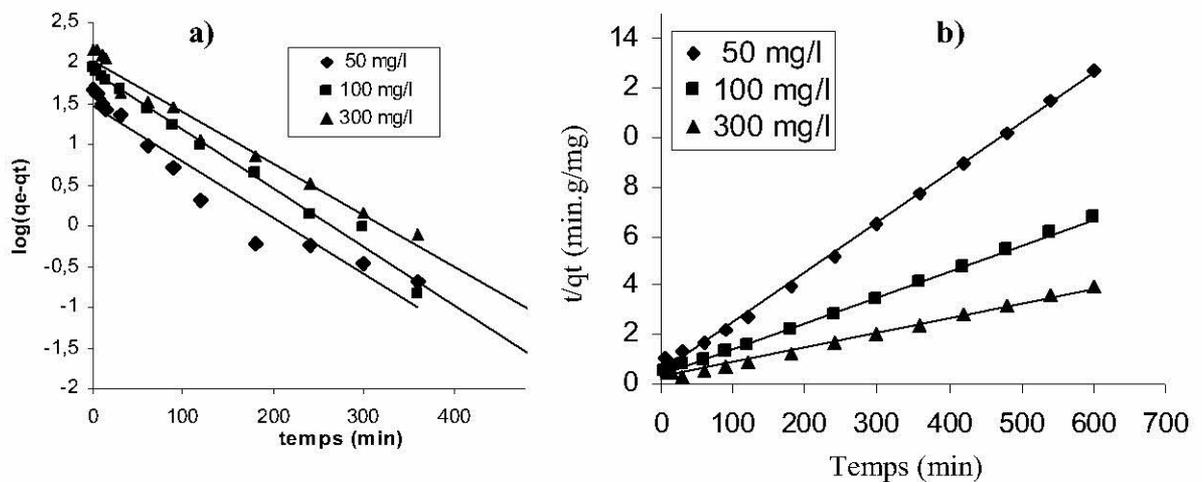
$$t / q_t = 1 / k . q_e^2 + t / q_e \quad (\text{III.4})$$

où:  $k_L$  : constante de vitesse du modèle de Lagergren ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

$k$  : constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ;

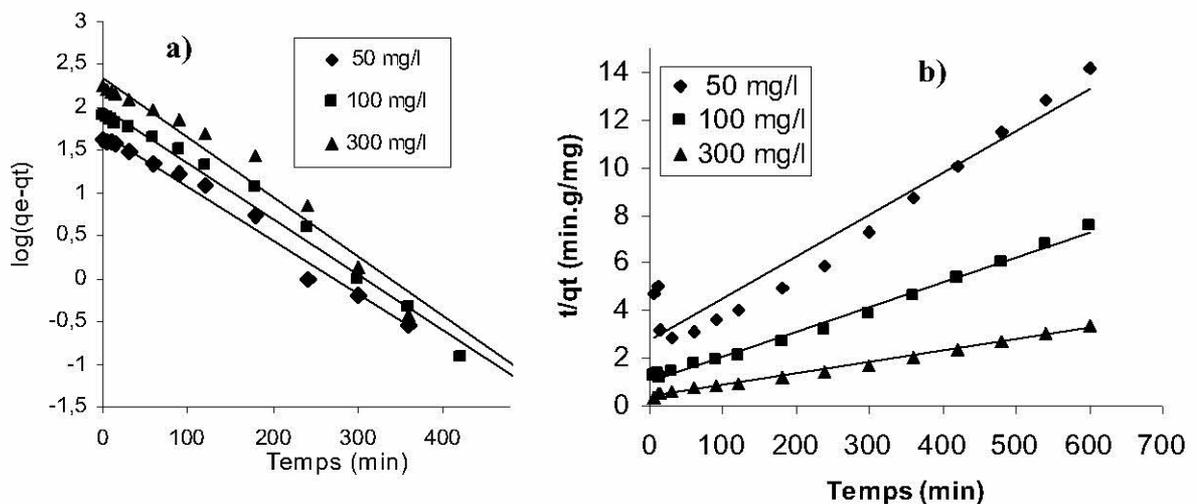
$q_e$  et  $q_t$  : quantités de colorant sorbées respectivement à l'équilibre et à un temps  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Les résultats obtenus pour les deux matériaux sorbants testés sont indiqués sur les figures III.36 et III.37 :



**Figure III.36:** Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange pour différentes concentrations initiales du colorant (Tous les points)

**a)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre  
( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



**Figure III.37:** Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure pour différentes concentrations initiales du colorant (Tous les points)

**b)** Modèle du premier ordre **b)** Modèle du pseudo-second ordre  
( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Ainsi, pour toutes les concentrations initiales du colorant étudiées, les différentes valeurs des constantes issues de la linéarisation des données de cinétique de sorption du bleu de méthylène par les deux matériaux sorbants,  $\log (q_e - q_t) = f(t)$  et  $t/q_t = f(t)$  sont consignées dans le tableau III.18.

**Tableau III.18:** Constantes des modèles cinétiques testés pour la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure:  
Effet de la concentration initiale du colorant

	Modèle cinétique du premier ordre (Tous les points)				Modèle cinétique du pseudo second ordre (Tous les points)		
	$q_{e,exp.}$ (mg/g)	$q_{e,cal.}$ (mg/g)	$k_L \cdot 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k \cdot 10^{-4}$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
$C_0$ (mg/L)	<b>Peaux d'orange</b>						
50	<b>46,590</b>	29.75	15.73	0.9355	49.55	8.25	0.9983
100	<b>87,546</b>	80.30	16.54	0.9905	94.79	3.06	0.9988
300	<b>150,301</b>	110.20	14.53	0.9704	167.78	1.22	0.9796
$C_0$ (mg/L)	<b>Peaux d'amande dure</b>						
50	<b>41.718</b>	49.51	14.38	0.9896	56.95	1.18	0.9310
100	<b>78.888</b>	99.01	14.93	0.9838	95.88	1.09	0.9924
300	<b>176.171</b>	227.86	16.05	0.9634	207.04	0.61	0.9949

Les résultats obtenus sur les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) et présentés dans le tableau III.18 montrent que les résultats des cinétiques obtenues suivent le modèle du pseudo second ordre ( $0.97 < R^2 < 0.99$ ). Comparé au modèle du premier ordre ( $0.96 < R^2 < 0.98$ ), le modèle du pseudo second ordre semble décrit mieux les cinétiques de sorption du colorant avec des bons coefficients de corrélation. Ces résultats sont en bon accord avec beaucoup de recherches effectuées sur la sorption du bleu de méthylène par des substrats cellulosiques où les résultats des cinétiques sont bien décrites par le modèle du pseudo second ordre [241-246, 247 - 248]. La capacité de sorption du colorant à l'équilibre ( $q_e$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

Cependant en tenant compte des valeurs de  $q_e$  obtenues à partir du fittage des points des deux modèles cinétiques, on constate que ni le modèle du premier ordre ni celui du pseudo second ordre n'ont l'aptitude de marcher. Les valeurs de  $q_e$  obtenues par les deux modèles diffèrent des valeurs expérimentales obtenues lors des cinétiques de sorption à l'équilibre. Les écarts entre les  $q_e$  sont relativement importants surtout pour les fortes concentrations du bleu de méthylène et ceci pour les deux matériaux sorbants étudiés. Pour ce fait, on a testé la faisabilité de couplage des deux modèles à décrire les résultats des cinétiques. Les résultats de la meilleure combinaison de couplage des deux modèles est présentés dans le tableau III.19 suivant :

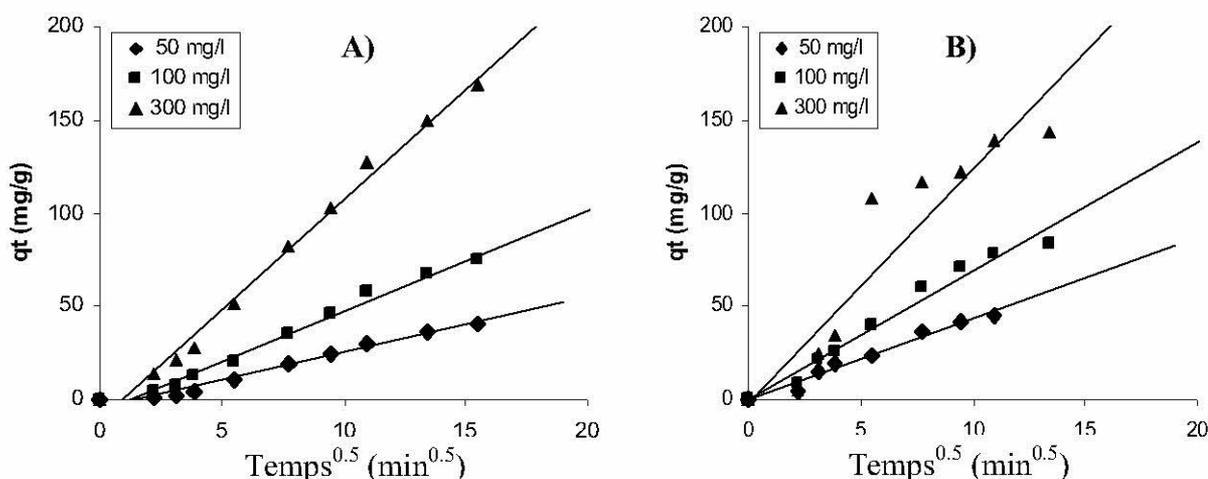
**Tableau III.19:** Constantes des vitesses des modèles cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure: Effet de la concentration initiale du colorant

		Modèle cinétique du premier ordre (t= 0 min jusqu'à t= 240 min (includ))			Modèle cinétique du pseudo second ordre (t= 240 min (includ) jusqu'à t= 600 min (includ))		
	<b>q<sub>e</sub>exp.</b> (mg/g)	<b>q<sub>e</sub>cal.</b> (mg/g)	<b>k<sub>L</sub>.10<sup>-3</sup></b> (min <sup>-1</sup> )	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub>cal</b> (mg/g)	<b>k.10<sup>-4</sup></b> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>C<sub>0</sub></b> (mg/L)	<b>Peau d'orange</b>						
50	<b>46,590</b>	37.45	20.15	0.9597	48.12	17.36	0.9999
100	<b>87.546</b>	80.73	16.86	0.9973	90.17	9.72	1
300	<b>150.301</b>	119.16	16.01	0.9468	154.08	5.97	1
<b>C<sub>0</sub></b> (mg/L)	<b>Peau d'amande dure</b>						
50	<b>41.718</b>	48.83	14.10	0.9569	43,40	13,50	0,9999
100	<b>78.888</b>	83.56	11.89	0.9869	82,58	5,82	0,9998
300	<b>176.171</b>	186.10	12.17	0.9758	181,49	3,94	0,9997

Les résultats obtenus et présentés dans le tableau III.19 montrent que du temps de contact t= 240 min jusqu'à t= 600 min, les données des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par les sorbants testés, suivent mieux le modèle cinétique du pseudo second ordre. Les coefficients de corrélations sont nettement améliorés ( $R^2 = 0.999$  à 1) et les valeurs des  $q_e$  calculées par le modèle ( $q_{e,cal}$ ) sont aussi proche de celles obtenues expérimentalement ( $q_{e,exp}$ ). Par ailleurs, on remarque également que de t = 0 min jusqu'à t= 240, le modèle du premier ordre paraît mieux pour décrire les cinétiques de sorption du bleu de méthyle par les deux sorbants investigués. Les coefficients de corrélation ainsi que les valeurs des  $q_e$  ont été améliorés par rapport à ceux indiqués dans le tableau III.18.

#### - Modèle de la diffusion intra particulaire :

Les différentes courbes  $q_t = f(t^{0.5})$  issues de l'application du modèle de la diffusion intra particulaire à la sorption du bleu de méthylène par les deux matériaux testés: la peau d'orange et la peau d'amande dure, pour différentes concentrations initiales en colorant, sont présentées sur la figure III.38.



**Figure III.38:** Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés: effet de la concentration initiale du colorant  
**A)** Peau d'amande dure **B)** Peau d'orange  
 ( $m = 1 \text{ g/l}$ , pH solution naturel,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Les résultats de la détermination des constantes du modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du bleu méthylène par la peau d'orange et la peau d'amande dure obtenues à partir des graphes:  $qt = f(t^{0.5})$  pour les différentes concentrations initiales en colorant utilisées, sont présentés dans le tableau III.20.

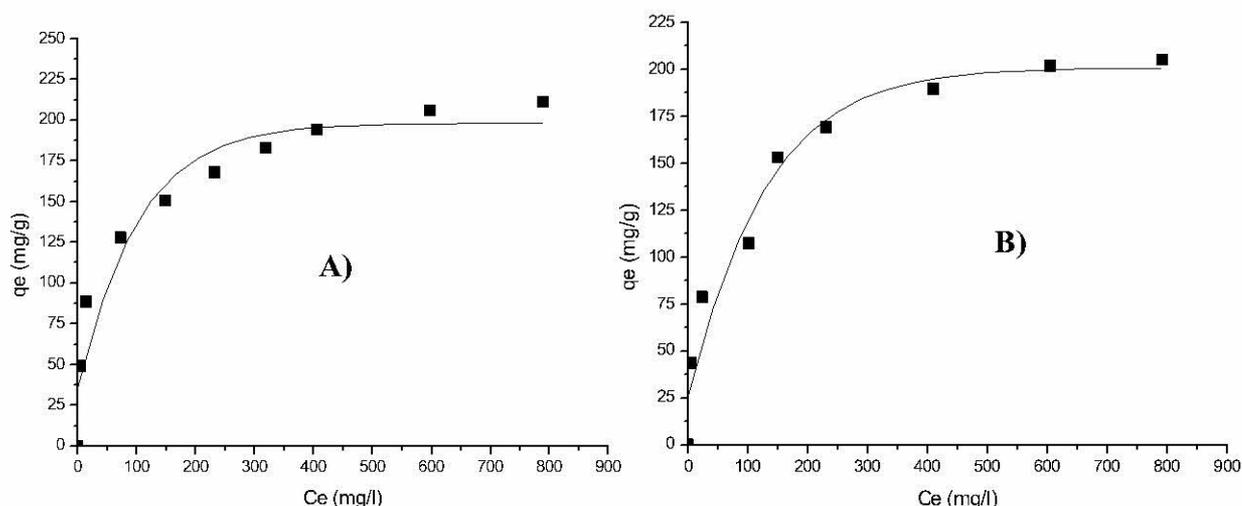
**Tableau III.20:** Constantes du modèle de Weber pour la sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange et la peau d'amande dure: effet de la concentration initiale du colorant

$C_0$ (mg/l)	50	100	300
<b>Peau d'orange</b>			
<b>ki</b>	4,38	6,89	5,49
<b>Ci</b>	-0,180	-0,120	10,934
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9723	0,9720	0,8549
<b>Peau d'amande dure</b>			
<b>ki</b>	2,98	5,38	11,81
<b>Ci</b>	-4,507	-6,023	-10,274
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9796	0,9855	0,9911

L'examen des résultats obtenus (fig III.38 et Tab III.20) montre que la diffusion interne du colorant à travers les deux matériaux testés existe et ceci pour l'ensemble des concentrations étudiées. Les droites linéaires obtenues, avec des coefficients de corrélation ( $R^2 = 0.85$  à  $0.99$ ) et ne passant pas par l'origine indiquent que la diffusion interne est présente mais ne contrôle pas tout seule le processus de sorption mais plutôt elle est associée à d'autres phénomènes de diffusion externes dans la couche limite entourant les particules de sorbants. Ce phénomène est plus accentué avec la peau d'amande dure qu'avec la peau d'orange.

### b) Équilibre de sorption

Les résultats des équilibres de sorption, communément connus comme isothermes de sorption, sont des exigences de base pour des études de sorption. Ces données fournissent les renseignements sur la capacité maximale du sorbant ou la quantité nécessaire pour éliminer une unité de masse de polluant sous les conditions du système. La figure III.39 présente les isothermes de sorption du bleu de méthylène,  $q_e = f(C_e)$ , respectivement par la peau d'orange et la peau d'amande dure à pH naturel des solutions et qui sont de type L d'après la classification de Giles et al. [168] pour l'adsorption liquide-solide.



**Figure III.39:** Isothermes de sorption du bleu de méthylène par les deux sorbants testés à 25 °C A) peau d'orange, B) peau d'amande dure ( $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $d_p = 1.25-2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $t_{eq} = 24$  h)

A partir du tracé de ces isothermes, la capacité maximale de sorption du colorant par chaque sorbant testé est approximativement 205 mg/g pour la peau d'orange et 200 mg/g pour la peau d'amande dure sous ces conditions expérimentales.

De ces résultats et par comparaison entre la peau d'orange et la peau d'amande dure, une petite différence est observée dans leurs performances. La peau d'orange est plus efficace pour l'élimination du bleu de méthylène en solutions aqueuses sous les conditions expérimentales appliquées. En prenant en considération que les deux substrats contiennent la même proportion d'hollocellulose, la différence dans leurs capacités de sorption peut être attribuée probablement aux caractéristiques physiques et/ou chimiques des deux matériaux sorbants.

Pendant les expériences d'équilibre de sorption du colorant par chacun des sorbants testés, on a aussi constaté une diminution dans la valeur du pH initial des solutions et la valeur du pH à l'équilibre varie avec la concentration initiale du colorant.

### - Modélisation des équilibres de sorption

Deux modèles ont été testés dans la présente étude pour analyser les données d'équilibre de sorption du bleu de méthylène par chacun des matériaux sorbants testés, à savoir, le modèle de Langmuir [208] et le modèle de Freundlich [210]. Cette modélisation nous permet de déterminer la capacité maximale de sorption. La qualité d'une isotherme à décrire bien les résultats expérimentaux est typiquement basée sur la valeur du coefficient de régression; c.-à-d. l'équation qui donne une valeur de  $R^2$  plus proche à l'unité est jugée comme étant adéquate.

La linéarisation du modèle de Langmuir donne la forme suivante:

$$C_e/q_e = 1/K_L \cdot q_m + C_e/q_m \quad (\text{III.5})$$

où:  $q_e$ : quantité de colorant sorbée à l'équilibre par g de sorbant (mg/g),

$q_m$ : capacité maximale de sorption du colorant par g de sorbant (mg/g),

$C_e$ : concentration du colorant à l'équilibre dans la solution (mg/L) et

$K_L$ : constant d'équilibre de Langmuir selon les conditions de température appliquées (L/mg).

Si le modèle de Langmuir est valable pour décrire les résultats expérimentaux, il doit vérifier l'équation linéarisée, dans le système de coordonnées  $C_e/q_e = f(C_e)$ , ceci nous permettra d'obtenir les constantes  $q_m$  et  $K_L$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

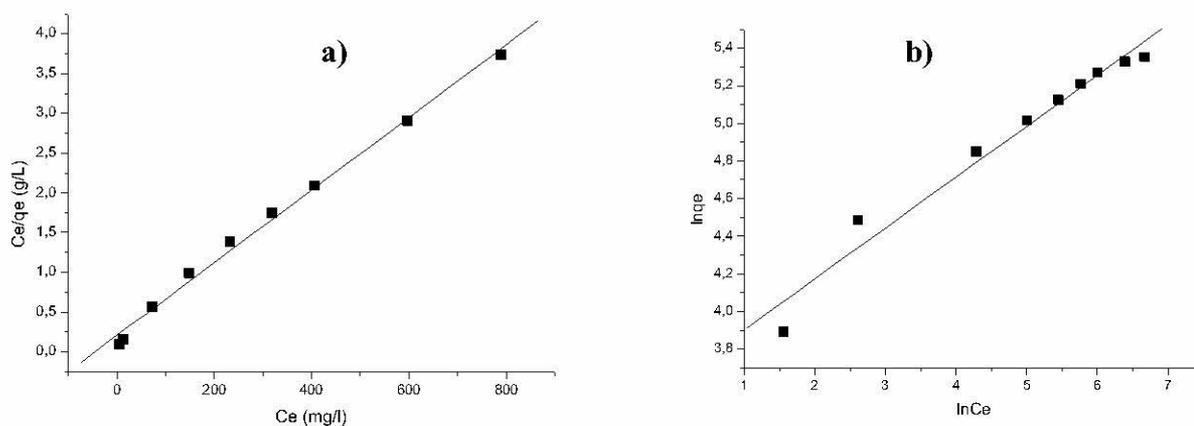
La linéarisation du modèle de Freundlich donne la forme suivante:

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (\text{III.6})$$

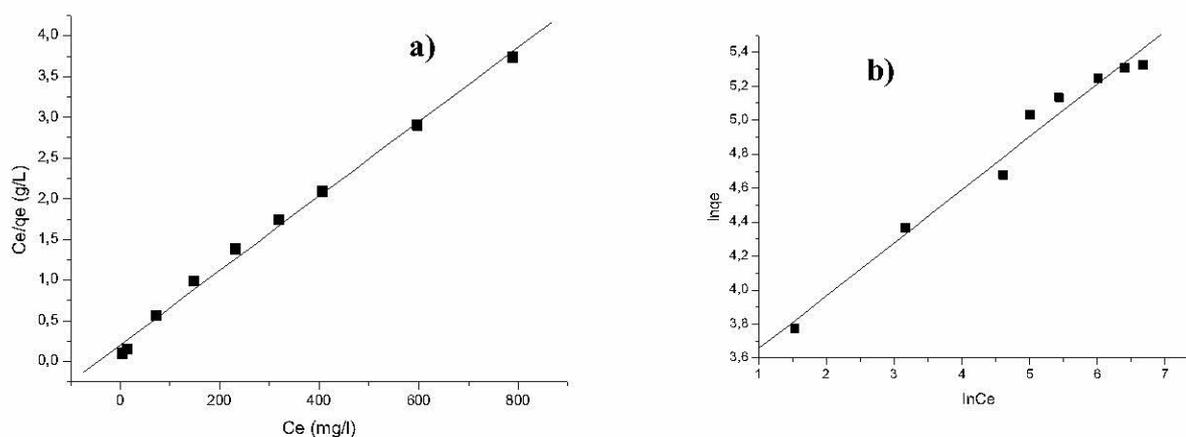
où:  $q_e$  et  $C_e$  sont définies comme précédemment,  $K_F$  et  $n$ : constantes positives du modèle fonction du système soluté-sorbant et la température,  $n < 1$ .

Si cette équation est vérifiée avec les résultats d'équilibre de sorption obtenus, on devrait obtenir une droite dans le système de coordonnées  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ . Les valeurs de la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettront de déterminer les valeurs des constantes  $n$  et  $K_F$  respectivement.

Les résultats de la modélisation des équilibres de sorption du bleu de méthylène par les deux sorbants testés sont présentés sur les figures III.40 et III.41. Le tableau III.21 donne les résultats des paramètres des deux modèles testés.



**Figure III.40:** Linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m=1$  g/L, pH initial naturel,  $dp= 1.25-2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T=25^{\circ}\text{C}$ )



**Figure III.41:** Linéarisation des isothermes de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure **a)** Modèle de Langmuir, **b)** Modèle de Freundlich ( $m=1$  g/L, pH initial naturel,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T=25^{\circ}\text{C}$ )

A partir des résultats obtenus (figures. III.40, III.41) et les paramètres des modèles déterminés et présentés dans le tableau III.21, il paraît que le modèle de Langmuir décrit d'une manière acceptable les résultats expérimentaux sur toute la gamme de concentrations du colorant étudiée avec de bons coefficients de régression ( $R^2 = 0.9927 - 0.9944$ ) comparé à celui de Freundlich ( $R^2 = 0.9675 - 0.9759$ ). Les capacités maximales de sorption du bleu de méthylène par ces matériaux sorbants sont très proches: 219 et 209 mg/g, respectivement pour la peau d'orange et la peau d'amande dure. L'isotherme de Langmuir s'est avéré plus convenable pour décrire les résultats d'équilibre de sorption du bleu de méthylène par plusieurs sorbants: la paille [50], les peaux de banane et d'orange [51], le coton [52], le bois [53], le charbon [53], la pelure du riz [53], la peau d'amande dure [245]. Le modèle a bien montré son efficacité pour décrire les résultats d'équilibre de sorption du rouge basique (Basic Red 13) par les tiges de fougères [45].

**Tableau III.21:** Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour la sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange et la peau d'amande dure

Matériau Sorbant	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$	n	$R^2$
Peau d'orange	218.82	0.022	0.9944	37.78	0.271	0.9675
Peau d'amande dure	208.82	0.017	0.9927	28.31	0.312	0.9759

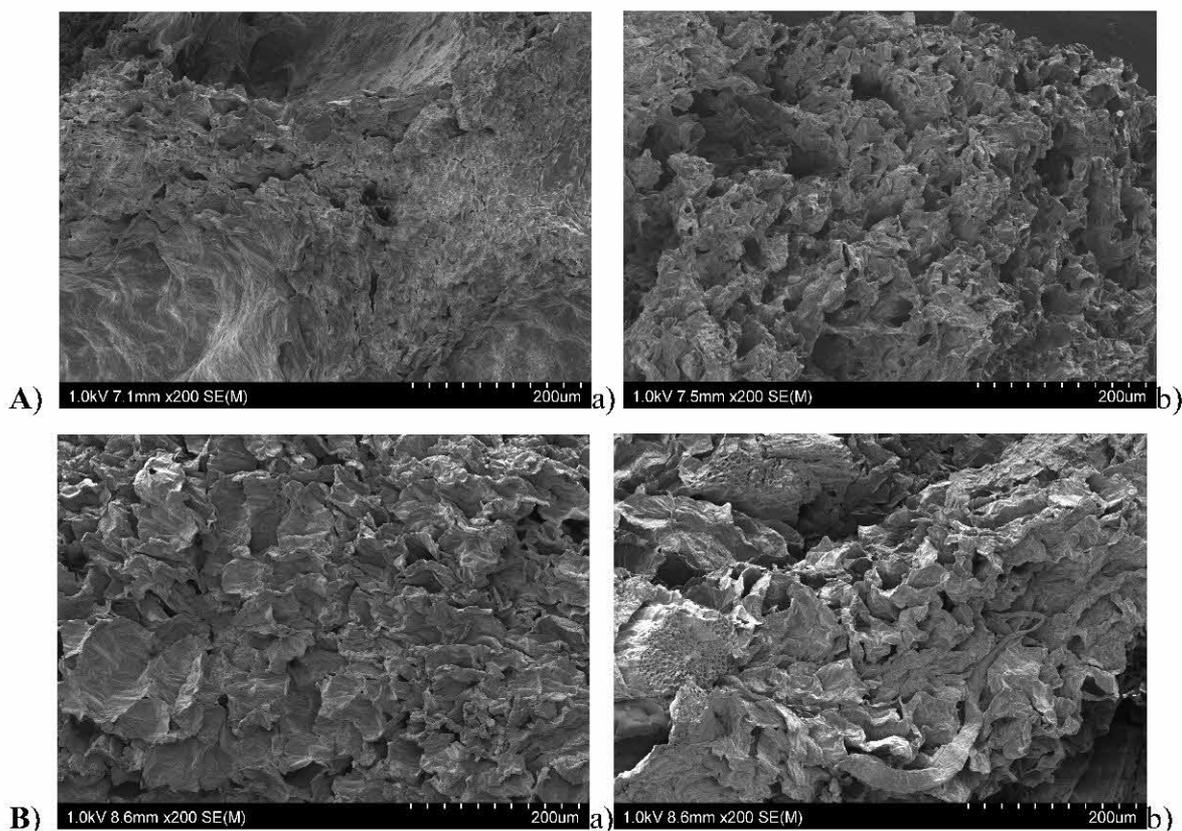
Pour comparaison, les capacités de sorption du colorant obtenues par ces deux sorbants testés sont appréciables et même plus grandes de celles d'autres déchets solides agricoles rapportés dans la littérature (tableau III.22), mais inférieures à celles obtenues avec les charbons actifs commerciaux dues à leurs grandes surfaces spécifiques, bien que cette comparaison directe reste difficile à cause de la variabilité des conditions expérimentales utilisées dans chaque étude. Les différences dans les performances de fixation du colorant sont dues aux propriétés de chaque matériau sorbant testé telles que: la structure, les groupes fonctionnels et la surface spécifique.

**Tableau III.22:** Comparaison des capacités maximales de sorption du bleu de méthylène par certains matériaux sorbants cités dans la littérature

Matériau Sorbant	$q_m$ (mg/g)	Références
Charbon actif commercial	980.3	[249]
bois	914	[53]
Filtrisorb 400	476	[250]
Peaux de Pomelo ( <i>Citrus grandis</i> )	344.83	[251]
coque du riz	312	[53]
Peaux de Jackfruit	285.71	[252]
Cotton	277	[53]
Charbon	250	[53]
Filtrisorb 300	240	[253]
Peaux d'orange	247 - 370	[254]
Peaux d'orange (variété tompson)	218	cette étude
Peaux d'amande (variété dure)	205	cette étude
La pelure de la fève	192.72	[255]
Peaux d'amande (variété tendre)	113-140	[240]
Déchets de thé	85.16	[247]
Peaux de banane	20.8	[52]
Paille	20.3	[50]
Peaux d'orange	18.6	[51]

**c) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des matériaux sorbants testés**

La morphologie des matériaux, avant et après sorption du bleu de méthylène, a été caractérisée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) et les microphotographies sont montrées sur la Figure III.42.



**Figure III.42:** Analyse par MEB des peaux d'orange (A) et d'amande dure (B) a) avant, b) après sorption du bleu de méthylène

D'après les figures III.42, Aa et Ba, avant la sorption du bleu de méthylène, les surfaces des peaux d'orange (A) et d'amande dure (B) respectivement sont très hétérogènes. La peau d'amande étant plus poreuse que la peau d'orange. Cependant, ce n'est pas le cas après la sorption du colorant où un changement considérable est observé à des degrés différents dans la morphologie des particules des deux matériaux testés. Ils paraissent plus rugueux. Ces résultats sont tout à fait en bon accord avec ceux cités par Annadurai et al. [256] qui expliquent ce phénomène par une occupation partielle des pores par les molécules du colorant.

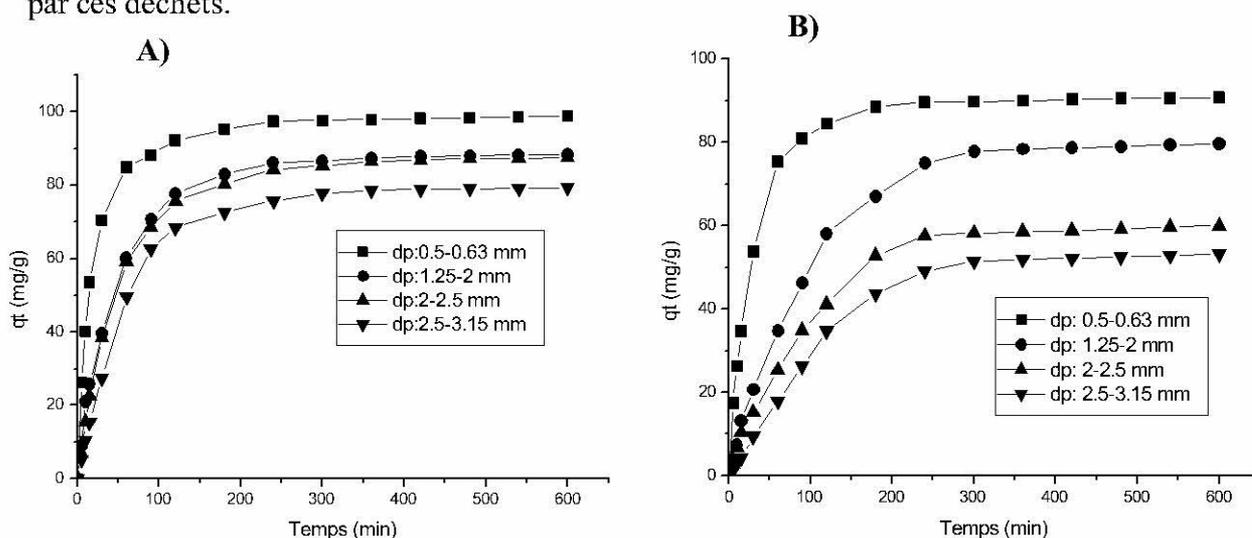
### III.2.2.2. Influence de divers paramètres expérimentaux sur la sorption du bleu de méthylène par les peaux d'orange et d'amande dure:

Plusieurs paramètres relatifs au sorbant (granulométrie du sorbant, dose du sorbant) et au milieu aqueux en contact avec le matériau (pH de la solution, température, concentration en sel en solution) ont été étudiés pour voir leur influence sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les deux sorbants étudiés.

#### a) Cinétique de sorption

##### \* Effet de la granulométrie du sorbant:

La taille des particules du sorbant peut influencer sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés. Pour cela, on a étudié l'influence de différentes granulométries (0.5-0.63, 1.25-2, 2-2.5 et 2.5-3.15 mm) sur la sorption du bleu de méthylène par ces déchets.



**Figure III.43:** Effet de la granulométrie du sorbant sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les matériaux testés ( $C_0 = 100$  mg/l;  $m = 1$  g/L, pH solution naturel,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25$  °C) **A)** peau d'orange, **B)** peau d'amande dure

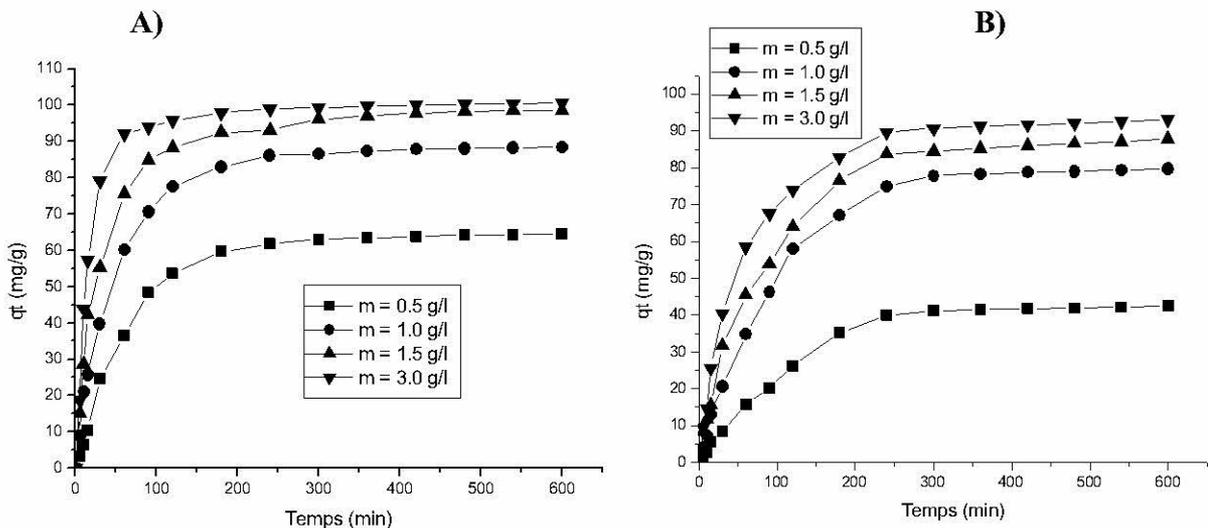
Les résultats obtenus (figure III.43) indiquent qu'une diminution dans la granulométrie du sorbant conduit à une augmentation de la quantité du colorant sorbée à l'équilibre. Ceci peut être expliqué par le fait que la surface du sorbant devient moins importante quand la taille des particules est grande. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est dépendant de la granulométrie du sorbant. Il varie de 4 h, 5 h puis à 6 h quand la granulométrie du sorbant change de 0.5-0.63, 1.25-2 à 2-2.5 et 2.5-3.15 mm pour la peau d'amande et de 4 h à 5 h quand la granulométrie du sorbant passe de 0.5-0.63 à 2.5-3.15 mm pour la peau d'orange. Les quantités de colorant sorbée à l'équilibre, pour la peau d'amande, diminuent de 90.24 à 52.55 mg/g lorsque la taille des particules augmente de 0.5/0.63 à 2.5/3.15 mm respectivement (Fig III.43B). Mêmes remarques sont faites pour la peau d'orange où les quantités de colorant

sorbée à l'équilibre diminuent de 98.14 à 78.76 mg/g lorsque la taille des particules augmente de 0.5/0.63 à 2.5/3.15 mm respectivement (Fig. III.43A). Des remarques pareilles ont été relevées par Y.S Ho et al. [38] sur la sorption d'un colorant acide (Acid Blue 9) par une argile activée où ils ont constaté que la quantité du colorant fixée par l'argile à l'équilibre diminue de 157 à 110 quand les dimensions des particules de l'argile augmentent de 0-38 à 75-106  $\mu\text{m}$ .

#### \* Effet de la dose du sorbant

Afin d'étudier l'effet de la dose du sorbant sur la cinétique de sorption du colorant par ces déchets et dans le but d'optimiser la quantité de sorbant à utiliser pour aboutir une sorption maximale du colorant, on a choisi les masses suivantes: 0.5, 1, 1.5 et 3 g.

Les résultats obtenus avec les deux matériaux sorbants testés, sont présentés sur la figure III.44 suivante:



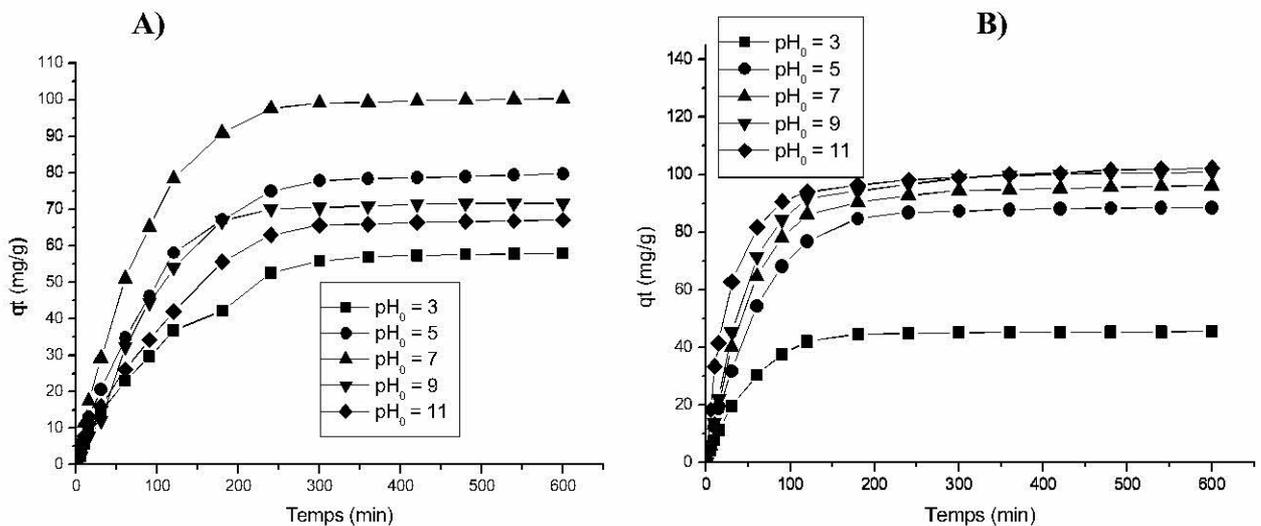
**Figure III.44:** Effet de la dose du sorbant sur la sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés **A)** peau d'orange, **B)** peau d'amande dure ( $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ ;  $d_p = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ , pH solution naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

D'après la figure III.44, on remarque que la quantité de sorption du bleu de méthylène à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la dose du sorbant utilisée en peau d'orange ou en peau amande. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est environ 4 à 5 h pour la peau d'amande dure et 3 à 4 h pour la peau d'orange. La quantité de bleu de méthylène sorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la masse du sorbant employée. Elle varie de 41.94 à 91.89 mg/g et de 63.91 à 99.95 mg/g lorsque la masse varie de 0.5 à 3.0 g respectivement pour la peau d'amande dure et la peau d'orange. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'en augmentant la dose du sorbant, on augmente le nombre de sites de

sorption disponibles pour interaction entre sorbant-soluté entraînant ainsi une augmentation dans la quantité de colorant sorbée par le matériau [48].

**\* Effet du pH initial de la solution :**

Le pH de la solution est un paramètre important qui contrôle tout processus d'adsorption. Pour étudier l'effet du pH initial de la solution sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène respectivement par la peau d'amande et la peau d'orange, on a travaillé sur une gamme de pH variable de 3 à 11. L'ajustement du pH initial ( $pH_0$ ) de la solution à différentes valeurs, a été effectué en utilisant des solutions à 0.1 N d'acide chlorhydrique HCl et d'hydroxyde de sodium NaOH. Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur la figure III.45.



**Figure III.45:** Effet du pH initial de la solution sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants testés **A)** peau d'orange, **B)** peau d'amande (dure) ( $C_0 = 100$  mg/l;  $m = 1$  g/L,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Comme montré sur la figure III.45, le pH initial de la solution influe considérablement sur la quantité de colorant sorbée. En effet, on constate que :

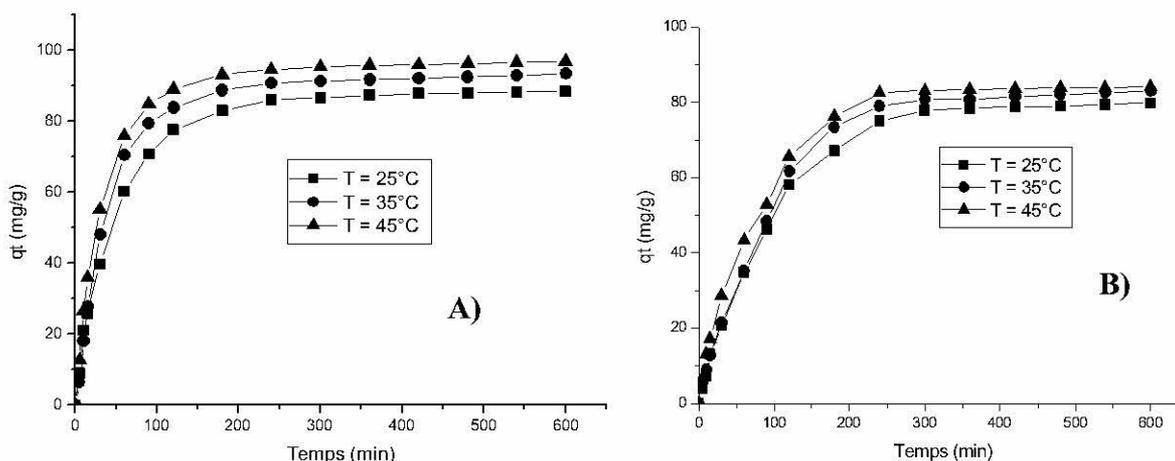
- Pour la peau d'orange: la quantité de bleu de méthylène sorbée à l'équilibre augmente quand le pH de la solution augmente de 3 à 9. Au-delà de  $pH_0 = 9$ , il n'y a pas un changement considérable dans la quantité fixée par le sorbant.
- Pour la peau d'amande dure: la quantité de bleu de méthylène sorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation du pH de la solution de 3 à 7. Au-delà de  $pH_0 = 7$ , la quantité de colorant sorbée diminue considérablement. La littérature rapporte qu'à des valeurs de pH très faibles, le colorant devient protonisé et la répulsion électrostatique entre le colorant et le sorbant chargé positivement conduit à une diminution dans la quantité de colorant sorbée [257].

En outre, la valeur du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) pour la peau d'orange est 3.8 et pour la peau d'amande dure est de 4.65. Pour des valeurs de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ , la charge de la surface des sorbants est positive et conduit à des répulsions avec le bleu de méthylène. Aux valeurs de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ , la surface des sorbants est chargée négativement et elle est susceptible de produire des interactions électrostatiques avec la molécule du colorant.

Enfin pour les deux matériaux testés, on constate que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend du  $\text{pH}$  initial de la solution. Il est variable de 4 à 6 h et augmente avec l'augmentation du  $\text{pH}_0$ . Les quantités de colorant sorbées à l'équilibre sont: 100.11 mg/g ( $\text{pH}_0 = 9$ ) avec la peau d'orange et 99.50 mg/g ( $\text{pH}_0 = 7$ ) avec la peau d'amande dure, et sont dues à l'interaction du bleu de méthylène avec les différents groupements présents sur la surface des sorbants.

#### \* Effet de la température

La température joue un rôle important dans les phénomènes de sorption. A cet effet, l'effet de la température sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par ces matériaux déchets testés, a été étudié en expérimentant les températures: 25, 35 et 45°C.

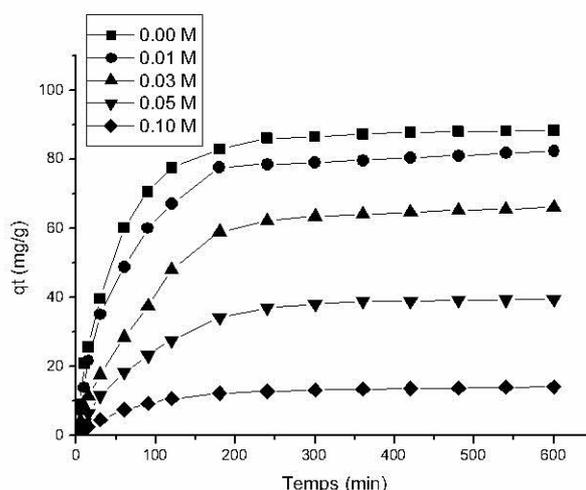


**Figure III.46:** Effet de la température sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par les matériaux sorbants **A)** peaux d'orange, **B)** peaux d'amande (dure) ( $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ ,  $m = 1 \text{ g/L}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ ,  $\text{pH}$  initial libre,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ).

Les résultats obtenus et présentés sur la figure III.46, montrent qu'une augmentation de la température de 25 à 45°C conduit à une légère augmentation dans la quantité de colorant fixée à l'équilibre et ceci pour les deux sorbants utilisés: 87,55 mg/g à 96,00 mg/g et 78,89 mg/g à 83,55 mg/g, respectivement, pour la peau d'orange et la peau d'amande dure. Cette augmentation indique que le processus de sorption du bleu de méthylène par ces matériaux déchets est endothermique. Le temps d'équilibre varie de 4 à 5 h pour les différentes températures choisies.

### \* Effet de la concentration en NaCl en solution

Pour étudier l'effet de la présence de sels en solutions (ou force ionique) sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange, on a choisi différentes concentrations initiales en sel de chlorure de sodium (NaCl): 0.01, 0.03, 0.05 et 0.10 M. Les résultats obtenus lors de cette étude, sont présentés sur les figures III.47.

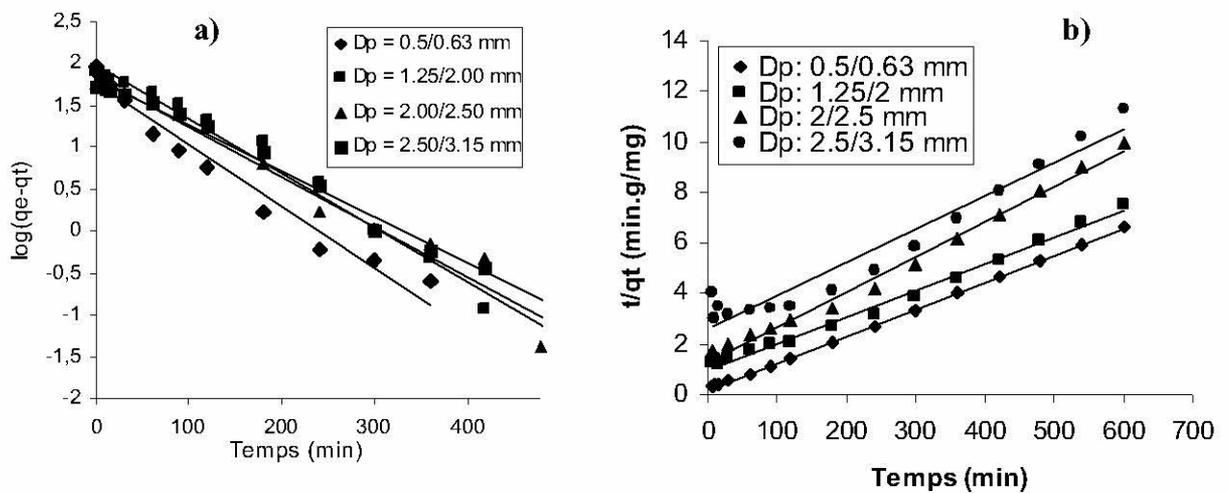


**Figure III.47:** Effet de la concentration en NaCl en solution sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/l,  $dp = 1.25 - 2$  mm, pH solution libre,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

En examinant les résultats des figures III.47, on remarque que l'augmentation de la force ionique de 0.01 à 0.1 M conduit à une diminution dans la quantité de colorant sorbée à l'équilibre de 81.51 à 14 mg/g. Le temps de contact nécessaire à l'équilibre est variable de 5 à 7 heures. L'effet de la force ionique peut être expliqué comme suit: l'attraction électrostatique paraît être un mécanisme important, comme c'est indiqué par les résultats où à force ionique élevée, l'augmentation de la quantité de sel (NaCl) peut aider à rendre la surface du sorbant non facilement accessible au bleu de méthylène et diminue ainsi la quantité du colorant sorbée. Ahsan Habib [258] rapporte que lorsqu'un solide adsorbant est en contact avec une espèce de sorbat en solution, ils sont liés pour être entourés par une double couche diffuse électrique. L'épaisseur de cette dernière est d'autant plus importante que la présence d'électrolytes est considérable. La présence de sels inhibe les particules du sorbant et le bleu de méthylène de se rapprocher. Signalons par ailleurs que la littérature ne rapporte que très peu d'études sur l'influence de la force ionique sur la fixation des colorants par les matériaux sorbants.

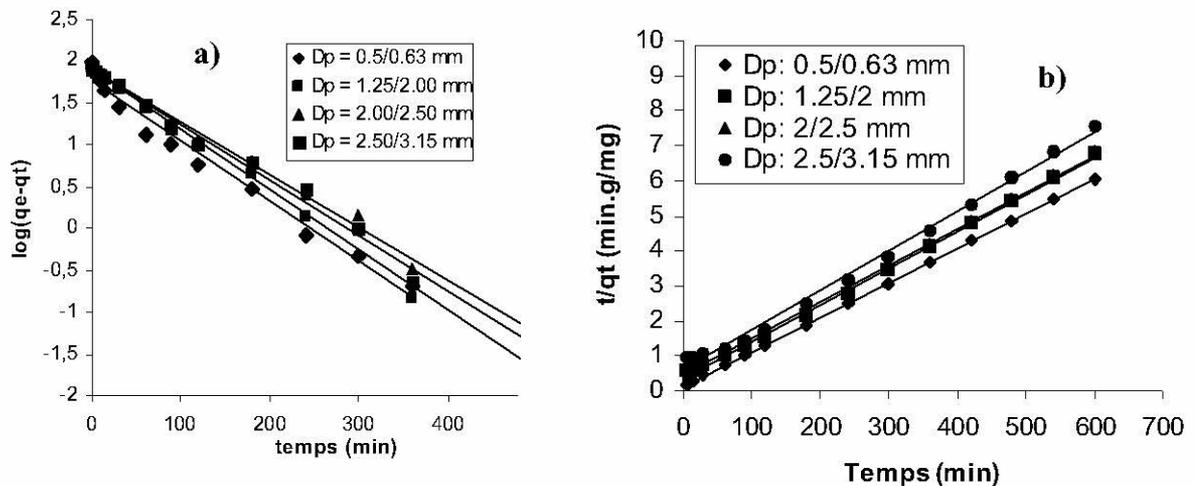
### - Modélisation des cinétiques de sorption

Pour les différents paramètres étudiés, la modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure et la peau d'orange été faite en utilisant toujours les deux modèles cinétiques: modèle du premier ordre et modèle du pseudo-second ordre. Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur les figures (III.48, III.49), (III.50, III.51), (III.52, III.53), (III.54, III.55) et III.56 respectivement pour l'étude de l'effet de: la granulométrie du sorbant, la dose du sorbant, le pH initial de la solution, la température de la solution et la concentration en NaCl en solution.



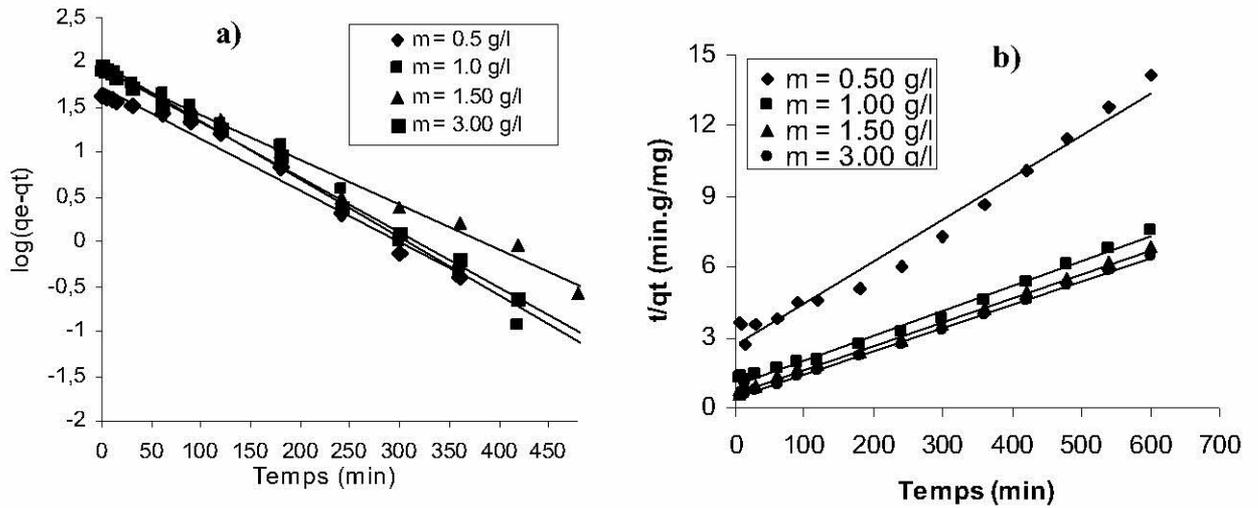
**Figure III.48 :** Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure: effet de la granulométrie du sorbant

a) Modèle du premier ordre b) Modèle du pseudo-second ordre



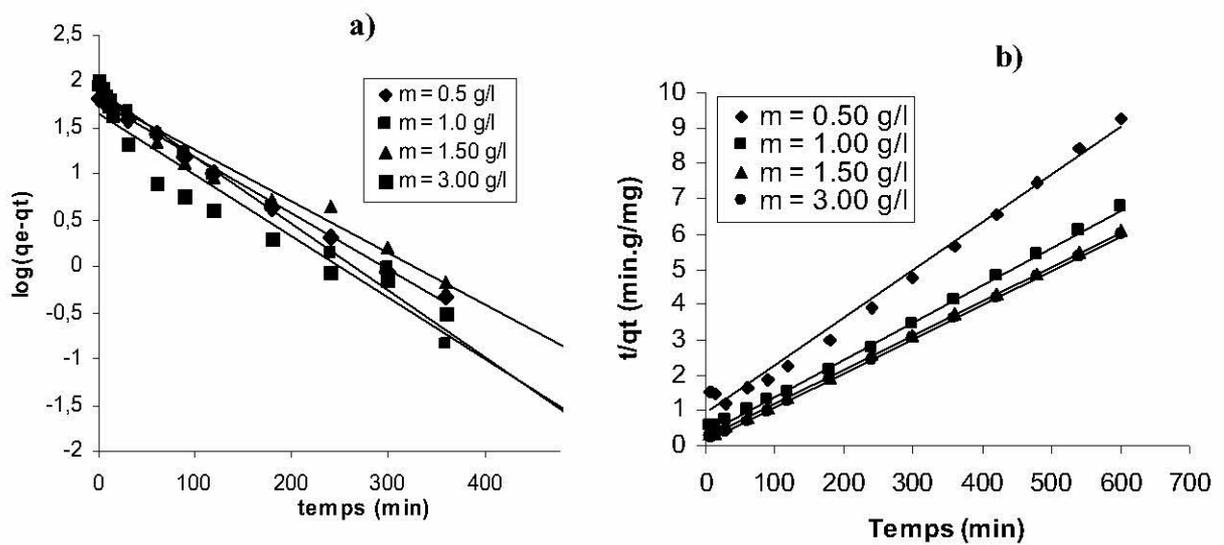
**Figure III.49:** Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la granulométrie du sorbant

a) Modèle du premier ordre b) Modèle du pseudo-second ordre



**Figure III.50** : Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'amande dure: effet de la dose du sorbant

a) Modèle du premier ordre b) Modèle du pseudo-second ordre



**Figure III.51** : Modélisation des cinétiques de sorption du bleu de méthylène par la peau d'orange: effet de la dose du sorbant

a) Modèle du premier ordre b) Modèle du pseudo-second ordre

### III.3. Etude de la sorption des métaux lourds par la peau d'amande dure

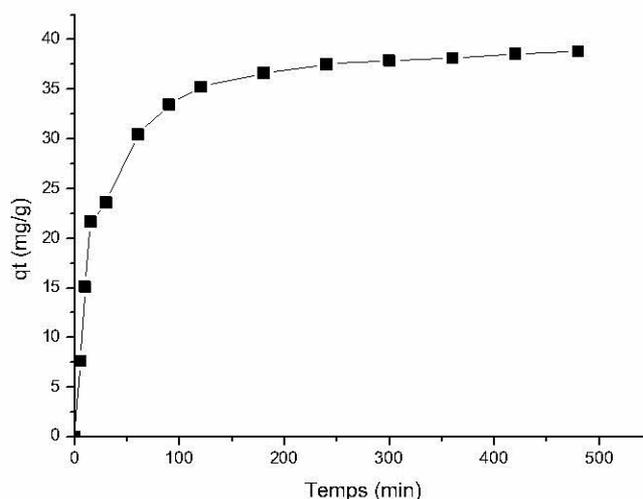
Suite à une rupture de stock de la peau d'orange, l'étude de la sorption des ions métalliques lourds ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) sera effectuée uniquement sur la peau d'amande dure. Le choix de ces ions métalliques a été fait en raison de leur disponibilité au laboratoire ainsi que de la présence des moyens analytiques de ces paramètres (dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique) notamment les lampes cathodiques spécifiques à chaque élément.

#### III.3.1. Sorption du cuivre par la peau d'amande dure

##### III.3.1.1. Cinétique de sorption

###### a) - Effet du temps de contact

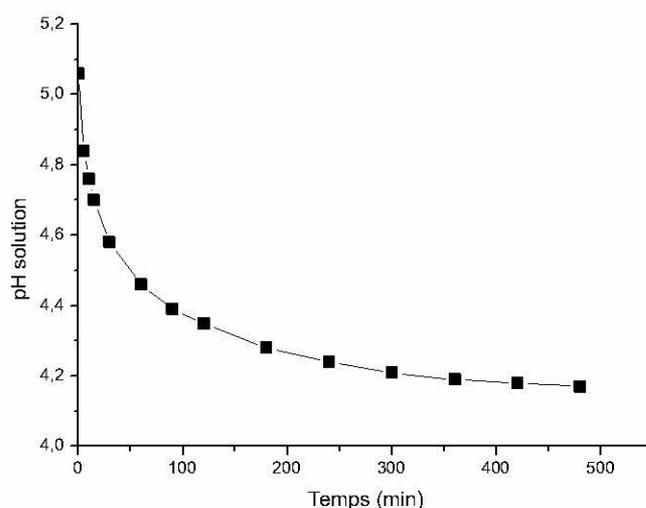
Les résultats obtenus de l'étude cinétique de sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  à partir de solutions aqueuses synthétiques pour une concentration initiale de 100 mg/l, sont présentés sur la figure III.93 suivante:



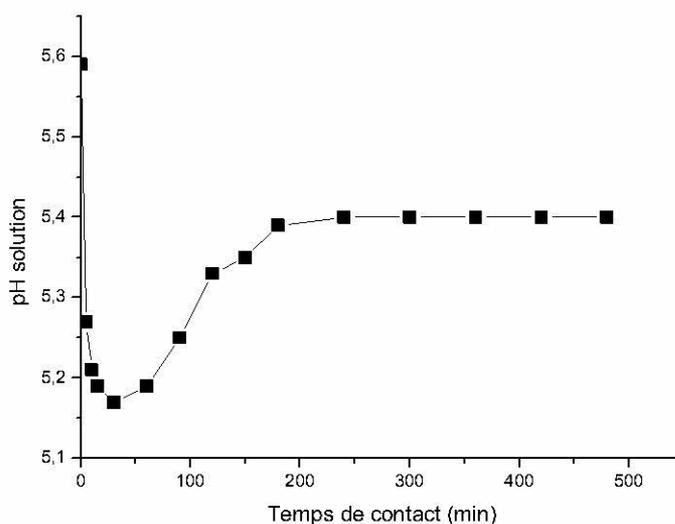
**Figure III.93:** Cinétique de sorption du cuivre par la peau d'amande dure pour  $C_0 = 100$  mg/l ( $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25-2$  mm,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Sur la figure III.93, on remarque que la courbe de cinétique de sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure présente une allure caractérisée par une forte augmentation de la quantité de cuivre fixée durant les premières minutes de contact solution – matériau qui s'atténue pour atteindre finalement un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre est d'environ 4 h. Une augmentation du temps de contact jusqu'à 8 h n'a pas montré d'effets significatifs sur la quantité de cuivre sorbée. A l'équilibre, la quantité d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  fixée par la peau d'amande dure est d'environ 38.34 mg/g. Un temps d'équilibre de 5 h a été trouvé très suffisant pour atteindre l'équilibre de sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par les feuilles de tournesol à pH naturel de solution et pour une concentration initiale en métal de 100 mg/l [204].

En outre, on a constaté durant le phénomène de sorption du cuivre par la peau d'amande dure, une diminution ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{init}} - \text{pH}_{\text{éq.}} = 0,85$ ) dans la valeur du pH initial de la solution (figure III.94) pour atteindre enfin un état d'équilibre. Ce phénomène peut-être interprétée par une possible fixation d'ions  $\text{OH}^-$  sur la surface du sorbant ou un relargage d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  à partir de la surface du matériau sorbant testé parallèlement au phénomène de sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Les mêmes remarques ont été relevées avec la peau d'amande en contact seul avec une eau distillée où on a constaté une diminution dans la valeur du pH de la solution d'environs 0.20 unités entre l'état initial et d'équilibre (figure III.95).



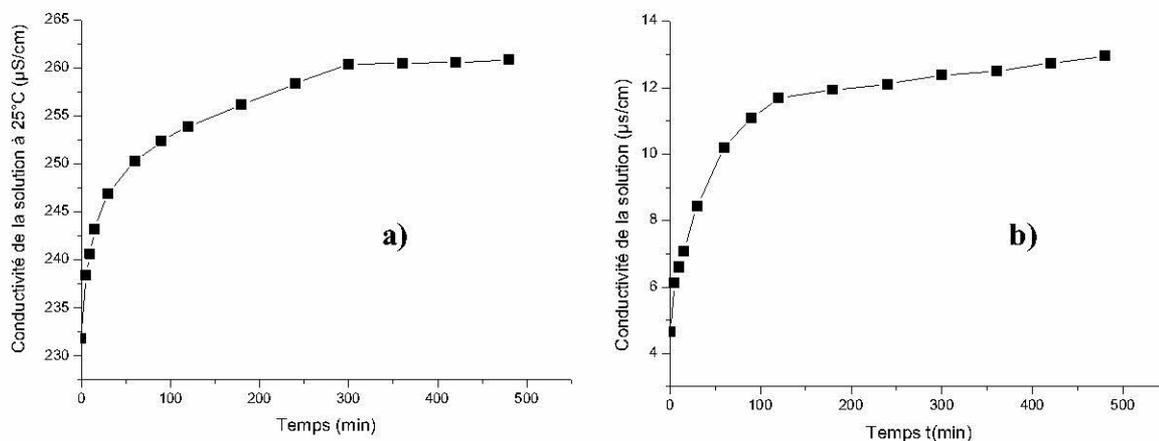
**Figure III.94:** Variation du pH de la solution au cours de la sorption du cuivre par les peaux d'amande pour  $C_0 = 100 \text{ mg/l}$   
( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



**Figure III.95:** Variation pH d'une eau distillée en contact avec la peau d'amande dure  
( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

De plus, on a remarqué une augmentation dans la valeur de la conductivité de la solution ( $\Delta\text{Cond} = \text{Cond}_{\text{eq}} - \text{Cond}_{\text{init}} = + 28,6 \mu\text{S/cm}$ ) entre l'état initial et d'équilibre (figure III.96a).

Des test à blanc avec la présence de la peau d'amande dure seule en contact avec une eau distillée ( $m/v = 1\text{g/L}$ ), ont été réalisés (Fig. III.96b) dans les mêmes conditions qu'en présence de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans le but de comprendre le changement observé dans la valeur initiale de la conductivité de la solution.



**Figure III.96:** Evolutions de la conductivité de la solution

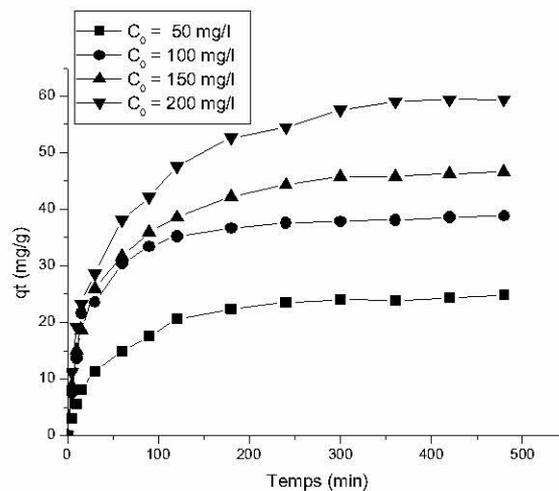
**a)** Au cours de la sorption du cuivre par la peau d'amande dure pour  $C_0 = 100 \text{ mg/l}$  ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

**b)** peau d'amande seul en contact avec une eau distillée (pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

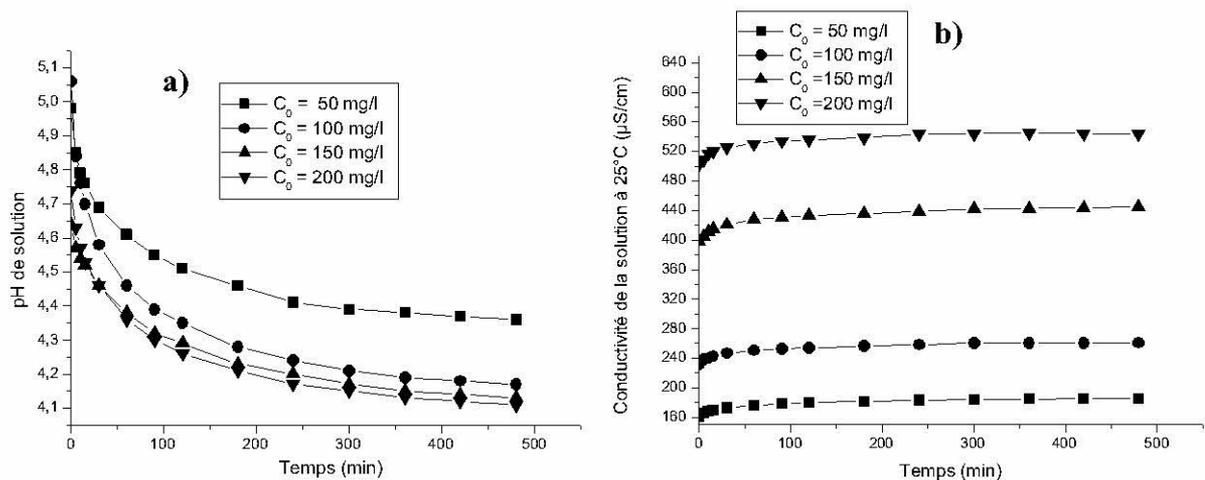
Selon la figure III.96, on constate qu'il y'a une augmentation dans la valeur de la conductivité de la solution en présence/absence de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Ceci est dû à une libération d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solution confirmée par la diminution du pH et probablement à un relargage d'ions minéraux en solution par le matériau sorbant testé. En effet, l'analyse quantitative par l'EDAX de la peau d'amande (voir dans la suite de ce chapitre) a révélé la présence d'éléments chimiques ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) qui sont, peut être relargués en solution ou échangés avec l'ion cuivre présent en solution.

### **b) Effet de la concentration initiale en métal ( $\text{Cu}^{2+}$ )**

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du cuivre sur la cinétique de sorption du métal par la peau d'amande dure, on a utilisé quatre concentrations initiales en ion  $\text{Cu}^{2+}$ : 50, 100, 150 et 200 mg/l. Les expériences de sorption ont été faites sous un pH initial naturel de solution. Les résultats obtenus de l'étude cinétique de sorption sont représentés sur les figures III.97, III.98 suivantes :



**Figure III.97:** Cinétique de sorption du  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure pour différentes concentrations initiales en métal ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25 - 2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



**Figure III.98:** Variations du pH (a) et de conductivité (b) de la solution au cours de la sorption du cuivre par la peau d'amande dure pour différentes concentrations initiale en métal ( $m = 1 \text{ g/L}$ , pH initial naturel,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $dp = 1.25-2 \text{ mm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

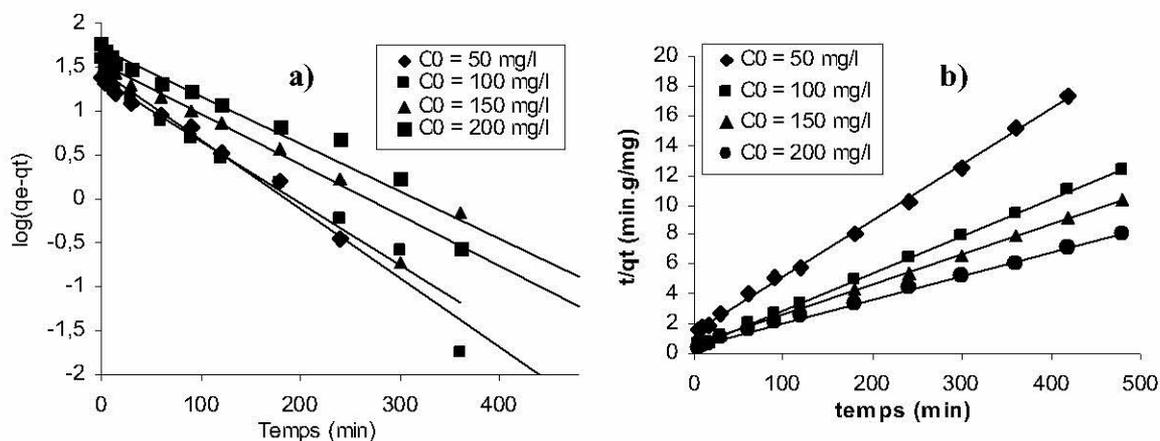
La figure III.97 montre que les différentes courbes obtenues de cinétique de sorption du cuivre ont une même allure. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est variable de 4 à 6 h dépendant de la concentration initiale en cuivre. Plus la concentration initiale en cuivre augmente plus la quantité de cuivre sorbée à l'équilibre croit:  $23.93 \text{ mg/g}$  ( $C_0 = 50 \text{ mg/l}$ ) et  $59.27 \text{ mg/g}$  ( $C_0 = 200 \text{ mg/l}$ ).

Concernant les variations du pH et de la conductivité de la solution au cours du phénomène de sorption (Fig. III.98), on remarque que les courbes présentent les mêmes tendances et ceci quelle que soit la concentration initiale du métal étudiée. Une nette diminution dans la valeur du pH jusqu'à stabilisation et une légère augmentation dans la

valeur de la conductivité puis stabilisation au bout de 5 h aussi. Ces remarques confirment les observations faites lors de l'étude cinétique à 100 mg/L.

### - Modélisation des cinétiques de sorption

Pour la modélisation des cinétiques de sorption du cuivre par la peau d'amande dure, on a utilisé toujours les modèles cinétiques du premier ordre de Lagergren [171] et du pseudo-second ordre de Ho [98, 172]. Les valeurs des constantes des modèles ainsi obtenus sont présentées respectivement sur la figure III.99 et le tableau III.45.



**Figure III.99:** Modélisation de la cinétique de sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure pour différentes concentrations initiales en métal:  
a) Modèle du premier ordre b) Modèle du pseudo-second ordre

**Tableau III.45:** Constantes des modèles issues de la linéarisation de la cinétique de sorption du cuivre par la peau d'amande dure: effet de la concentration initiale en métal

$C_0$ (mg/l)	50	100	150	200
<b>Modèle du premier ordre</b>				
$q_{e\text{exp}}$ (mg/g)	24.60	37.92	45.93	57.65
$q_{e\text{cal}}$ (mg/g)	16.63	29.64	35.40	58.03
$k_L \cdot 10^{-2}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.90	2.00	1.34	1.71
$R^2$	0.9101	0.9778	0.9221	0.8757
<b>Modèle du pseudo-second ordre</b>				
$q_{e\text{cal}}$ (mg/g)	26.35	40.13	49.12	63.49
$k \cdot 10^{-4}$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	10.15	13.90	7.41	4.74
$R^2$	0.9985	0.9999	0.9994	0.9981

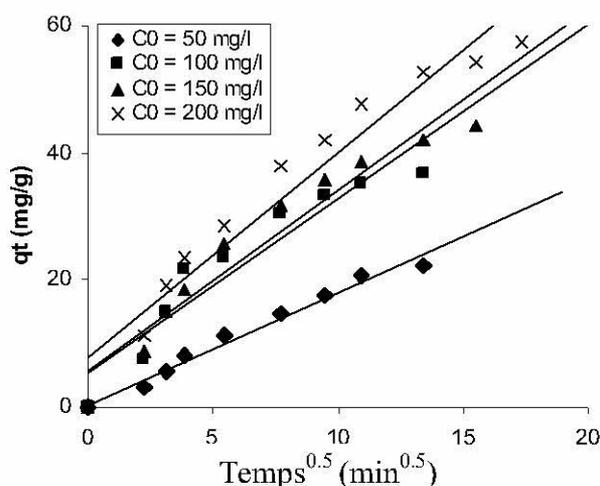
D'après les valeurs obtenues des constantes des modèles (tableau III.45), on remarque que dans tout le domaine de concentrations étudiées, le modèle de pseudo-second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique de sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure avec de bons coefficients de corrélation ( $R^2 = 0.9981 - 0.9999$ ), comparé à celui du premier ordre ( $R^2 = 0.8757 - 0.9778$ ). Ce modèle a été trouvé comme très adéquat pour décrire les cinétiques de sorption du cuivre par plusieurs sorbants naturels, en l'occurrence: les feuilles

de tournesol sèches [204], les boues activées sèches [205], les pulpes de betteraves [130], les tiges de la fougères [185] et la tourbe [98], [181].

La quantité de cuivre sorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du cuivre. Les valeurs de  $q_e$  déterminées à partir du modèle de pseudo-second ordre (Tableau III.45) sont très proches de celles obtenues expérimentalement à partir des cinétiques de sorption du cuivre à l'équilibre.

#### - Modèle de la diffusion intra particulaire :

Les différentes courbes  $qt = f(t^{0.5})$  issues de l'application du modèle de la diffusion intra particulaire à la sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure, pour différentes concentrations initiales en métal, sont présentées sur la figure III.100



**Figure III.100 :** Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure: effet de la concentration initiale du colorant ( $m = 1 \text{ g/l}$ , pH solution naturel,  $dp = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Les résultats de la détermination des constantes du modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure obtenues à partir des graphes:  $qt = f(t^{0.5})$  pour les différentes concentrations initiales en métal utilisées, sont présentés dans le tableau III.46.

**Tableau III.46:** Constantes du modèle de Weber pour la sorption du cuivre par la peau d'amande dure: effet de la concentration initiale du métal

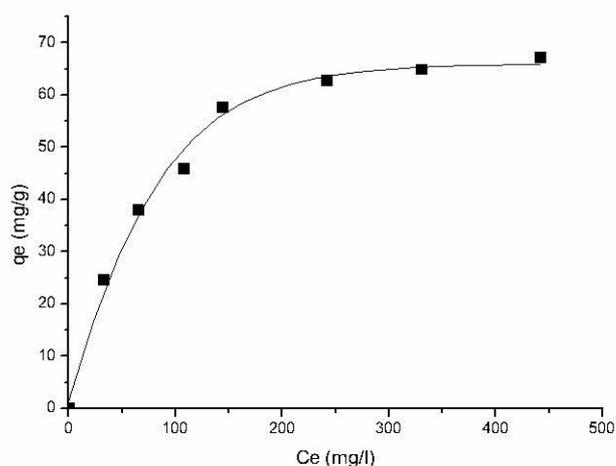
$C_0$ (mg/l)	50	100	150	200
$k_i$	1.765	2.755	2.851	3.228
$C_i$	0.4379	5.3737	5.623	7.944
$R^2$	0,9821	0,8976	0,9361	0,9419

L'examen des résultats obtenus (tableau III.46 et fig III.100) montre que la diffusion interne de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  à travers la peau d'amande dure testé existe et ceci quelle que soit la

concentration initiale en métal étudiée. Les droites linéaires obtenues, avec des coefficients de corrélation ( $R^2 = 0.8976$  à  $0.9821$ ) et ne passant pas par l'origine, indiquent que la diffusion interne ne contrôle pas seule le processus de sorption mais plutôt elle est associée à d'autres phénomènes de diffusion, probablement à la diffusion externe dans la couche limite des particules.

### III.3.1.2. Equilibre de sorption

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.101.



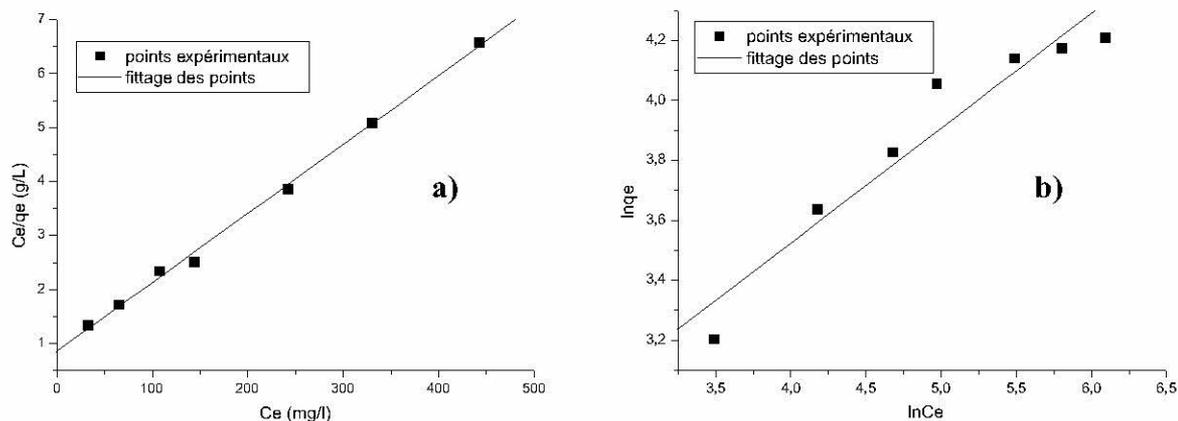
**Figure III.101:** Isotherme de sorption du cuivre par la peau d'amande dure à 25 °C ( $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25-2$  mm,  $teq = 24$  h)

Comme le montre la figure III.101, la courbe obtenue de l'isotherme de sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par la peau d'amande dure à pH initial naturel, présente une allure caractérisée par une forte augmentation dans la quantité de cuivre sorbée pour les faibles concentrations en métal à l'équilibre suivie d'un palier correspondant ainsi à une saturation des sites de sorption et à la formation d'une monocouche. Cette allure ressemble à celle de type L d'après la classification de Giles [168]. La peau d'amande dure présente une grande capacité de sorption de cuivre: environ 64 mg/g.

Durant les expériences d'équilibre de sorption du cuivre par la peau d'amande dure, il a été observé une diminution dans la valeur du pH initial de solution pour toutes les concentrations initiales en cuivre utilisées. En revanche, les valeurs de la conductivité ont augmenté. Ces remarques confirment ainsi celles faites précédemment dans l'étude cinétique de sorption. Les valeurs du pH et de la conductivité à l'équilibre sont fonction de la concentration initiale en cuivre dans la solution.

### - Modélisation des isothermes de sorption

La modélisation de l'isotherme de sorption du cuivre par la peau d'amande dure a été faite en utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich cités précédemment. Les résultats de leurs linéarisation dans le système:  $C_e/q_e = f(C_e)$  et  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  respectivement pour Langmuir et Freundlich, sont présentés sur la figure III.102:



**Figure III.102:** Modélisation des isothermes de sorption du cuivre par la peau d'amande dure  
 a) Modèle de Langmuir, b) Modèle de Freundlich  
 ( $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25-2$  mm,  $teq = 24$  h)

Les paramètres des modèles ainsi obtenus à partir de leurs pentes et ordonnées à l'origine, sont présentés dans le tableau III.47 suivant.

**Tableau III.47:** Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour les isothermes de sorption du cuivre par la peau d'amande dure à 25°C

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
78.25	0.015	0.9968	7.336	0.38	0.9233

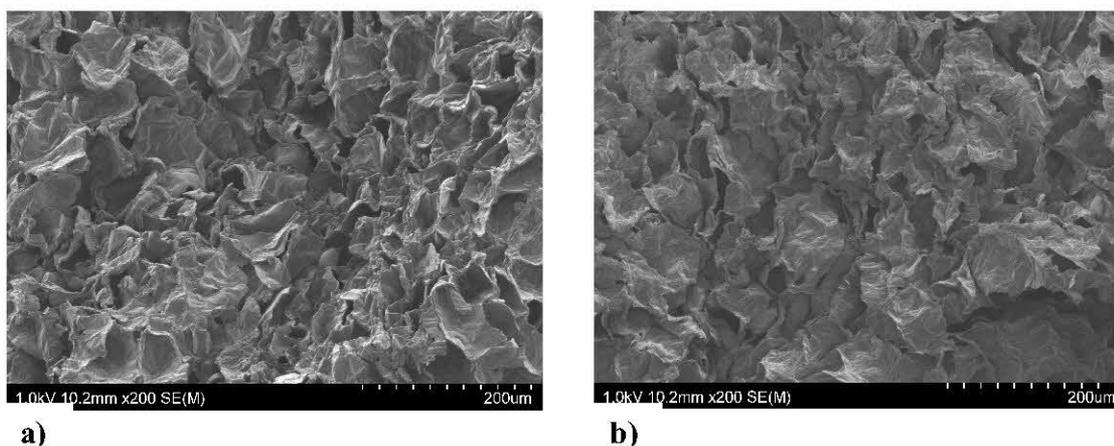
Il apparaît que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire les résultats d'équilibre de sorption du cuivre par la peau d'amande dure dans tout le domaine de concentrations en métal étudiées avec un bon coefficient de corrélation ( $R^2 = 0.9968$ ) comparé à celui de Freundlich ( $R^2 = 0.9233$ ). La capacité maximale ( $q_m$ ) de sorption du cuivre par la peau d'amande qui est de 78.25 mg/g (soit 1,23 mmol/g) est très supérieure à celles obtenues avec d'autres matériaux sorbants d'origine naturelle cités par certains auteurs dans la littérature (tableau III.48).

**Tableau III.48:** Comparaison des capacités maximales de sorption du cuivre par certains matériaux sorbants cités dans la littérature

Matériau Sorbant	$q_m$ (mg/g)	References
Feuilles de tournesol sèches	89.37	[204]
Peau d'amande dure	78.25	cette étude
Boues activées sèches	62.50	[205]
Écorce de bois S. Robusta	51.4	[87]
Écorce de bois M. Indica	42.6	[87]
Écorce de bois A. Integriflora	17.4	[87]
Pulpes de betteraves	16,14	[130]
Tree fern	11.7	[185]
Déchets de la levure de la bière	1,45	[116]

### III.3.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDAX

La figure III.103 présente la morphologie de la peau d'amande dure, avant et après sorption du cuivre.



**Figure III.103:** Photos de l'analyse par MEB de la peau d'amande dure avant **a)** et après **b)** sorption du cuivre ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min, dp: 1.25/2 mm)

En outre, le Tableau III.49 donne les résultats de l'analyse du sorbant par l'EDAX.

**Tableau III.49:** Résultats quantitatifs de l'analyse par EDAX de la peaux d'amande dure (Avant et après sorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ )

Eléments	P (%)	A (%)
Peau d'amande dure avant sorption du $\text{Cu}^{2+}$		
<b>C</b>	57.80	64.74
<b>O</b>	41.65	35.02
<b>Mg</b>	0.22	0.12
<b>Ca</b>	0.34	0.11
	100.00	100.00
Peau d'amande dure après sorption du $\text{Cu}^{2+}$		
<b>C</b>	54.83	62.35
<b>O</b>	43.74	37.34
<b>Cu</b>	1.43	0.31
	100.00	100.00

P(%): en pourcentage de poids

A (%): en pourcentage atomique

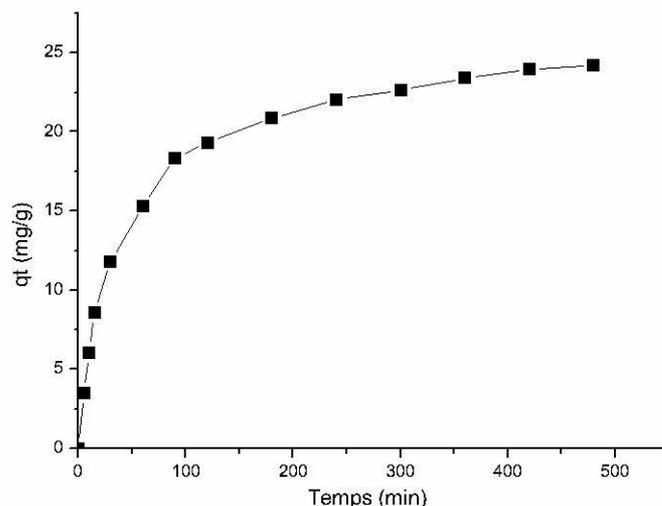
En examinant la photographie de la fig III.103a, on constate la présence d'un nombre important de trous sur la surface du matériau indiquant ainsi la présence d'une porosité: ceci est en bon accord avec les résultats trouvés précédemment lors de la caractérisation physico-chimique du matériau. Les résultats de l'analyse quantitative par l'EDAX des grains du sorbant avant contact avec l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  ont révélé la présence des éléments chimiques suivants: C et O avec plus de 99 % du poids de l'échantillon et de Mg et Ca en faible quantité. Aucune trace d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  n'a été décelée.

Après sorption du cuivre, on observe, d'après la photographie de la fig III.103b, la présence d'une certaine nuance grise sur la surface du matériau diminuant ainsi le volume poreux observé sur le matériau avant contact avec le cuivre. Par ailleurs, les résultats de l'EDAX de l'échantillon indiquent la présence de l'élément cuivre sur la surface du matériau (tableau III.49).

### III.3.2. Sorption du zinc

#### III.3.2.1. Cinétique de sorption

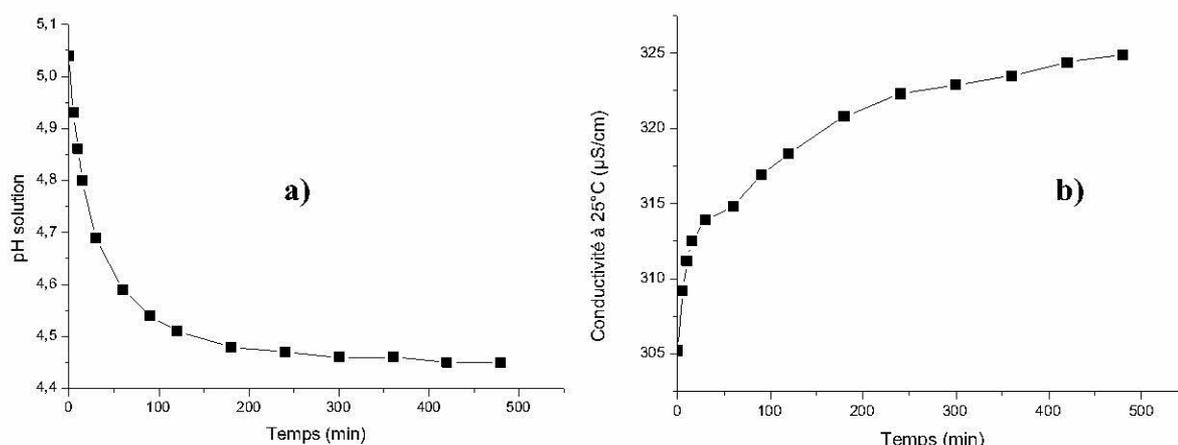
Les résultats obtenus de l'étude cinétique de sorption de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  par la peau d'amande dure pour une concentration initiale en métal  $C_0 = 100 \text{ mg/l}$  uniquement, sont présentés sur la figure III.104 ci-après.



**Figure III.104:** Cinétique de sorption de l'ion  $Zn^{2+}$  par la peau d'amande dure ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $T = 25^\circ C$ )

Selon la figure III.104, on remarque que courbe cinétique de sorption obtenue présente une allure caractérisée par une forte fixation des ions zinc durant les premiers temps de contact solution-matériau qui s'atténue pour atteindre en fin un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption est d'environ 6 h. Une augmentation du temps de contact au-delà de 6 h, n'a pas montré d'effets significatifs sur la quantité du métal sorbée. La quantité de zinc sorbée à l'équilibre avoisine les 24 mg/g.

Parallèlement au processus de sorption, des variations dans les valeurs du pH initial et de la conductivité de la solution ont été observées et présentées sur la figure III.105.

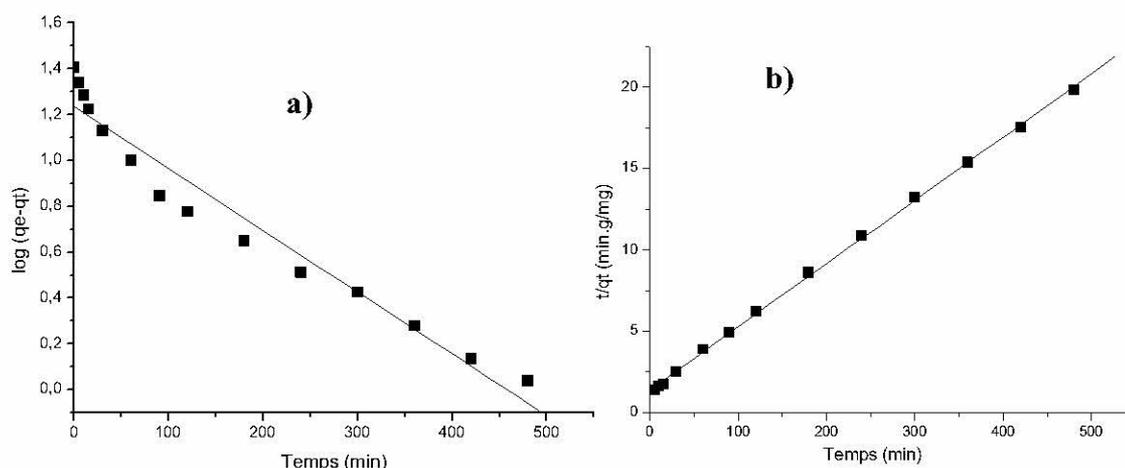


**Figure III.105:** Variation du pH **a)** et de la conductivité **b)** de la solution au cours de la sorption du zinc par la peau d'amande dure ( $C_0 = 100$  mg/l,  $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25-2$  mm,  $T = 25^\circ C$ )

En examinant la figure III.105, on soulève pratiquement les mêmes remarques citées précédemment lors de l'étude de la sorption du cuivre par ce matériau. Une diminution dans la valeur du pH initial de la solution ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pHe} = -0.6$  unités) jusqu'à stabilisation. En revanche, une augmentation systématique dans la valeur de la conductivité ( $\Delta\text{Cond} = + 18 \mu\text{S/cm}$ ) entre l'état initial et d'équilibre est observée. La littérature ne rapporte pas autant d'études et d'explications concernant l'évolution de ces paramètres au cours des phénomènes de sorption de métaux lourds à partir de solutions aqueuses synthétiques.

### - Modélisation de la cinétique de sorption

Pour modéliser la cinétique de sorption du zinc par la peau d'amande dure, on a utilisé les mêmes modèles appliqués pour le cuivre : premier ordre et pseudo second ordre. Les résultats de linéarisation, ainsi que les valeurs des constantes cinétiques des modèles calculées, sont indiqués respectivement sur la figure III.106 et le tableau III.50.



**Figure III.106:** Modélisation de la cinétique de sorption du zinc par la peau d'amande dure ( $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ , pH solution naturel,  $d_p = 1.25\text{-}2 \text{ mm}$ ,  $N = 400 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )  
**a)** Modèle du premier ordre, **b)** Modèle du pseudo-second ordre

**Tableau III.50:** Constantes des modèles cinétiques pour la sorption du zinc par la peau d'amande dure

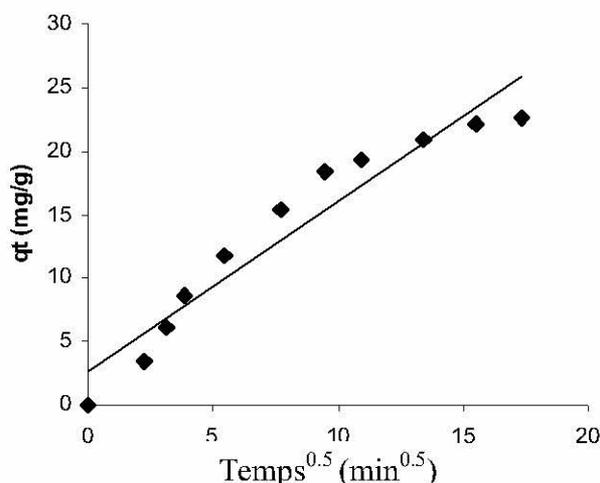
<b>Modèle du premier ordre</b>			
$q_{e\text{exp}}$ (mg/g)	$q_{e\text{cal}}$ (mg/g)	$k_L \cdot 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
25.31	17.12	6.21	0.9560
<b>Modèle du pseudo-second ordre</b>			
	$q_{e\text{cal}}$ (mg/g)	$k \cdot 10^{-3}$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
25.31	25.78	1.07	0.9993

On observe selon les résultats du tableau III.50, que le modèle du pseudo-second ordre est très adéquat pour décrire la cinétique de sorption du zinc par la peau d'amande dure avec

de bon coefficient de corrélation ( $R^2 = 0.9993$ ) comparé à celui du premier ordre ( $R^2 = 0.9560$ ). La valeur de  $q_e$  déterminée par le modèle du pseudo-second ordre est très proche de celle obtenue expérimentalement à partir de l'étude cinétique de sorption du métal à l'équilibre.

#### - Modèle de la diffusion intra particulaire :

La courbe  $qt = f(t^{0.5})$  issue de l'application du modèle de la diffusion intra particulaire à la sorption du zinc par la peau d'amande dure, pour une concentration initiales en métal de  $C_0 = 100$  mg/L, est présentée sur la figure III.107.



**Figure III.107:** Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du zinc par la peau d'amande dure pour une concentration initiale en métal de 100 mg/L ( $m = 1$  g/l, pH solution naturel,  $dp = 1.25-2$  mm,  $N = 400$  tr/min,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Les résultats de la détermination des constantes du modèle de la diffusion intra particulaire pour la sorption du zinc par la peau d'amande dure obtenues à partir des graphes:  $qt = f(t^{0.5})$  pour  $C_0 = 100$  mg/L, sont présentés dans le tableau III.51

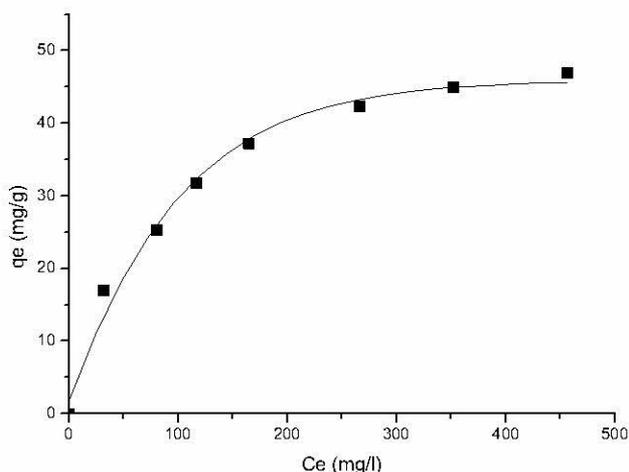
**Tableau III.51:** Constantes du modèle de Weber pour la sorption de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  par la peau d'amande dure pour une concentration initiale  $C_0 = 100$  mg/L

<b>ki</b>	1,3430
<b>Ci</b>	2,6136
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9270

L'examen des résultats obtenus (tableau III.51 et fig III.107) montre que la diffusion interne de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  à travers la peau d'amande dure testée existe. La droite linéaire obtenue et ne passant pas par l'origine ( $R^2 = 0.9270$ ) indique que la diffusion interne est associée à d'autres phénomènes de diffusion tels que une diffusion externe dans la couche limite entourant les particules du matériau sorbant testé.

### III.3.2.2. Equilibre de sorption

L'isotherme de sorption des ions  $Zn^{2+}$  en solution aqueuse synthétique par la peau d'amande dure à 25°C est présentée sur la figure III.108.

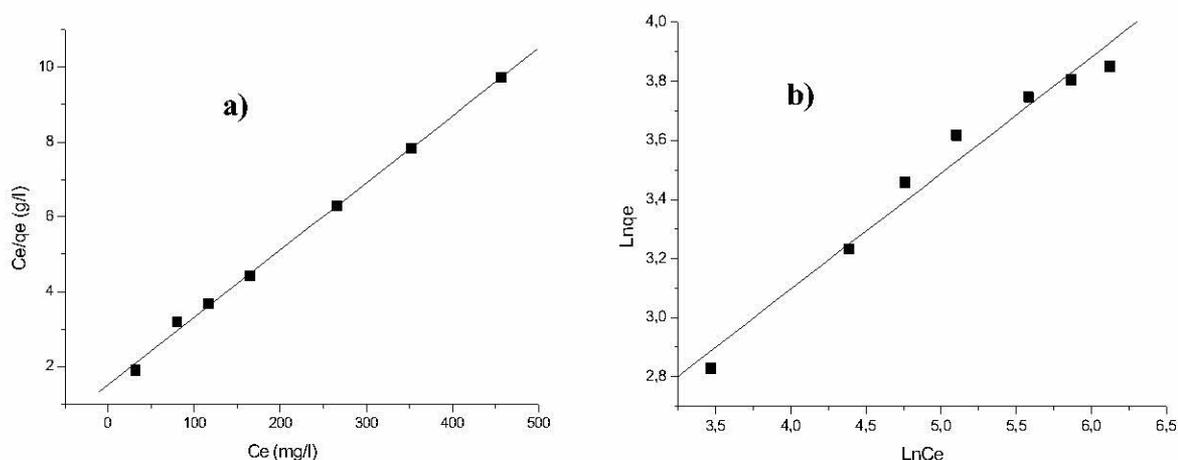


**Figure III.108:** Isotherme de sorption des ions  $Zn^{2+}$  par la peau d'amande dure à 25°C (m = 1 g/L, pH initial naturel, N=400 tr/min, dp= 1.25 – 2 mm, teq = 24 h)

La courbe obtenue de l'isotherme de sorption du zinc par la peau d'amande dure (figure III.108) présente une allure caractérisée par une forte augmentation dans la quantité de zinc sorbée pour les faibles concentrations en métal à l'équilibre suivie d'un état relativement stationnaire correspondant à une saturation des sites de sorption. La courbe est de type L selon la classification de Giles et al. [168]. La capacité de sorption du zinc par la peau d'amande dure est d'environ 45 mg/g (soit 0,688 mmol/L).

#### - Modélisation de l'équilibre de sorption

En utilisant toujours les modèles de Langmuir et de Freundlich, sous leurs formes linéarisées, pour la modélisation de l'isotherme de sorption du zinc par la peau d'amande dure, les résultats obtenus ainsi sont représentés graphiquement dans la figure III.109. En outre, le tableau III.52 présente les valeurs des constantes des modèles, issues de leurs linéarisations.



**Figure III.109:** Modélisation de l'isotherme de sorption du zinc par la peau d'amande à 25°C  
 a) Modèle de Langmuir, b) modèle de Freundlich  
 ( $m = 1$  g/L, pH initial naturel,  $N = 400$  tr/min,  $dp = 1.25 - 2$  mm,  $teq = 24$  h)

**Tableau III.52:** Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'isotherme de sorption du zinc par la peau d'amande dure

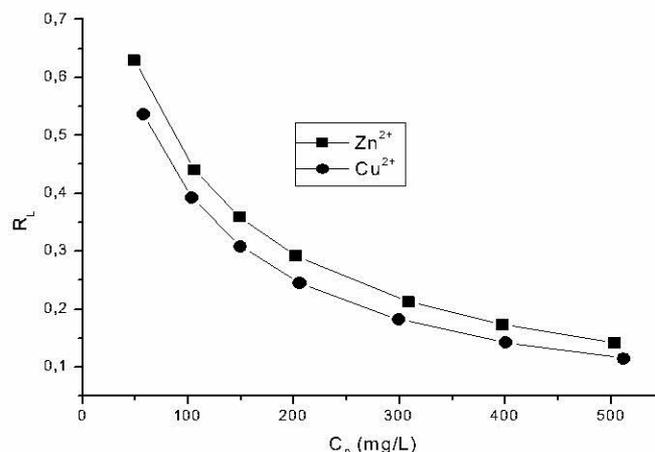
Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
55.65	0.012	0.9980	4.59	0.393	0.9716

En examinant les valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich (tableau III.52), on constate que le modèle de Langmuir apparaît le mieux adéquat pour décrire les résultats de l'équilibre de sorption du zinc par la peau d'amande dure ( $R^2 = 0.9980$ ), comparé à celui de Freundlich ( $R^2 = 0.9716$ ).

Une des caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en terme d'un facteur de séparation  $R_L$  [249]. Ce dernier indique l'allure de l'isotherme comme suit :

Valeur $R_L$	Isotherme de Langmuir
$R_L > 1$	non favorable
$R_L = 1$	linéaire
$0 < R_L < 1$	favorable
$R_L = 0$	irréversible

Le calcul des valeurs de  $R_L$  pour les équilibres de sorption des deux métaux (zinc et cuivre) par la peau d'amande dure sont indiqués sur la figure III.110 suivante :



**Figure III.110:** Valeurs de  $R_L$  pour la sorption des ions  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  par la peau d'amande dure à 25°C

Selon la figure III.110, les valeurs de  $R_L$  sont compris entre 0 et 1, ( $0 < R_L \leq 1$ ) ce qui montre que la sorption respectivement du cuivre et du zinc par la peau d'amande dure est favorable.

La capacité maximale ( $q_m$ ) de sorption du cuivre par la peau d'amande qui est de 45 mg/g (soit 0,688 mmol/L) est très appréciable et même supérieure à celles obtenues avec d'autres matériaux sorbants d'origine naturelle cités par certains auteurs dans la littérature (tableau III.53).

**Tableau III.53:** Comparaison des capacités maximales de sorption du Zinc par certains matériaux sorbants cités dans la littérature

Matériau Sorbant	$q_m$ (mg/g)	References
lignine	73.23	[ 259]
tourbe	52.09	[ 260]
peau d'amande dure	45	cette étude
tiges de tournesol	30.73	[ 261 ]
lignite	22.83	[ 262]
graine de Papaya ( <i>Carica papaya</i> )	19.88	[263]
brique rouge	12.59	[264 ]
tourbe sphagnum	12.1	[ 265]
tourbe	9.80	[266]

### III.3.3. Conclusion

Les résultats obtenus de cette partie d'étude confirment que la peau d'amande (variété dure) peut éliminer le cuivre et le zinc à partir de solutions aqueuses synthétiques. Ces matériaux naturels pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux. Les cinétiques de sorption des métaux sont influencées par le temps de contact matériau-solution. En effet, plus le temps de contact augmente plus la quantité en

métal fixée croît. Pour une concentration de 100 mg/l, les quantités fixées à l'équilibre étaient de 37,92 et 25,31 mg/g respectivement pour le cuivre et le zinc. L'affinité du sorbant vis-à-vis de ces métaux suit l'ordre suivant:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . Le modèle cinétique du pseudo-second ordre s'est avéré plus adéquat pour décrire les résultats expérimentaux des cinétiques de sorption.

Comparé au modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir s'est avéré adéquat pour décrire les isothermes de sorption respectivement des ions cuivre et zinc par la peau d'amande dure testé.

## ***CONCLUSION GENERALE***

### Conclusion générale

Au cours de ce travail, l'efficacité de certains matériaux sorbants d'origine naturelle en l'occurrence : la peau d'orange, la peau d'amande (variété: dure et tendre), les écorces d'eucalyptus et les feuilles de tournesol, utilisés dans leur état natif, à éliminer des colorants textiles et des ions métalliques lourds présents en solutions synthétiques, a été étudiée. De nombreux essais expérimentaux, ont été effectués et les conclusions suivantes ont été tirées:

- Les matériaux sorbants testés peuvent être utilisés comme de bons sorbants pour éliminer certains colorants acides en particulier : bleu bezanyl, rouge bezanyl et bleu nylosane à partir de solutions aqueuses synthétiques. Les performances de sorption de chaque matériau sorbant vis-à-vis à ces colorants acides dépendaient du temps de contact et de la concentration initiale en colorant. La quantité de chaque colorant fixée à l'équilibre, en système simple, par chacun des matériaux testés, augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant et du temps de contact. Les fortes quantités de fixation de colorants obtenues à l'équilibre, ont été enregistrées chez la peau d'orange (13.83 mg/g pour le rouge bezanyl, 17.40 mg/g pour le bleu nylosane) suivie par la peau d'amande dure (10.50 mg/g pour le bleu bezanyl).

- La peau d'orange et la peau d'amande dure retenues pour des études de sorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) et d'ions métalliques lourds (cuivre et zinc), ont montré leur bonne aptitude à être utilisées comme de bons sorbants pour l'élimination de ces polluants à partir de solutions aqueuses synthétiques. Pour le cas du bleu de méthylène, la quantité de colorant fixée par chaque sorbant testé à l'équilibre dépendait de plusieurs paramètres dont: le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH initial de la solution, la dose et la granulométrie du sorbant et de la température de solution. Pour les deux sorbants étudiés, la quantité de colorant fixée à l'équilibre augmentait avec l'augmentation de ces paramètres à l'exception de la granulométrie où on a observé, au contraire, une diminution. Les capacités maximales de sorption du colorant étaient semblables 218 mg/g. Le modèle de Langmuir permet une description satisfaisante des isothermes de sorption obtenues lors de cette étude. Les résultats des essais de désorption du colorant fixation sur la peau d'orange, ont montré qu'une eau distillée à pH acide ( $pH_0 = 2$ ) permettait une bonne désorption du colorant avec un taux de 99 %.

- Pour le cas des ions métalliques lourds, les résultats obtenus confirment l'efficacité de la peau d'amande (variété dure) à éliminer le cuivre et le zinc à partir de solutions aqueuses synthétiques. Les cinétiques de sorption sont influencées par le temps de contact matériau-

solution. Les quantités fixées à l'équilibre (pour une concentration de 100 mg/l) étaient de 37.92 et 25.31mg/g respectivement pour le cuivre et le zinc. L'affinité du sorbant vis-à-vis de ces métaux suit l'ordre suivant:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . Le modèle cinétique du pseudo second ordre s'est avéré adéquat pour décrire les résultats expérimentaux des cinétiques obtenues.

La modélisation des isothermes de sorption avec le modèle de Langmuir s'est avérée satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation.

L'analyse de la peau d'amande dure chargée en ions cuivre par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse chimique (EDAX), a montré la présence de l'ion cuivre sur la surface du sorbant.

Enfin, à l'issue de ce travail on recommande comme perspectives dans le futur la réalisation:

- des essais de traitements préalables de ces matériaux sorbants en vue d'améliorer leurs capacités actuelles de fixation notamment pour les colorants acides ;
- des essais de sorption en systèmes binaires (colorant/colorant, colorant/métal, métal/métal) car dans la réalité les effluents industriels sont souvent hétérogènes.
- des études fondamentales pour comprendre les mécanismes mis en jeu pour la sorption/fixation des colorants ou ions métalliques par les substrats testés.

***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

### Références bibliographiques

- [1] H. Zollinger, Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments, Weinheim, New York, (1991), 593 p.
- [2] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corn cob and barley husk, Environ.Int., (28), 2002, pp. 29–33
- [3] E. Susan Bailey, Trudy J. OLIN, R. Mark Bricka, D. Dean Adrian, A Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, Wat. Res, 1999, (33), 11, pp. 2469- 2479
- [4] V.M. Nurchi, I.Villaescusa, Review: Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals, Coordination Chemistry Reviews, 2008, (252), pp.1178–1188
- [5] G. McKay, Y.S Ho, J.C.Y. Ng, Biosorption of copper from waste waters: a review, Separation and purification methods, 1999, 28(1), pp.87-125.
- [6] M.N. CREPY, Dermatoses professionnelles aux Colorants, Document pour le médecin de travail, N°100, 4<sup>ème</sup> trimestre, 2004, pp. 565 – 576
- [7] E.Z. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université Marne-La-Vallée, France, 2004, 235 p.
- [8] S. Nogra, la Décoloration des effluents industriels, Rapport de synthèse technique, ENGREF Centre de Montpellier, Décembre 2001, 15 p.
- [9] F.P.Van der Zee, Anaerobic azo dye reduction, Thesis of Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2002, 154 p.
- [10] A. ALINSAFI, Traitabilité des rejets liquides de l'industrie textile, Thèse de Doctorat de l'ENSIC, Institut National Polytechnique de Nancy, France, 2005, 217 p.
- [11] C.Vernay, M.Cuelhe, Les colorants textiles, Université Joseph Fourier de Grenoble, Département Scientifique Universitaire, rapport sciences et techniques, 1 p.
- [12] S.Kacha, M.S.Ouali et S. Elmaleh, Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium, Rev. Sci. Eau, 1997, 10(2), pp. 233-248.
- [13] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, Process. Biochem., 2003, (38), pp.1047-1061
- [14] F.Pilliere, J.F.Galey et A. Maison, Colorants Réactifs dans le Secteur de l'Ennoblement Textile: Pathologies allergiques liées à leur Utilisation, Document pour le médecin du travail, N°85, 1<sup>er</sup> trimestre 2001, pp. 33 – 45.
- [15] D. Inthorn, S. Singhtho, P.Thiravetyan, E.Khan, Decolorization of basic, direct and reactive dyes by pre-treated narrow-leaved cattail (*Typha angustifolia* Linn.), Biores. Technol., 2004, (94), 3, pp. 299-306
- [16] Anonyme, Pigment minéral et maquillage – Colorants organiques, TRA 122 – Les Couleurs en Sciences, pp. 37-48

- [17] J.T. Novak, R.C. Hoehn, C.W. Randall, Biological Treatment of a synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds Trevor Haig Wallace, Thesis Master of Science in Environmental Engineering, Blacksburg, Virginia, 2001, 79 p.
- [18] M.L. Lemonnier, R. Viguier, Les textiles et leur entretien, Ed. Malakoff : Lanore, Paris 1986, 262 p.
- [19] J.R. Easton, The dye marker's view, in colour in dyehouse effluent, Ed by Cooper P, Society of Dyers and Colourists, The Alden Press, Oxford, 1995, pp.9 - 21.
- [20] I.G. Laing, The impact of effluent regulations on the dyeing industry, Rev. Prog Coloration, 1991, (21) pp. 56-71.
- [21] S. J. Allen, B. Koumanova, Decolourisation of water/wastewater using adsorption (Review), Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2005, 40, 3, pp.175-192.
- [22] C.F. Gurnham, Industrial Waste Control, Academic Press, New York (1965).
- [23] T. R. Demmin, K. D. Uhrich, A new development for (textile mill) wastewater treatment, Prepared for publication in the American Dyestuff Reporter June 1988, Andco Environmental Processes, Inc., Amherst, New York, 12 p.
- [24] N.H. Ince, M.I. Stefanu, J.R. Bolton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation and toxicity reduction of textile azo dyes: Remazol Black-B, a case study, J. Adv. Oxid. Technol, 1997, (2), pp. 442- 448.
- [25] M.A. Brown, S.C. De Vito, Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol, 1993, (23), 249-324
- [26] V.M. Correia, T. Stephenson, S.J. Judd, Characterization of textile wastewater: a review, Environ. Technol., 1994, (15), pp. 917- 919.
- [27] L. Rehn, Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. Arch. Klin Chir., 1895, 50, 588 p.
- [28] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "Some industrial chemicals and dyestuffs", Lyon, France, 1982, Vol.29.
- [29] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, Mutation Research, Reviews in genetic toxicology, 1982, 98, 2, pp.101-243.
- [30] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds, Mut. Resear., 2000, 465, pp.11- 26.
- [31] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [32] J. Weber, R.L. Adam, Chemical and sediment mediated reduction of the azo dyes disperse blue 79, Environ.Sci. Technol., 1995, (29) pp.1163-1170.
- [33] K.T. Chung, C.E. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes: structure activity relationship, Mutation Research, 1992, (77) pp.201-220.
- [34] EPA (Environment Protection Agency), Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, May 1998.

- [35] P.A.C.Ferreira Ramalho, Degradation of dyes with microorganisms Studies with ascomycete yeasts, Thesis PhD degree in Sciences, University of Minho, Italy, 2005, 111 p.
- [36] A. Zille, Laccase reactions for textile applications, Thesis of Doctorat, Minho University, Italy, 2005, 168 p.
- [37] J.P. Diaz, Application des membranes au traitement des eaux usées, Rapport de synthese technique, ENGREF Centre de Montpellier, Mars 2001, 11 p.
- [38] Y. S. Ho, C.C. Chiang, Y.C. Hsu., Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay, Sep. Sci. and Technol., 2001, 36(11), pp. 2473 – 2488.
- [39] M. Mazet, O. Dusart, M.Roger, D. Dussoubs-Marmier, Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois, Rev. Sci. Eau, 1990, 3, pp.129-149.
- [40] Md. Zahangir Alam, Biosorption of basic dyes using sewage treatment plant biosolids, Biotechnol., 2004, 3(2), pp.200-204
- [41] A. El Nemr, A. Ola, K. Azza, A. El Sikaily, Removal of chrysophenine dye (dy-12) from aqueous solution using dried *Ulva Lactuca*, Egypt. J.Aquat. Res., 2005,(31), pp. 86-98.
- [42] E. Voudrias, K. Fytianos, E. Bozani, Sorption - desorption isotherms of dyes from aqueous solutions and wastewaters with different sorbent materials, The Int. J., 2002, 4 (1), pp. 75-83.
- [43] E. Voudrias, K. Fytianos, E. Bizani, Removal of dyes from aqueous solutions and wastewaters by sorbent materials, 7<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology Ermoupolis, Syros island, Greece, Sept. 2001, pp. 944 – 951.
- [44] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chemi. Eng. J., 1998, (70), pp.115-124
- [45] Y.S. Ho, T.H. Chiang, Y.M. Hsueh, Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, Process. Biochem., 2005, (40), pp.119–124
- [46] Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Trans IChemE, May 1998, Vol 76, Part B, pp. 183-191
- [47] Y.S.Ho, W.T. Chiu, C.C. Wang, Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, Biores. Technol., 2005, (96), pp.1285 –1291.
- [48] A. E. Ofomaja, Y.S. Ho, Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent, Dyes and pigments; 2006, 74 (1), 60- 66.
- [49] O. Gulnaz, A. Kaya, S. Dincer, The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, J. Hazard.Mater., 2006, (B134) .pp. 190- 196.
- [50] R. Han, Y. Wang, P. Han, J. Shi, J. Yang, Y. Lu, Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode, J. Hazard.Mater., 2006, (B137), pp. 550 – 557.
- [51] A. Gurusamy; J. Ruey-Shin; D.J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, J. Hazard.Mater., 2002, (92), 3, pp. 263 -274
- [52] R.Sivaraj, C.Namasivayam, K.Kadirvelu, Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions,Waste. Manag., 2001, (21), 1, pp. 105 -110

- [53] G. McKay, J. F. Porter, G. R. Prasad, The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, *Water, Air & Soil Pollut.*, 1999, (114), pp.423 - 438
- [54] G. Annadurai, Adsorption of basic dye on strongly chelating polymer: batch kinetics studies, *Iranian Polynter Jourual*, 2002, Vol.II, (Number II), pp.237-244
- [55] Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, G. McKay, Pseud -first-order kinetic studies of the sorption of acid dyes onto chitosan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, (92),3, pp.1633 – 1645.
- [56] P. K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments*, 2003, (56), 3, pp. 239 -249.
- [57] C. Namasivayam; N. Muniasamy; K. Gayatri; M. Rani; K. Ranganathan, Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel, *Bioresour. Technol.*, 1996, (57), 1, pp. 37 - 43
- [58] M. C. Ncibi; B. Mahjoub; M. Seffen, Adsorptive removal of textile reactive dye using *Posidonia oceanica* (L.) fibrous biomass, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 2007, (4), pp. 433 – 440.
- [59] A.Ola, A. El Nemr, A. El Sikaily, K. Azza, Use of rice husk for adsorption of direct dyes from aqueous solution: a case study of direct f.scarlet, *Egypt. J.Aquat. Resear.*, 2005, (31),1, 11 p
- [60] L. Sepulveda; K. Fernandez; E. Contreras; C. Palma, Adsorption of dyes using peat: equilibrium and kinetic studies, *Environ. Technol.*, 2004, (25), 9, pp. 987-996
- [61] S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu, Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Res.*, 2005, (39), pp. 129–138
- [62] K. Yamada, , Removal of dyes from aqueous solution by sorption with coal fly ash, 2003, International ash utilization symposium, center for applied energy research, University of Kentucky, paper N°116, 6 p.
- [63] U. Filipkowska, E. Klimiuk, S. Grabowski, E. Siedlecka, Adsorption of reactive dyes by modified chitin from aqueous solutions, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2002, (11), 4, pp. 315-323
- [64] D.J. Ju, I.G. Byun, C.H. Lee, G.H. An, T.J. Park, Biosorption characteristics of reactive dye onto dried activated sludge, *Water Practice & Technol.*, IWA Publishing 2006, (1),3, 8 p.
- [65] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption, *Biores. Technol.*, 2002, (85), 2, pp. 119-124
- [66] A. Gücek, S. Sener, S.Bilgen; A.Mazmanci; Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions, *J. colloid interface sci.*, 2005, (286),1, pp. 53-60
- [67] K. R.Ramakrishna, T.Viraraghavan, Use of slag for dye removal, *Waste Manag.*, 1997, (17), 8, pp. 483-488
- [68] P. K. MALIK; Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater*, 2004, (113), 1-3, pp. 81-88

- [69] S. S. Azhar, A. G. Liew, D. Suhardy, K. F. Hafiz, M.D I Hatim, Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse, *Am.J.Appl.Sci.*, 2005, (2), 11, pp. 1499-1503.
- [70] C. Namasivayam, D. Prabha, M. Kumutha, Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith, *Biores. Technol.*, 1998, (64), pp. 77-79
- [71] Y.Fu, T.Viraraghavan, Removal of dye from an aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger*, *Wat. Qualit.Res.J., Canada*, 2000, 35 (1), pp.95–111.
- [72] Y.Fu, T. Viraraghavan, Removal of congo red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Ad. Environ. Res.*, 2002, (7), pp. 239-247
- [73] Y.Fu, T.Viraraghavan, Dye biosorption sites in *Aspergillus Niger*, *Biores.Technol.*, 2002, (82), pp.139–145.
- [74] Z. Aksu, Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*, *Process. Biochem.*, 2003, (38), pp.1437-1444
- [75] Z. Aksu, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochem.Eng.J.*, 2001, (7), pp.79–84
- [76] D. J. Ju, I.G. Byun, C.H. Lee, G.H. An, T.J. Park, Biosorption characteristics of reactive dye onto dried activated sludge, *Water Practice & Technol.*, IWA Publishing, 2006, (1),3, 8 p.
- [77] U. Filipkowska, E. Klimiuk, S. Grabowski, E. Siedlecka, Adsorption of reactive dyes by modified chitin from aqueous solutions, *Polish. J. of Environ. Studies*, 2002, (11), 4, pp. 315-323
- [78] Z. Aksu, S. Tezer, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process. Biochem.*, 2005, (40), 3-4, pp.1347-1361
- [79] Y. M. Slokar, A. Majcen Le Marechal, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 1998, (37), 4, pp. 335-356,
- [80] I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review, *Biores. Technol.*, 1996, (58), pp. 217-227
- [81] Poots, V.J.P, McKay, G., removal of basic dye from effluent using wood as a dsorbent, *j water pollu control feed*, 1978, (50), pp.926- 935
- [82] M.C.Venceslau, S.Tom, J.J.Simon, Characterization of textile wastewater : a review, *Environ. Technol.*, 1994, 15, pp. 917-929.
- [83] G. Miquel, Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2001, 365 p.
- [84] J.C. Boeglin, Analyse des eaux résiduaires: mesure de la pollution, *Techn. de l'Ing., traité analyse et caracterisation*, PE 4 200, 35 p.
- [85] V. M. Nurchi, I. Villaescusa; Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals, *Coord. Chem. Reviews*, 2008, (252), pp. 1178 –1188
- [86] Dégremont, Mémento technique de l'eau, Tome 1, Ed. Dégremont, Paris 1989, 594 p.

- [87] N. Mighaffari, Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse de doctorat, 1998, INP. Lorraine, France, 109 p.
- [88] J.C. Boeglin, Traitements physico-chimiques de la pollution soluble, Techn. de l'Ing., traité Environnement, G 1 271, 18 p.
- [89] J.F. Blais, S.Dufresne, G. Mercier, État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels, Rev. Sci. Eau, 2000,12 (4), pp.687-711
- [90] R. Desjardins, Le traitement des eaux, 2<sup>ème</sup> édition revue et améliorée, Ed. Ecole Polytechnique de Montreal, 1997, 304 p.
- [91] P.Ricou, I. Lecuyer, P.Le Cloirec, Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash, Wat. Res., 2001, (35), 4, pp. 965- 976.
- [92] A. Bentouami, M.S. Ouali, Cadmium removal from aqueous solutions by hydroxy-8 quinoleine intercalated bentonite, J. Colloid Inter. Sci., 2006, 293, pp. 270 –277
- [93] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Kaolinite, montmorillonite and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu (II) from aqueous solution, Sep. Puri. Technol., 2006, (50), pp.388 – 397
- [94] S. Kocaoba, Y. Orhan, T. Akyüz, Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, Desalination, 2007, (214) , pp.1 –10
- [95] M. A. Stylianou, V. J. Inglezakis, K. G. Moustakas, S. Ph. Malamis, M.D. Loizidou, Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, Desalination, 2007, (215), pp.133 – 142
- [96] M.R. Panuccio, A. Sorgona, M. Rizzo, G. Cacco, Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies, J. Environ. Manag., 2009, (90), pp. 364 - 374
- [97] P.A. Brown, S.A.Gills, S.J. Allen, Metal removal from wastewater using peat, Wat. Res., 2000, (43), 16, pp. 3907 - 3916.
- [98] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Res., 2000, (34), 3, pp.735–742.
- [99] M.Özacar, E. I. Ayhan, Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, Biores. Technolog., 2005, (96), pp. 791-795.
- [100] V. C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, A. Delacroix, Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, J.Hazard. Mater., 2003, (B105), pp. 121–142
- [101] O.Joseph, M.Pignon, H. Emmanuel , E. Gourdon R, Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds, Récents Progrès en Génie des Procédés, 2007, Ed. SFGP, Paris, France , 8 p.
- [102] W.E. Marshall, E.T. Champagne, Agricultural byproducts as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater, J. Environ. Sci. Heal., 1995, A 30 (2), pp.241 – 261.

- [103] N. H.Phan, S.Rio, C.Faur, L.Le Coq, P.Le Cloirec, T.Nguyen Hong, Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *Sci. Dir. Carbon*, 2006, (44), pp. 2569 - 2577.
- [104] U. Kumar, M. Bandyopadhyay; Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Biores. Technol.*, 2006, (97), pp. 104-109.
- [105] K. Periasamy, C. Namasivayam; Removal of nickel(II) from aqueous solution and nickel plating industry Wastewater using an agricultural waste: Peanut hulls, *Waste Manag.*, 1995, (15),1, pp. 63-68.
- [106] Q. Li, J. Zhai, W. Zhang, M. Wang, J. Zhou; Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, *J. Hazard. Mater.*, 2007, (141), pp.163–167
- [107] S. Banerjee, M.G. Dastidar, Use of jute processing wastes for treatment of wastewater contaminated with dye and other organics, *Biores. Technol.*, 2005, (96), pp.1919- 1928.
- [108] N. Fiol, I.Villaescusa, M.Martónez, N.Miralles, J. J S, Poch; Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste, *Sep. Puri. Technol.*, 2006, (50), pp. 132-140
- [109] M. C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen ; Etude de la biosorption du chrome (vi) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia Oceanica* (L.) delile, *Rev. Sci. Eau*, 2008, 21(4), pp.441-449
- [110] M. Nasiruddin Khan, M. Farooq Wahab; Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution, *J. Hazard Mater.*, 2007, (141), pp.237–244
- [111] M. Sciban, B. Radetic, Z. Kevresan, M. Klasnja; Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, *Biores. Technol.*, 2007,(98), pp. 402–409
- [112] S. Larous, A.H. Meniai, M. Bencheikh Lehocine, Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination*, 2005, (185), pp.483-490
- [113] T. Vaughan, C. W. Seo, W. E. Marshall, Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs, *Biores. Technol.*, 2001, (78), pp.133-139.
- [114] M. Ajmal, R. A. Khan Rao, S. Anwar, J. Ahmad, R. Ahmad, Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater, *Biores. Technol.*, 2003, (86), pp. 147–149
- [115] K.K. Wong, C.K. Lee, K.S. Low, M.J. Haron, Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere*, 2003, (50), pp. 23–28
- [116] R. Han, J. Zhang, W. Zou, H. Xiao, J. Shi, H. Liu, Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.*, 2006, (B133) , pp. 262–268
- [117] V. Sarin, K.K. Pant, Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresour. Technol.*, 2006, (97), pp.15 – 20.

- [118] S.Al-Asheh, F. Banat, R. Al-omari, Z. Duvnjak, Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data, *Chemosphere*, 2000, 41, pp. 659-665.
- [119] L.A.T. DE Vasconcelos, C.G.G. BECA, Pine Bark for Heavy Metal Metals Removal in Waste Water Treatment. *European Water Pollution Control*, 1992, 2(5), pp.13-21.
- [120] I. Gaballah, G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, (62), pp.241–286
- [121] G. Sun, W.X. Shi, Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37 (4), pp.1324 –1328.
- [122] I. Villaescusa, N. Fiol, M. Martinez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Research*, 2004, (38), pp. 992–1002
- [123] Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang, Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process. Biochem.*, 2002, (37), pp. 1421-1430
- [124] K.S. Low, C.K. Lee, A.C. Leo, Removal of metals from electroplating wastes using banana pith, *Bioresour. Technol.*, 1995, 51, pp. 227–231.
- [125] S. Çay, A. Uyanık, A. Özasiç, Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Sep. and Purif. Technol.*, 2004, (38), pp. 273–280
- [126] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column, *J.Hazard. Mater.*, 2006, (B135), pp. 328–336
- [127] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies, *Sep. and Purif. Technol.*, 2007, (54), pp. 291–298
- [128] B. Nasernejad, T.E. Zadeh, B.B. Pour, M.E. Bygi, A. Zamani, Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process. Biochem.*, 2005, (40) 3–4, pp.1319 –1322.
- [129] S.H. Lee, C.H. Jung, H. Chung, M.Y. Lee, J.W. Yang, Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process. Biochem.*, 1998, (33) 2, pp. 205–211.
- [130] Z.Reddad, C.Gerente, Y.Andres, P.Cloirec; Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, *Environ.Sci. Tech.*, 2002, (36), pp. 2067-2037.
- [131] J.A. Laszlo, F.R. Dintzis, Crop residues as ion-exchange materials -treatment of soybean hull and sugar-beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability, *J. Appl.Polym.Sci.*, 1994, (52), 4, pp. 531-538.
- [132] W.E.Marshall, L.H.Wartelle, D.E.Boler, C.A.Toles; Metal ion adsorption by soybean hulls modified with citric acid: a comparative study, *Environ. Tech.*, 2000, (21), 6, pp. 601-607.

- [133] A. Kapoor, T. Viraraghavan; Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus Niger*, Biores. Tech., 1997, (61), pp. 221-227.
- [134] A.Y. Dursun, G. Uslu, Y. Cuci, Z. Aksu, Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*, Process. Biochem., 2003, (38), pp. 1647-1651
- [135] A. Kapoor, T. Viraraghavan, D. R. Cullimore, Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, Biores. Technol., 1999, (70), pp. 95-104
- [136] D.P. Mungasavalli, T. Viraraghavan, Y.C. Jin, Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, (301), pp. 214–223
- [137] Z. Aksu, E. Balibek, Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters, J. Hazard. Mater., 2007, (145), pp. 210–220
- [138] G. Uslu, A.Y. Dursun, H.I. Ekiz, Z. Aksu, The effect of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions on the growth and bioaccumulation properties of *Rhizopus arrhizus*, Process. Biochem., 2003, (39), pp. 105-110
- [139] J.S. Chang, R. Law, C.C. Chang; Biosorption of Lead, Copper and Cadmium by Biomass of *Pseudomonas aeruginosa PU21*, Wat. Res., 1997, (31), 7, pp. 1651-1658.
- [140] G. Yan, T. Viraraghavan, Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*, Wat. Res., 2003, (37), pp. 4486–4496
- [141] E. Guibal, C. Roulph, P.L. Cloirec; Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake, Wat. Res., 1992, (26), 8, pp. 1139-1145.
- [142] E. Fourest, C. Canal, J-C. Roux; Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei*, and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cation activation, FEMS Microbial Rev., 1994, (14), 4, pp. 325-332
- [143] Z. Aksu, G. Donmez, Binary biosorption of cadmium (II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: co-ion effect on mono-component isotherm parameter, Process Biochem., 2006, (41), pp. 860–868
- [144] Z. Aksu; Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*, Process. Biochem., 2002, (38), pp. 89-99
- [145] Z. Aksu; Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. Vulgaris* in a batch system: effect of temperature, Sep. Purif. Technol., 2001, (21), pp. 285–294
- [146] Y. P. Kumar, P. King, V.S.R.K. Prasad, Adsorption of zinc from aqueous solution using marine green algae—*Ulva fasciata* sp., Chem. Eng. J., 2007, (129), pp. 161–166
- [147] Y. P. Kumar, P. King, V.S.R.K. Prasad; Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.-A marine green algae, J. Hazard. Mater., 2006, (B137), pp. 367–373
- [148] Y. P. Kumar, P. King, V.S.R.K. Prasad; Comparison for adsorption modelling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp., J. Hazard. Mater., 2006, (B137), pp. 1246–1251

- [149] B. L. Martins, C.C.V. Cruz, A. S. Luna, C. A. Henriques; Sorption and desorption of  $Pb^{2+}$  ions by dead *Sargassum* sp. Biomass; Biochem. Eng. J., 2006, (27), pp. 310–314
- [150] P. Lodeiro, B. Cordero, Z. Grille, R. Herrero, M. E. Sastre de Vicente; Physicochemical studies of cadmium (ii) biosorption by the invasive alga in europe *Sargassum Muticum*, Biotechnol. Bioeng., 2004, (88), pp. 237 – 247
- [151] P. Lodeiro, B. Cordero, J.L. Barriada, R. Herrero, M.E. Sastre de Vicente; Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae, Biores. Technol., 2005, (96), pp. 1796–1803
- [152] J.T.Matheickal, Q.Yu; Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Ecklonia radiate*; Wat. Sci. Tech., 1996, (34), 9, pp. 1-7.
- [153] J.T.Matheickal, Q.Yu; Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *durvillaea potatorum*. Wat. Res., 1999, (33), pp. 335- 342.
- [154] P.Lodeiro, J.L.Barriada, R.Herrero, M.E. Sastre de Vicente; The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies; Environ. poll., 2005, pp. 1-10.
- [155] M.E.R.Gonzalez,C.J. Williams, P.H.E. Gardiner; Study of the mechanisms of cadmium biosorption by dealginated seaweed waste, Environ. Sci. Tech., 2001, (35), pp. 3025-3030.
- [156] C.J. Williams, R.G. Edyvean; Optimization of metal adsorption by seaweeds and seaweed derivatives, Process Safety. Environ Protec., 1997, (75), B, pp. 19 -26.
- [157] A. Sari, M. Tuzen, Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, J. Hazard. Mater., 2008, (157), pp. 448–454
- [158] K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan; Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*, Chem. Eng. J., 2005, (106), pp. 177–184
- [159] S. Basha, Z.V.P. Murthy, B. Jha; Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified seaweed: *Cystoseira indica*, Chem. Eng. J., 2008, (137), pp. 480–488
- [160] X. S. Wang, Z. Z. Li, C. Sun; Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: marine macroalgae and agricultural by-products, J. Hazard. Mater., 2008, (153), pp. 1176–1184
- [161] M.Tsezos, B.Volesky; The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus Arrhizus*, Biotechnol. Bioeng., 1982, (24), pp. 385-401
- [162] M.Tsezos, B. Volesky, The mechanism of thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, Biotechnol Bioeng., 1982 , (24), pp. 955-969
- [163] M. Prados, P. Roch ; L'adsorption des polluants sur charbon actif: apport de la modélisation, Point sciences et techniques, 1993, (4), 2, 16 p.
- [164] H. M. Asfour,; M. M. Nassar; O. A. Fadali; M. S. El-Geundi, colour removal from textile effluent using hardwood sawdust as an adsorbent, J. Chem ; Tech biotechnol, 1985, (35), pp.28-35

- [165] G. McKay, M. S. Otterburn, A. G. Sweeney, surface mass transfert process during colour removed from effluent using silica, *Wat. Res.*, 1981, (15), pp.327-331
- [166] A. Derdour, Cours de cinétique chimique, Ed. Office des Publications Universitaires, 1988, Alger, 147 p
- [167] S.Brunauer, P.H.Emmet, E.Teller; Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, (60), pp.309 - 319.
- [168] C. H.Giles, T. H. Mac Ewan, S. N. Nakhwa, D. Smith.; Studies in adsorption.XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3973-3993.
- [169] G. Limousin; la retention et le relargage des polluants inorganiques par les surfaces solides en milieu aqueux: mécanismes, principes physiques et modélisation, pp; 105- 135, In traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaire, bioadsorption et oxydation chimique, Ed. Presses universitaires de franche-comté, 2007, France 352 p.
- [170] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay; Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, *Sep.Purif. Meth.*, 2000, (29), 2, pp. 189–232
- [171] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.*, 1898, (24), 4, pp. 1- 39.
- [172] Y.S. Ho, McKay G., Pseudo-second order model for sorption process., *Process. Biochem.*, 1999, (34), pp.451-465.
- [173] Y.S. Ho, G. McKay; A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith, *Res. Conserv. Recycl.*, 1999, (25), pp.171–193
- [174] Y.S. Ho, C.C. Chiang, Sorption studies of acid dye by mixed sorbents, *Adsorption*, 2001, (7), pp.139–147.
- [175] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Canad. J. Chem. Eng.*, 1998, (76), pp. 822-827.
- [176] Y.S. Ho, G. McKay, D.A.J. Wase, C.F. Forster, Study of the sorption of divalent metal ions on to peat, *Adsorp. Sci. Technol.*, 2000, (18), 7, pp. 639 - 650
- [177] Y.S. Ho, D.A.J. Wase, C.F. Forster; Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, *Environ. Technol.*, 1996, (17), pp 71-77.
- [178] Y.S. Ho, C.C. Wang; Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process. Biochem.*, 2004, (39), pp.759–763
- [179] Y.S. Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods, *Wat. Res.*, 2006, (40), pp.119 – 125
- [180] A.E. Ofomaja, Y-S. Ho; Kinetic biosorption study of cadmium onto coconut copra meal as biosorbent, *Int. J. Environ. Poll.*, (34), Nos. 1/2/3/4, pp.466– 476
- [181] Y. S. Ho, G. McKay; Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat, *Water Air and Soil Pollution*, 2004, (158), pp.77–97.
- [182] Y. S. Ho, D.A.J. Wase, C. F. Forster, The adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Trans IChemE*, 1994, (72), Part B, pp. 185-194.

- [183] Y.S. Ho, G. McKay; Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat, *Adsorption*, 1999, (5), pp. 409 – 417
- [184] Y.S. Ho, A.E. Ofomaja, Kinetic studies of copper ion adsorption on palm kernel fibre, *J. Hazard. Mater.*, 2006, (137), 3, pp. 1796-1802
- [185] Y.S. Ho, Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, *Wat.Res.*, 2003, (37), pp. 2323–2330
- [186] Y.S. Ho, G. McKay; Application of kinetic models to the sorption of copper (II) onto peat, *Ads. Sci. Technol.*, 2002, (20), 8, pp. 797-815.
- [187] Y.S.Ho, G. McKay; Kinetic model for lead(II) sorption onto peat, *adsorption, Sci.Technol.*, 1998, (16), 4, pp.343-255.
- [188] Y.S. Ho, W.T. Chiub, C.S. Hsub, C.T. Huang, Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent, *Hydrometallurgy*, 2004, (73), pp.55–61
- [189] Y.S. Ho, A. E. Ofomaja, Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *J. Hazard. Mater.*, 2006, (B129), pp.137–142
- [190] Y.S.Ho, A. E. Ofomaja, Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution, *Process. Biochem.*, 2005, (40), pp. 3455 – 3461
- [191] Y.S. Ho, G. McKAY; Batch lead(II) removal from aqueous solution by peat: equilibrium and kinetics, *Trans IChemE*, 1999, (77), Part B, pp. 165-173
- [192] Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, G. McKay; Removal of lead(ii) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *Sep. Sci. Technol.*, 2001, (36), 2, pp. 241–261
- [193] Y.S. Ho, G. McKay, The sorption of lead (II) ions on peat, *Res. Note, Wat. Res.*, 1999, (33), 2, pp. 578-584
- [194] Y.S Ho, D.A.J Wase, C.F. Forster, Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as asorbent, *Water SA*, 1996, (22), 3, pp. 219-224.
- [195] Y.S. Ho, D. A. J. Wase, C. F. Forster; Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Wat. Res.*, 1995, (29), 5, pp. 1327-1332
- [196] Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Trans IChemE*, 1998, (76), Part B, pp. 332-340
- [197] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay; Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, *Sep. Purif. Meth.*, 2000, (29), 2, pp.189–232.
- [198] Y. S. Ho; Pseudo-isotherms using a second order kinetic expression constant, *Adsorption*, 2004, (10), pp.151–158.
- [199] Y. S. Ho; Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.*, 2006, (B136), pp.681–689
- [200] H. Benaissa, B. Benguella, Effet des anions et cations sur la cinétique de sorption du cadmium en solution par la chitine, *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management, 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002)*, pp.815-822.

- [201] B. Benguella, H. Benaïssa; Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Wat. Res.*, 2002, (36), 10, pp. 2463 - 2474
- [202] H. Benaïssa; Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 2006, (B132), pp.189–195
- [203] H. Benaïssa, B. Benguella; Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetics from aqueous solutions by chitin: experimental studies and modeling, *Environ. Pollut.*, 2004, (130), pp. 157-163
- [204] H. Benaïssa, M.A. Elouchdi; Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chem. Eng. Process.*, 2007, (46), pp. 614–622
- [205] H. Benaïssa, M.A. Elouchdi; Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge, *J. Hazard. Mater.*, 2011, (194), pp. 69-78
- [206] W.J. Weber, J.C. Morris; Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sani Eng. Division, Am. Soc. Chem. Eng.*, 1963, (89), pp. 31–59
- [207] G. McKay, V.J.P. Poots; Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1984, (30), pp.279-282.
- [208] L. Langmuir, The adsorption of gass, mica and platinumium, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, (40), p.1361.
- [209] K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore-and solid-diffusion kinetic in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1966, (5), pp. 212-223
- [210] H. Freundlich, *Colloid and capillary chemistry*, 1926, Methuen. London, p. 883.
- [211] B. Volesky, *Biosorption of heavy metals*; CRC Press, 1990, Boca Raton, Floride, USA
- [212] B. Volesky, Z.R. Holan, *Biosorption of heavy metals*, *Biotechnol. Prog.*, 1995, (11), pp. 235 - 250.
- [213] R. H. S. F. Vieira, B. Volesky, *Biosorption: A solution to pollution?*, *Internat. Microbiol*, 2000, (3), pp. 17–24
- [214] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Review paper: Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ.*, 2003, (7), pp. 71 – 79.
- [215] T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res.*, 2003, (37), pp. 4311– 4330.
- [216] P. Diard, étude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, 1996, France, 276 p.
- [217] E. Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de doctorat, 1993, Grenoble, France, 180 p.
- [218] T.J. Beveridge, S.F. Koval, Binding of metals to cell envelopes of *Escherichia coli* K12, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1981, (42), pp. 325-335.

- [219] M.A.J Williams, P.M. Kirk, In: Physiology of Industrial fungi. D.R. Berry, Ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford- London, pp. 1- 17, (1988).
- [220] G. S. Bartnicki, W.J. Nickerson; Isolation, Composition and structure of cell walls of filamentous and yeast-like form of *Mucor rouxii*, *Biochim. Biophys. Acta*, 1961, (58), pp. 102 - 119.
- [221] G.M. Gadd, Accumulation of metals by microorganisms and algae., In: Biotechnology 6 b, H.j. Rehm and G.Reed Eds, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- [222] S. Deneux-Mustin; Biosorption des métaux lourds par des biomasses microbiennes industrielles: Etude des mécanismes et application à l'épuration des lixiviats provenant du traitement des scories, Thèse de l'INP Lorraine, 1995, France, 201 p.
- [223] E. Clervil, Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux, mémoire de fin d'études, 2007, Laboratoire de Qualité de l'Eau et de l'Environnement, Université Quisqueya, Haiti, 44 p.
- [224] Edou Engonga, Greffage de chaînes hydrocarbonées et perfluorées sur le bois et étude des propriétés conférées aux nouveaux matériaux, Thèse de doctorat, 2001, Université Henri Poincaré Nancy, France, 115 p.
- [225] C. Couhert, Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2007, 222 p.
- [226] G. Nguila Inari, M. Petrisans, P. Gerardin; Chemical reactivity of heat-treated wood, *Wood Sci Technol*, 2007, (41), pp.157–168
- [227] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.*, (2009), (165), 1–3, pp. 1029–1039
- [228] L. Lü, L. Chen, W. Shao, F. Luo, Equilibrium and kinetic modeling of Pb(II) biosorption by a chemically modified orange peel containing Cyanex 272, *J. Chem. Eng.*, 2010, pp. 4147– 4153.
- [229] B. Zapata, J. Balmaseda, E. Fregoso-Israel, E. Torres-Garcia, Thermo-kinetics study of orange peel in air, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, (98), pp. 309–315.
- [230] S. Soares, G. Camino, S. Levchik, Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper, *Polym. Degrad. Stab.*, 1995, (49), pp. 275-283.
- [231] R. Font, A. Marcilla, E. Verdú, J. Devesa, Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with CoCl<sub>2</sub>, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1991, (21), pp. 249–264.
- [232] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, A comparative study of the thermal decomposition of apple pulp in the absence and presence of phosphoric, *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, (75), pp. 375-383.
- [233] H. Chen, W. Zhao, N. Liu, Thermal analysis and decomposition kinetics of Chinese forest peat under nitrogen and air atmospheres, *Energy Fuels*, 2011, (25), pp. 797-803.

- [234] J.J.M. Orfão, F.J.A. Antunes, J.L. Figueiredo, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model, *Fuel*, 1999, (78), pp. 349-358.
- [235] T. Wongsiriamnuay, N. Tippayawong, Thermogravimetric analysis of giant sensitive plants under air atmosphere, *Biores. Technol.*, 2010, (101), pp. 9314-9320.
- [236] X. Li, Y. Tang, X. Cao, D. Lu, F. Luo, W. Shao, Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloid Surface Physicochem. Eng. Aspect*, 2008, (317), pp. 512-521.
- [237] A. A Abia, E. D. Asuquo; Lead (II) and nickel (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbents, *African Journal of Biotechnol.*, 2006, (5)16, pp. 1475-1482.
- [238] J.C. Miranda-Trevino, C.A. Coles, Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Applied Clay Sciences*, 2003, (23), pp.133-139
- [239] F. Villacanas, M.F. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, (293), 9, pp.128-136
- [240] H. Benaïssa, Removal of acid dyes from aqueous solutions using orange peel as a sorbent material. Ninth International Water Technology Conference, IWTC9 2005, Sharm El-Sheikh, Egypt, pp.1175-1178.
- [241] H. Benaïssa, Kinetic study of methylene blue sorption from aqueous solutions by a low-cost waste material: almond peel (soft variety). CD-ROM of Full Texts, 17<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering, Czech Republic, 2006.
- [242] L.C. Morais; E.P. Gonçalves; L.T. Vasconcelos; C.G. González Beça, Reactive Dyes Removal from Wastewaters by Adsorption on Eucalyptus Bark - Adsorption Equilibria, *Environ. Technol.*, (21), 5, 2000, pp. 577-583
- [243] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, *C. R. Chimie*, 2009, (12), pp. 762 - 771
- [244] O. Gulnaz, A. Kaya, S. Dincer, The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, *J. Hazard. Mat.*, (B134), 2006, pp.190-196
- [245] H. Benaïssa, Equilibrium study of Methylene blue sorption from aqueous solutions by a low-cost waste material: almond peel (soft variety). Proceedings of 10<sup>th</sup> International Water Technology Conference, Egypt, 2006, 2, pp. 895-909.
- [246] H. Benaïssa, Effect of pH on the removal of méthylène blue from synthetic aqueous solution by a natural waste material: almond peel (soft variety). *Scientific Study & Research*, 2008, 9(2), pp. 169-178
- [247] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md . Rukanuzzaman, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *J. Hazard. Mater.*, 2009, (164), pp.53-60
- [248] M. C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen ; kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia Oceanica* (L.) fibres, *J. Hazard. Mater.*, 2007, B139, pp.280-285
- [249] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study, *Dyes Pigments*, 2001, (51), pp.25-40

- [250] E.N. El Qada, S.J. Allen, G.M. Walker, Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chem. Eng. J.*, 2008, (135), pp.174-184.
- [251] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system, *Colloids Surf.*, 2008, (A316), pp.78-84.
- [252] B.H. Hameed, Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non conventional low-cost adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, 2009, (162), pp. 344-350
- [253] G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou, Production and characterization of activated carbons from olive-ssed waste residue, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, (82), pp. 79-85.
- [254] L. Cui, C. Liu, G. Wu, Performance and mechanism of methylene blue biosorption on orange peel, *Environ. Technol.* , 2008, (29), pp. 1021-1030.
- [255] B.H. Hameed, M.I. I-Khaiary, Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels, *J. Hazard. Mater.* , 2008, (154), pp. 639-648.
- [256] G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* , 2002, (92), pp. 262-274
- [257] T. Santhi, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a waste aquacultural shell powders (prawn waste), *Sustain. Environ. Res.*, 2012, (22)1, pp. 45-51
- [258] A. Habib, N. Islam, A. Islam, A. M. Shafiqul Alam, Removal of Copper from Aqueous Solution using Orange Peel, Sawdust and Bagasse, *J. Anal. Environ. Chem.*, 2007, (8),1, pp. 21-25
- [259] SK Srivastava, AK Singh, A.Sharma, Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquorFa paper industry-waste-material, *Environ Technol*, 1994, (15), pp.353–361.
- [260] G McKay, JF Porter, Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat, *J Chem Tech Biotechnol*, 1997, (69), pp.309–320.
- [261] G Sun, W.Shi, Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metals from wastewater, *Ind Eng Chem Res*, 1998, (37), pp.1324–1328.
- [262] SJ Allen, P. Brown, Isotherm analysis for single component and multi-component metal sorption onto lignite, *J Chem Tech Biotechnol*,1995,(62), pp.17–24.
- [263] S.T Ong, S.P. Yip, P.S. Keng, S.L.Lee, Y.T. Hung, Papaya (*Carica papaya*) seed as a low-cost sorbent for zinc removal, *African Journal of Agricultural Research* , 2012, 7(5), pp. 810-819,
- [264] E.Lopez, B.Soto, M. Arias, A. Nunez, D. Rubinos, MT.Barral, Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment, *Water Res*, 1998, 32(4), pp.1314–1322.
- [265] T. Viraraghavan, MM. Dronamoraju, Removal of copper, nickel and zinc from wastewater by adsorption using peat, *J Environ Sci Health* 1993, 28A(6), pp.1261– 1276.
- [266] G. McKay, B. Vong, JF Porter, Isotherm studies for the sorption of metal ions onto peat, *Adsorp Sci Technol*, 1998,16(1), pp.51– 66.

# ***ANNEXES***

**Annexe 1 : Tableau 1: Résultats de la stabilité physico chimique des matériaux sorbants étudiés**  
(Rapport : masse/volume : 1 g/L, - T° agitation = 25°C, W = 400 tr/min, pH solution : libre)

Temps (min)	Peaux d'Amande (Dure)			Peaux d'Amande (tendre)			Ecorces d'Eucalyptus			Peaux d'orange			Feuille de Tournesol		
	pH sol (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH sol (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH sol (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH sol (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH sol (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)
0	5.59	Incolore	0,67	5.59	Incolore	1,21	5.84	Incolore	0,30	5.79	Incolore	0,44	5.84	incolore	4,85
5	5.27	Incolore		5.57	Incolore		5.79	Incolore		5.50	Incolore		6.47	Vert bouteille claire	
10	5.21	Incolore	5.55	Incolore	5.75	Incolore	5.28	Incolore	6.86	Vert bouteille claire					
15	5.19	Incolore	5.54	Incolore	5.72	Incolore	5.15	Incolore	7.15	Vert bouteille claire					
30	5.17	Incolore	5.54	Incolore	5.70	Incolore	4.98	Incolore	7.67	Vert bouteille claire					
60	5.19	Incolore	5.51	Incolore	5.69	Incolore	4.87	Incolore	7.85	Vert bouteille claire					
90	5.25	Incolore	5.48	Jaune très claire	5.67	Incolore	4.70	Incolore	8.04	Vert bouteille claire					
120	5.33	Incolore	5.48	Jaune très claire	5.66	Incolore	4.53	Incolore	8.22	Vert bouteille claire					
180	5.39	Incolore	5.45	Jaune très claire	5.65	Marron très clair	4.42	Incolore	8.37	Vert bouteille claire					
240	5.40	Incolore	5.44	Jaune très claire	5.65	Marron très clair	4.41	Incolore	8.41	Vert bouteille claire					
300	5.40	Incolore	5.43	Jaune très claire	5.65	Marron très clair	4.40	Incolore	8.48	Vert bouteille claire					
360	5.40	Incolore	5.41	Jaune très claire	5.66	Marron très clair	4.40	Incolore	8.54	Vert bouteille claire					
420	5.40	Incolore	5.39	Jaune très claire	5.68	Marron très clair	4.40	Incolore	8.58	Vert bouteille claire					
480	5.40	Jaune très claire	5.35	Jaune très claire	5.70	Marron très clair	4.40	Incolore	8.59	Vert bouteille claire					
1440	5.40	Incolore	5.33	Jaune très claire	5.71	Marron très clair	4.40	Incolore	8.41	Vert bouteille claire					

**Tableau 2: Résultats de la stabilité physico chimique des Peaux d'orange dans différents pH de la solution**  
(Rapport : masse/volume : 1 g/L, - T° agitation = 25°C, W = 400 tr/min)

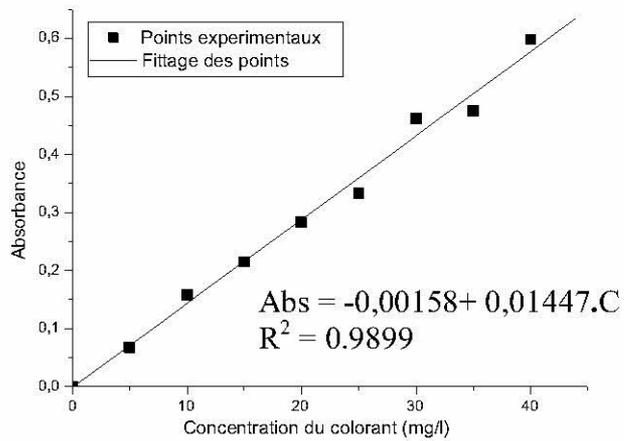
Temps (min)	pH init = 3			pH init = 5			pH init = 7			pH init = 9			pH init = 11		
	pH solution (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH solution (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH solution (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH solution (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH solution (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)
0	2.95	Incolore		5.00	Incolore		6.84	Incolore		8.80	Incolore		10.91	Incolore	
5	3.02	Incolore		4.70	Incolore		5.83	Incolore		8.43	Incolore		10.83	Incolore	
15	3.08	Incolore		4.57	Incolore		5.63	Incolore		8.16	Incolore		10.78	Jaune claire	
30	3.17	Incolore		4.31	Incolore		5.36	Incolore		7.88	Incolore		10.72	Jaune claire	
60	3.21	Incolore		4.18	Incolore		5.31	Incolore		7.11	incolore		10.56	Jaune claire	
90	3.22	Incolore		4.16	Incolore		5.27	Incolore		6.25	incolore		10.48	Jaune claire	
120	3.23	Incolore		4.15	Incolore		5.24	Incolore		6.08	incolore		10.35	Jaune claire	
180	3.24	Incolore	15.68	4.16	Incolore	0.64	5.24	Incolore	1.32	6.03	incolore	2.56	10.20	Jaune claire	6.28
240	3.25	Incolore		4.15	Incolore		5.23	Incolore		6.00	incolore		10.06	Jaune claire	
300	3.26	Incolore		4.16	Incolore		5.24	Incolore		5.97	incolore		09.88	Jaune claire	
360	3.28	Incolore		4.17	Incolore		5.22	Incolore		5.95	incolore		09.78	Jaune claire	
420	3.28	Incolore		4.16	Incolore		5.22	Incolore		5.94	incolore		09.71	Jaune claire	
480	3.29	Incolore		4.16	Incolore		5.21	Incolore		5.93	incolore		09.66	Jaune claire	
1440	3.35	Incolore		4.14	Incolore		5.15	Incolore		5.88	Incolore		09.56	Jaune claire	

**Tableau 3: Résultats de la stabilité physico chimique des Peaux d'amande (Dure) dans différents pH de la solution**  
(Rapport : masse/volume : 1 g/L, - T° agitation = 25°C, W = 400 tr/min)

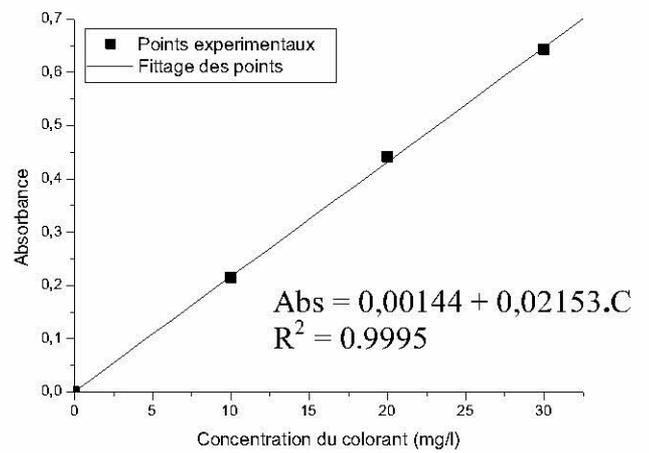
Temps (min)	pH init = 3			pH init = 5			pH init = 7			pH init = 9			pH init = 11		
	pH sol (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH sol (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH sol (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH sol (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)	pH sol (avec agit)	Couleur solution	Perte en masse (%)
0	2.94	Incolore		4.88	Incolore		6.83	Incolore		8.83	Incolore		10.90	Incolore	
5	2.95	Incolore		4.91	Incolore		6.45	Incolore		8.76	Incolore		10.85	Incolore	
10	2.98	Incolore		4.95	Incolore		7.45	Incolore		8.71	Incolore		10.80	Incolore	
15	3.01	Incolore		5.00	Incolore		6.03	Incolore		8.65	Incolore		10.76	Incolore	
30	3.05	Incolore		5.09	Incolore		6.03	Incolore		8.53	Jaune trop claire		10.70	Incolore	
60	3.07	Incolore		5.12	Incolore		6.02	Incolore		8.24	Jaune trop claire		10.59	Jaune claire	
90	3.08	Incolore		5.13	Jaune trop claire		6.02	Jaune trop claire		8.02	Jaune trop claire		10.49	Jaune claire	
120	3.10	Incolore		5.13	Jaune trop claire		6.01	Jaune trop claire		7.76	Jaune trop claire		10.40	Jaune claire	
180	3.12	Incolore	1.8	5.12	Jaune trop claire	0.64	6.02	Jaune trop claire	0.20	7.28	Jaune claire	1.24	10.24	Jaune-marron claire	3.64
240	3.13	Incolore		5.13	Jaune trop claire		6.01	Jaune claire		6.92	Jaune claire		10.10	Jaune-marron claire	
300	3.13	Incolore		5.13	Jaune trop claire		6.02	Jaune claire		6.75	Jaune claire		09.97	Jaune-marron claire	
360	3.14	Incolore		5.13	Jaune trop claire		6.01	Jaune claire		6.62	Jaune claire		09.87	Jaune-marron claire	
420	3.13	Incolore		5.13	Jaune trop claire		6.01	Jaune claire		6.56	Jaune claire		09.80	Jaune-marron claire	
480	3.13	Incolore		5.13	Jaune trop claire		5.99	Jaune trop claire		6.49	Jaune claire		09.65	Jaune-marron claire	
1440	3.13	Incolore		5.13	Jaune trop claire		5.99	Jaune trop claire		6.49	Jaune claire		09.66	Jaune-marron claire	

## Annexe 2 : Exemples de Courbes d'étalonnages

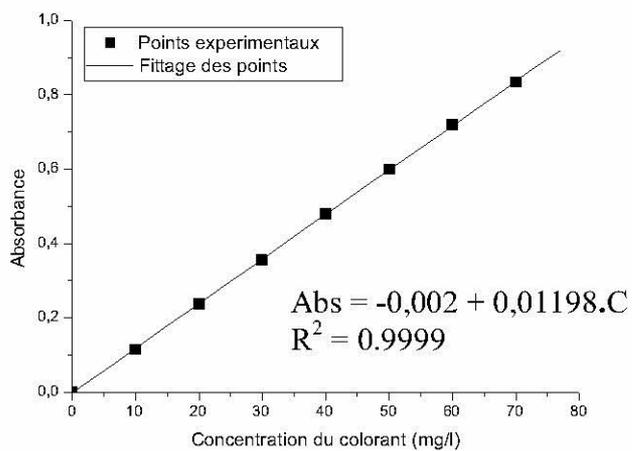
### Colorants :



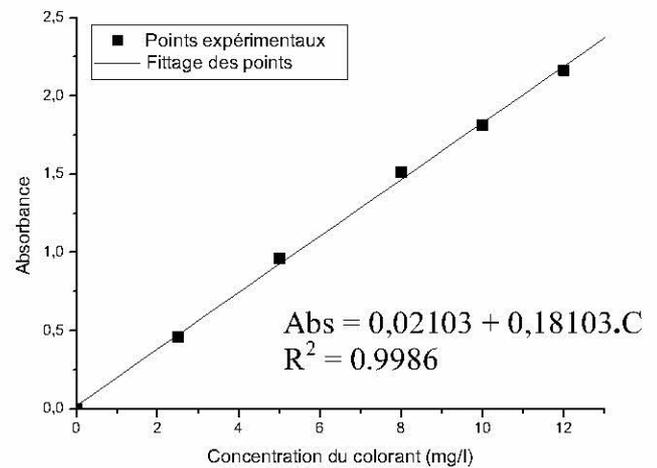
a) Cas du bleu bezanyl



b) Cas du rouge bezanyl

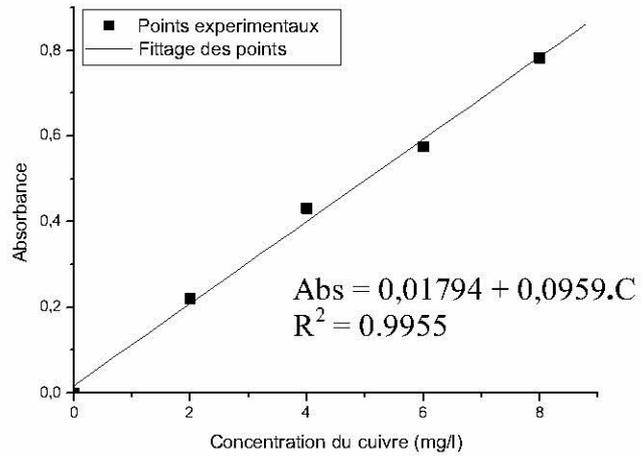


c) Cas du bleu Nylosane

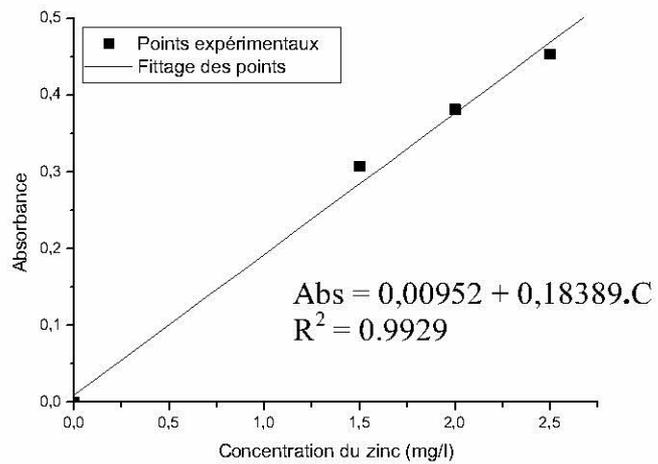


d) Cas du bleu de méthylène

## Ions métalliques



a) Cas du Cuivre ( $Cu^{2+}$ )  $\lambda_{max}$ : 324.8 nm



b) Cas du Zinc ( $Zn^{2+}$ ) ( $\lambda_{max}$ : 213.9 nm)

## Résumé

Le but de ce travail est de tester l'efficacité de certains matériaux déchets d'origine agricole en l'occurrence: les peaux d'amande (dure et tendre), la peau d'orange, les feuilles de tournesol et les écorces d'eucalyptus pour l'élimination de colorants et ions métalliques lourds à partir de solutions aqueuses synthétiques en conditions batch. Après préparation des matériaux sorbants (broyage, tamisage, lavage et séchage), des essais de sorption, en système simple, de trois colorants acides (bleu bezanyl, rouge bezanyl et bleu nylosane) ont été réalisés à température ambiante. L'effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré que la cinétique de sorption des colorants dépend du temps de contact, de la concentration initiale des colorants et du type de colorant étudié. Le modèle cinétique du pseudo second ordre s'est avéré adéquat pour décrire les résultats des cinétiques de sorption des colorants avec des coefficients de corrélation élevés. La linéarisation des résultats d'équilibre suit parfaitement le modèle de Langmuir. La capacité maximale de sorption des colorants a été observé chez la peau d'orange (17.40 mg/g avec le bleu nylosane) suivie de la peau d'amande dure (10.50 mg/g avec le bleu bezanyl). Ces deux matériaux ont été sélectionnés, après avoir subi une caractérisation par différentes techniques (analyse élémentaire, analyse biochimique, spectroscopie infrarouge, analyse thermo-gravimétrique, microscopie électronique à balayage et porosimétrie à mercure), pour évaluer leur potentiel à éliminer le bleu de méthylène, pris comme modèle des colorants basiques. L'influence de divers paramètres tel que: le temps de contact, la concentration initiale en colorant, la granulométrie et la dose du sorbant, le pH initial de la solution, le type de sorbant, etc .. sur la cinétique de sorption du colorant a été étudié. La quantité de colorant fixée à l'équilibre varie avec la variation de ces paramètres. Le processus de sorption du bleu de méthylène, par les deux sorbants testés, suit le modèle cinétique du pseudo second ordre. La diffusion intra-particulaire ne domine pas seule le phénomène de sorption. Le modèle de Langmuir a été trouvé parfaitement adéquat pour décrire les résultats expérimentaux des équilibres de sorption comparativement à celui de Freundlich et ceci quel que soit le sorbant testé. Les deux déchets ont montré leur efficacité pour l'élimination du bleu de méthylène en solutions aqueuses synthétiques avec des capacités maximales de sorption d'environ 200 mg/g à pH naturel de solution. L'étude thermodynamique a montré que le processus de sorption du bleu de méthylène, par les deux sorbants testés, est endothermique spontané, accompagnée par un désordre du milieu. Les résultats des essais de régénération de la peau d'orange préalablement saturée par le bleu de méthylène ont montré qu'un pH acide (pH 2) est très favorable pour une bonne désorption du bleu de méthylène. Enfin, l'élimination des ions métalliques lourds (cuivre et zinc), en système simple, par la peau d'amande dure a été testé. L'influence du temps de contact et de la concentration initiale en métal (cas du cuivre) sur la cinétique de sorption des ions métalliques a été étudié. La quantité de chaque métal sorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de ces paramètres. Les cinétiques de sorption du cuivre/ou zinc suivent le modèle cinétique du pseudo second ordre. Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour décrire les résultats des équilibres de sorption à pH naturel de solution. Le modèle de Langmuir donne une bonne corrélation des résultats expérimentaux que le modèle de Freundlich. Les capacités maximales ( $q_{max}$ ) de sorption du cuivre et du zinc obtenues étaient respectivement: 78.25 et 45 mg/g sous les conditions expérimentales appliquées. L'affinité du sorbant vis-à-vis de ces métaux suit l'ordre suivant:  $Cu^{2+} > Zn^{2+}$ . L'analyse par microscopie électronique à balayage associé à l'EDAX de la peau d'amande dure en contact avec le cuivre après équilibre a montré l'existence du cuivre sur la surface du matériau.

**Mots clés :** sorption, élimination, colorants acides, bleu de méthylène, métaux lourds, déchets agricoles, solutions aqueuses.

## Abstract

The aim of this work is to test the efficiency of waste materials, an agricultural by-products: almond peels (hard and tender), orange peel, sunflower leaves and eucalyptus barks for the removal of dyes and heavy metal from synthetic aqueous solutions in batch conditions. After preparation of materials, tests of sorption, in simple system, of three acid dyes (bezanyl blue, bezanyl red and nylosane blue) have been taken in ambient temperature. The effect of contact time and initial dye concentration has been studied. The results showed that the kinetics of sorption of dyes depends with contact time and initial dye concentration. The kinetic model of pseudo-second order proved to be adequate to describe the results of sorption dye kinetics. The Langmuir model follows to be better for describing the equilibrium results. The maximal capacity of dye sorption has been observed with the orange peel (17.40 mg/g for nylosane blue) following the hard almond peel (10.50 mg/g for bezanyl blue). These two materials have been selected, after characterization by different techniques (elementary analysis, biochemical analysis, infrared spectroscopie, thermo- gravimetric analysis, scanning electronic microscopy and mercury porosimetry), to test their potential to remove methylene blue, as a basic dye model. Various parameters such as: contact time, initial dye concentration, particle size and dose of sorbant, initial pH of solution, kind of sorbant, etc.. on the sorption kinetics of dye has been studied. The quantity of dye fixed to the balance varies with the variation of these parameters. The process of sorption of the méthylène bruise, by the two tested sorbantses, follows the kinetic model of the pseudo second order. Diffusion intraparticulaire doesn't dominate alone the phenomenon of sorption. The model of Langmuir has been found perfectly adequate to describe the experimental results of sorption balances compared to the one of Freundlich and this whatever is the tested sorbant. The two garbage showed their efficiency for the elimination of the méthylène bruise in synthetic aqueous solutions with the maximal capacities of vicinity sorption 200 mg/gs to pH natural of solution. The thermodynamic survey showed that the process of sorption of the méthylène bruise, by the two tested sorbantses, is endothermic spontaneous, accompanied by a mess of the middle. Results of tests of regeneration of the orange peel previously saturated by the bruise of méthylène showed that an acidic pH (pH 2) is very favorable for a good désorption of the méthylène bruise. Finally, the heavy metallic ion elimination (copper and zinc), in simple system, by the hard almond skin has been tested. The influence in the days of contact and the initial concentration in metal (case of the copper) on the kinetics of metallic ion sorption has been studied. The quantity of every metal sorbée to the balance increases with the increase of these parameters. The kinetic of cuivre/ou zinc sorption follow the kinetic model of the pseudo second order. Models of Langmuir and Freundliches have been used to describe results of sorption balances to pH natural of solution. The model of Langmuir gives a good experimental result interrelationship that the model of Freundlich. The maximal capacities (qmax) sorptions of the copper and zinc gotten were respectively: 78.25 and 45 mg/g under the applied applied conditions. The affinity of the sorbant opposite these metals follows the following order:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . The analysis by electronic microscopy to sweep partner to the EDAX of the almond skin in contact with the copper after balance showed the existence of the copper on the surface of the material.

**Key words:** sorption, removal, acid dyes, methylene blue, heavy metals, agricultural wastes, aqueous solutions.