

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger



Département Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'environnement

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme

d'ingénieur d'état en Génie de

l'Environnement

Thème :

***Adsorption de bleu de méthylène par la sciure de bois brute et
activée.***

Présenté par :

MESKHER Hicham

MOUD Mohammed Imad Eddine

Sous la direction de : Mme S.AROUA

Présenté et soutenu publiquement le 21/06/2017

Composition du jury :

Président :	A.CHERGUI	Professeur (ENP)
Encadreur :	S.AROUA	MCB (ENP)
Examineurs :	L.DIDAOUI	Professeur (ENP)
	A.LOUNIS	Professeur (LSGM, USTHB)

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger



Département Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'environnement

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme

d'ingénieur d'état en Génie de

l'Environnement

Thème :

***Adsorption de bleu de méthylène par la sciure de bois brute et
activée.***

Présenté par :

MESKHER Hicham

MOUD Mohammed Imad Eddine

Sous la direction de : Mme S.AROUA

Présenté et soutenu publiquement le 21/06/2017

Composition du jury :

Président :	A.CHERGUI	Professeur (ENP)
Encadreur :	S.AROUA	MCB (ENP)
Examineurs :	L.DIDAOU	Professeur (ENP)
	A.LOUNICS	Professeur (LSGM, USTHB)

Promotion juin 2017



DEDICACE


*Au nom de **Dieu** le tout puissant et le miséricordieux par la grâce duquel j'ai pu réaliser ce travail que je dédie :*

Je dédie ce modeste mémoire de fin d'études, du plus profond de mon cœur, à :


*La mémoire de **mon cher père**, seul le Dieu sait combien tu me manques.*

Je ne pourrais jamais te remercier comme tu le mérites, Je regrette de n'a pas t'avoir parmi nous en ce moment tant attendu, j'espère que tu sois fière de moi là où tu es.

Que le Dieu te garde auprès de lui dans son grand paradis



*A ma **chère mère** : tu présente pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de Tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de prier pour moi. Aucune Dédicace ne saurait éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que Tu n'as pas cessé de me donner d'après mon enfance, Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*



*A la mémoire de mon **cher frère** : Djamel*

*A mes **chers frère** : Salah, Fayçal, Foauzi et leurs épouses, Yassin, Djmail.*

*A ma **chère sœur et son mari** : Samia –Omar*

A tous mes oncles et tantes, leurs épouses et époux ainsi que leurs enfants.

A tous mes amis

A toute personne ayant contribué à l'élaboration de ce travail par un conseil ; ou même un sourire.

A toute personne que j'aime et qui m'aime

Imad.





DEDICACE

À la mémoire de mon très cher père,

À ma très chère mère,

À mes frères et mes sœurs,

À mes nièces et mes neveux

À tous mes proches,

À tous mes amis,

À tous ce que j'aime beaucoup.

Je dédie ce modeste travail

HICHAM



Remerciements

Nous tenons à remercier, en premier lieu, Dieu le tout puissant m'ayant accordé santé, courage et bonne foi afin que je puisse achever ce modeste travail

Si ce mémoire a connu le jour, c'est grâce à Madame S.Aroua Maître-Assistant

à l'École Nationale Polytechnique d'Alger et à Monsieur A.LOUNIS,

Professeur à l'université » Houari BOUMADIEN de Bab Ezzouar (Alger);

nos promoteurs académiques.

A cet effet, nous aimerons vivement les remercier pour la qualité de leur conseil et

Pour avoir aussi disponibles et patients.

Nos remerciements vont ensuite à monsieur A.CHERGUI et qui l'honneur

d'accepter d'être président de jury de ce travail. Nous révérons également nos nous avons a fait

profonde gratitude à qu'ils nous ont fait par leur acceptation de participer au jury.

Nous tenons aussi à adresser nos remerciements les plus sincères à toute l'équipe

pédagogique qui nous a accompagnés tout au long de notre formation à l'École


Nationale.

Polytechnique pour la qualité d'enseignement prodigué et l'engagement dont ils

ont fait preuve.

En outre, nous tenons à remercier tous ceux qui ont contribué afin que nous parvenons

au bout de ce manuscrit



ملخص

النفايات السائلة من مصانع صناعة النسيج الورق والمواد الغذائية والدباغة غالبا ما تكون محملة بجزيئات ملونة والتي اكثرها سمية.

الهدف من هذا العمل هو تثمين مادة نباتية والتي هي نشارة الخشب كمادة ماصة بغية التخلص من ملوث عضوي وهو ازرق الميثيل. ويستند أسلوب العلاج المقترح في هذا العمل على عملية الامتزاز باستخدام نشارة الخشب والذي تتميز بكونها متوفرة محليا.

تمت دراسة قدرة الامتصاص لنشارة الخشب تحت تأثير عوامل مختلفة ك: وقت الاتصال-كتلة المادة الماصة - التركيز البدائي -سرعة الخلط -درجة الحرارة-معامل الحموضة والتنشيط الكيميائي. وقد بينت النتائج ان التوازن يتم خلال 20 دقيقة الأولى. نمذجة النتائج التجريبية سمحت بوصف عملية الامتزاز بشبه ثنائية النظام

ظاهرة الانتشار الداخلي الموصوفة بمعادلة مورييس وفبير لا تمثل مرحلة محددة للانتشار.

ايزوثرام لنجمير وفرندليش ملائمين لوصف امتزاز ازرق الميثيل بالنسبة للنشارة الخامة فيما يخص النشارة المنشطة فان نموذج فرندليش يصف جيدا عملية الامتزاز

ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى نقصان قدرة الامتزاز مما يجعلنا نفترض ان تفاعل السطح هو تفاعل ناشر للحرارة.

نسب ازالة الملون كانت نسبيا مرتفعة وهذا مع وقت اتصال قصير وكتلة مادة ماصة صغيرة. حيث واصلت الى 99%. وهو ما يقودنا إلى استنتاج أن هذه الطريقة فعالة لعلاج المياه الملونة، ويمكن استغلالها على نطاق صناعي

كلمات مفتاحية: امتزاز - نشارة منشطة- ايزوثرام -ازرق الميثيل

ABSTRACT:

All effluents coming from textile, stationery, tannery and agro-food industries ... etc are charged with mostly toxic dye particles.

The objective of this work is to develop a plant material such as sawdust as an adsorbent in order to eliminate an organic pollutant called methylene blue (MB).

Treatment method proposed in this work based on the adsorption processes using a sawdust with the advantage of being locally available.

The adsorption capacity of sawdust studied under the influence of various parameters such as contact time, mass of the adsorbent, initial concentration of the effluent, stirring, temperature, PH and chemical activation.

The results showed that the time needed to reach the equilibrium phase is around twenty minutes of contact between the effluent and the sawdust.

The pseudo-second order model describes very well the adsorption kinetics even better than the pseudo-second order model.

The phenomenon of intraparticle scattering described by the equation of Morris and Weber but this is not a limited step in the process.

The Langmuir and Freundlich isotherms are adequate to describe the adsorption of BM. As for the activated sawdust, the suitable isotherm to describe the adsorption is Freundlich isotherm.

The removal of the dye improved after activation of the sawdust. The increase in temperature results in a decrease in adsorption rate, which suggests that the surface reaction is exothermic.

The BM elimination rate was relatively high and reached 99% for a short time (twenty minutes) and for a low mass of adsorbent. This leads us to conclude that this process is effective for the treatment of colored water and of course, it could be exploited on an industrial scale.

Key words: adsorption, activated sawdust, isotherm, methylene blue.

RESUME :

Les effluents issus de l'industrie du textile, papeterie, tannerie et agroalimentaire...etc, sont chargés de particules de colorants pour la plupart toxiques.

L'objectif de ce travail consiste à valoriser une matière végétale qu'est la sciure de bois comme adsorbant afin d'éliminer un polluant organique qu'est le bleu de méthylène.

La méthode de traitement proposée au cours de ce travail repose sur le procédé d'adsorption en utilisant une sciure de bois issue du pin d'Alep présentant l'avantage d'être localement disponible.

La capacité d'adsorption de la sciure de bois a été étudié sous l'influence de divers paramètre tels que : le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'effluent, l'agitation, la température, le pH et l'activation chimique.

Les résultats ont montré que l'équilibre a été atteint après 20 minutes de contact.

.

La cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre.

Le phénomène de diffusion intraparticulaire est décrit par l'équation de Morris et weber mais ne constitue pas l'étape limitante. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont adéquates pour décrire l'adsorption de BM, quant à la sciure activée, c'est l'isotherme de Freundlich qui convient le mieux pour décrire l'adsorption.

L'élimination du colorant est améliorée après activation de la sciure de bois.

.

L'augmentation de la température a pour effet une diminution du taux d'adsorption ce qui laisse supposer que la réaction de surface est exothermique.

Le taux d'élimination de BM sont relativement élevés et a atteint 99%, et ce pour un temps court (20min), et pour une faible masse d'adsorbant. Ceci nous amène à conclure que ce procédé est efficace pour le traitement des eaux colorées, et pourrait être exploité à l'échelle industrielle.

Les mots clés : adsorption, sciure de bois activée, isotherme, bleu de méthylène.

TABLE DE MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Liste de nomenclature

INTRODUCTION GENERALE	18
1. LES COLORANTS :.....	22
1.1. Historique des colorants :	22
1.2. Généralités sur les colorants :.....	22
1.3. Utilisation des colorants :	23
1.4. Classification des colorants :	24
1.4.1 : Classification tinctoriale des colorants.	24
1.4.2. Classification chimique :.....	26
1.5. Toxicité des colorants :.....	28
1.5.1. Toxicité des colorants azoïques :	27
1.5.3. Toxicité des colorants indigoïdes :	29
1.5.4. Toxicité de blue de méthylène:	29
1.5.5. Colorants textiles, Environnement et santé :.....	29
1.5.6. Les dangers potentiels :.....	30
1.5.6.1. Eutrophisation :.....	30
1.5.6.2. Couleur, turbidité, odeur :.....	30
1.5.7. Les dangers à long terme :	31
1.5.7.1. La persistance :	31
1.5.7.2. La bioaccumulation :.....	31
1.5.7.3. Cancer :	31
1.6. Méthodes conventionnels de traitement des eaux polluées :.....	32
1.6.1. Méthodes biologiques :	32
1.6.2. Méthodes physiques :.....	32
1.6.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux :	32
1.6.2.2. Filtration sur membrane :.....	32
1.6.3. Méthodes physico-chimiques : Coagulation – Flocculation.....	33
1.6.4. Méthodes chimiques :	34
1.6.5. Règlementation :	35

2.ADSORPTION :	37
2.1. Adsorption et phénomènes d'adsorption :	37
2.1. Définition :	37
2.2. Type d'adsorption :	37
2.2.1. l'Adsorption chimique (ou chimisorption) :	37
2.2.2. l'Adsorption physique (ou physisorption) :	38
2.3. Description du phénomène d'adsorption :	38
2.4. Facteurs influençant l'adsorption :	39
2.4.1. La température :	39
2.4.2. La nature de l'adsorbant :	39
2.4.3. La nature de l'adsorbat :	39
2.4.4. La surface spécifique :	39
2.4.5. Le pH :	40
2.4.6. La polarité :	40
2.5. Cinétique d'adsorption :	40
2.5.1. Cinétique du pseudo-premier ordre :	40
2.5.2. Cinétique du pseudo-second ordre :	41
2.5.3. Modèle de la diffusion intra particulaire :	41
2.2.6. Les isothermes d'adsorption :	41
2.6.1. Classifications des isothermes d'adsorption :	42
2.6.1.1. Les courbes de type S (Sigmoides) :	42
2.6.1.2. Les isothermes de type L (dite Langmuir) :	42
2.6.1.3. Les isothermes de type H (haute affinité)	42
2.6.1.4. Les isothermes de type C (Partition constante) :	42
2.6.2. Modélisation des isothermes :	43
2.6.2.1. Isotherme de Langmuir :	43
2.6.2.2. Modèle de Freundlich :	45
2.7. Les adsorbant :	46
2.7.1. Charbons actifs :	46
2.7.1.1. Généralité :	46
2.7.1.2. Fonctions de surface	47
2.7.2. Les zéolithes :	47
2.7.3. Adsorbants minéraux :	47
2.7.4. Adsorbants organiques :	48

2.7.5. Les biosorbants :	48
2.7.5.1. Généralité :	48
2.7.5.2. LE PIN D’ALEP :	50
2.7.5.1. Introduction :	50
2.7.5.2. Zone à pin d’Alep en Algérie :	50
2.7.5.3 Composition chimique :	51
2.7.5.3.1. La cellulose.	51
2.7.5.3.2. Les hémicelluloses :	51
2.7.5.2.3.3. La lignine :	52
2.7.5.3.4. Les extractibles :	53
2.7.5.3.5. Les cendres :	53
3. MATERIELS ET METHODES :	54
3.1. Introduction :	56
3.2. Produits Chimiques :	56
3.3. Matériel utilisé :	56
3.4. Spectrophotométrie UV/Visible :	57
3.4.1. Principe :	57
3.4.2. La précision de spectrophotomètre :	57
3.4.3. Etablissement de la courbe d’étalonnage :	58
3.5. Préparation de l’adsorbant (La sciure de bois) :	59
3.5.1. Le tamisage :	60
3.5.2. Activation de la sciure de bois :	60
3.6. Caractérisation de l’adsorbant :	60
3.6.1. Le volume interstitiel (le volume du vide) :	60
3.6.2. Détermination du Point de charge nulle (PZC) :	60
3.6.3. Taux d’humidité :	61
3.6.4. Analyse par spectroscopie infrarouge IRTF :	61
3.6.5. Observation de la surface par le Microscopie électronique à balayage	62
3.7. Description de l’adsorbat :	62
3.8. Dispositif expérimental :	64
4. RESULTATS ET DISCUSSIONS :	66
4.1. Introduction :	66
4.2. Caractérisation de l’adsorbant :	66
4.2.1. Le volume interstitiel (le volume du vide) :	66
4.2.2. Détermination du Point de charge nulle (PZC).....	66

4.2.3. Taux d'Humidité :	67
4.2.3. Etude Comparatif des résultats obtenus par les analyses IRTF :	67
4.2.4. Morphologie par Microscope électronique à balayage (MEB) :	69
4.3. Adsorption du BM sur la sciure de bois :	71
4.3.1. Effet du temps de contact :	71
4.3.2. Effet du pH initial de la solution :	73
4.3.3. Effet de la masse d'adsorbant :	74
4.3.4. Influence de la température :	75
4.3.5. Effet de la vitesse d'agitation :	76
4.3.6. Effet de l'activation :	77
4.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption :	79
4.4.1. Avec la concentration 20mg.l ⁻¹ :	79
4.4.1.1. Pseudo premier ordre :	79
4.4.1.2. Pseudo second ordre :	79
4.4.2. Avec différent concentrations (pseudo 2 nd ordre):	80
4.4.3. Modèle de la diffusion intra particulaire :	81
4.5. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION :	82
4.5.1. La sciure brute :	82
4.5.2. La sciure activée :	83
4.6. Modélisation des isothermes d'adsorption :	83
4.6.1. Modèle de Langmuir :	83
4.6.1.1. La sciure brute :	83
4.6.1.2. La sciure activée :	84
4.6.2. Modèle de Freundlich :	84
4.6.2.1. La sciure brute :	84
4.6.2.2. La sciure activée.....	85
4.5.3. Validation des modèles :	86
4.5.3.1. Validation des modèles de la sciure brute :	86
4.5.3.2. Validation des modèles de la sciure Activée :	87
CONCLUSION.....	89
REFERENCES:.....	92
ANNEXE	102

Liste des figures :

Figure n°	Titre	Page
Figure 2.1	Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant.....	38
Figure 2.2	Classes des isothermes d'après Gilles et Coll.	42
Figure 2.3.	Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir.....	44
Figure 2.4.	Un bosquet de Pins d'Alep (<u>Pinus halepensis</u>).....	50
Figure 2.5.	Formule chimique de la cellulose.	51
Figure 2.6.	Structure chimique partielle de deux hémicelluloses : (A) O-acétyl-4 Ométhylglucuronoxylane de feuillus et (B) Arabino-4-O-méthylglucuronoxylane de résineux.....	52
Figure 2.7.	Précurseurs de la biosynthèse de la lignine	52
Figure 3.1	Spectre bleu de méthylène	59
Figure 3.2	La courbe d'étalonnage (ABS en fonction de la concentration)	59
Figure 3.3	Dispositif expérimentale de processus d'activation.....	60
Figure 4.1	Graphe montrant le point isoélectrique de la sciure de bois.....	67
Figure 4.2	Spectre IR de la sciure de bois brute et activée.....	67
Figure 4.3 :	Images donnés par le MEB de la sciure de bois brute et traitée.....	69
Figure 4.4 :	Molécule de bleu méthylène.....	71
Figure 4.5 :	Variation de la quantité de BM adsorbée en fonction de temps de contact avec différent concentrations initiales ($C_0=10, 20, 30, 40, 50$ mg/l ; $m=0,2g$; $\omega = 250$ tr/min ; $V=0,02L$).....	72
Figure 4.6 :	Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction de pH ($C_0=20mg/l$; $m=0,2g$; $\omega = 250$ tr/min; $V=0,02L$).....	73
Figure 4.7 :	Variation du pourcentage éliminé de BM adsorbée en fonction du rapport masse sur volume ($C_0=20mg/l$; $m=0,1$; $0,2$; $0,3$; $0,4$; $0,5g$; $\omega = 250$ tr/min;	

V=0,02L).....	74
Figure 4.8 : Variation de la quantité de BM adsorbée en fonction de la température (C ₀ =20mg/l ; m=0,2g; ω = 250 tr/min ; T = 22 °C, 35°C, 50°C, 60°C et 70°C V=0,02L).....	75
Figure 4.9 : Variation de la quantité de BM adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation (C ₀ =20mg/l ; m=0,2g; V=0,02L).	76
Figure 4.10 : Variation de la quantité de BM adsorbée en fonction de temps (C ₀ =20mg/l ; m=0,2g; ω = 250 tr/min ; V=0,02L; T ambiante).....	77
Figure 4.11 : influence de l'activation sur le taux d'élimination de BM (C ₀ =20mg/l ; m=0,2g; ω = 250 tr/min ; V=0,02L ; T ambiante)	77
Figure 4.12 : Variation de la quantité de BM adsorbée en fonction de temps (C ₀ =300mg/l ; m=0,2g; ω = 250 tr/min ; V=0,02L)	78
Figure 4.13 : influence de l'activation sur le taux d'élimination de BM (C ₀ =300mg/l ; m=0,2g; ω = 250 tr/min ; V=0,02L ; T ambiante)	78
Figure 4.14 :Modèle pseudo premier ordre (C ₀ =20mg/l ; m=0,2g; ω = 250 tr/min ; V=0,02L).	79
Figure 4.15 : Modèle pseudo second ordre (C ₀ =20mg/l ; m=0,2g ; ω = 250 tr/min ; V=0,02L).	79
Figure 4.16 : Modèle pseudo second ordre (C ₀ =10, 20, 30, 40, 50 mg/l ; m=0,2g ; ω = 250 tr/min ; V=0,02L).....	80
Figure 4.17 : Modèle de la diffusion intra particulaire (SB brute : C ₀ =20mg/l ; m=0,2g ; ω = 250 tr/min ; V=0,02L).....	81
Figure 4.18 :Modèle de la diffusion intra particulaire (SB activée : C ₀ =20mg/l ; m=0,2g ; ω = 250 tr/min ; V=0,02L).....	81
Figure 4.19 : Isotherme d'adsorption de MB sur la sciure brute.	82
Figure 4.20 : Isotherme d'adsorption de MB sur la sciure activée.....	83
Figure 4.21 :Isotherme de Langmuir (La sciure brute).....	84
Figure 4.22 : Isotherme de Langmuir (La sciure activée).....	84
Figure 4.23 :Isotherme de Freundlich pour la sciure brute.....	85
Figure 4.24 : Isotherme de Freundlich pour La sciure activée.....	85

Figure 4.25: comparaison entre les isothermes expérimentales et théoriques pour la sciure brute.....	86
Figure 4.26: Comparaison entre les isothermes expérimental et théorique sur la sciure activée.....	87

Liste des tableaux :

Tableau n°	Titre	Page
Tableau 1.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	23
Tableau 1.2	La classification tinctoriale des colorants.....	24
Tableau 1.3	La classification chimique des colorants	26
Tableau 1.4	Avantages et inconvénients des procédés conventionnels.....	33
Tableau 1.5	Les Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	35
Tableau 2.1	Principales caractéristiques du charbon activé.	46
Tableau 3.1	Les produits chimiques utilisés dans nos expériences	56
Tableau 3.2	La liste des équipements utilisés.....	57
Tableau 3.3	Mesure de la précision de spectrophotomètre (C=20mg/l).....	58
Tableau 3.4	Mesure de La précision de spectrophotomètre (C=5mg/l).....	58
Tableau 3.5	Principales caractéristique physico-chimique de BM.....	63
Tableau 4.1	La porosité de SB à différent classe granulométrique ;;;.....	66
Tableau 4.2	Vibrations des liaisons ainsi que les groupements fonctionnels correspondants..	68
Tableau 4.3	Les dimensions des pores formés dans SB activée	70
Tableau 4.4	Paramètres d'adsorption suivant le pseudo-second ordre.....	80
Tableau 4.5	Les principaux paramètres de Morris et Wibber	82
Tableau 4.6	Les principaux paramètres de modèle langmuir et freundlich.....	85

LA LISTE DES ABREVIATIONS :

ADN : Acide désoxyribonucléique

AFNOR : Association française de la normalisation

ARN : L'acide ribonucléique

BM : Bleu de méthylène.

CAG : Charbon actif en grain

CAP : Charbon actif en poudre

DCO : Demande chimique d'oxygène.

dp : diamètre de la particule

EPA : Environmental Protection Agency.

MEB : microscope à balayage électronique

PAH : Hydrocarbure poly-aromatique.

PCBs : Les polychlorobiphényles

PCZ : point de charge zéro.

SB : La sciure de bois.

UV : Ultra-violet.

Liste des nomenclatures.

Symbole	Signification	
Abs	Absorbance	–
k_l	constante de Langmuir	(L.mg ⁻¹)
C	concentration du soluté en solution au temps t	(mg.L ⁻¹)
C_a	constant de diffusion	mg/g.min
C_e	concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	(mgL ⁻¹)
C_0	concentration initiale de soluté	(mg.L ⁻¹)
DO	densité optique	–
E	taux d'élimination	(%)
exp	expérimentale	–
cal	calculé	–
K_f	constante de Freundlich	–
k	nombre de classes granulométriques	–
k_1	constante de vitesse d'adsorption de Pseudo 1 ^{er} -ordre	(min ⁻¹)
k_2	constante de vitesse d'adsorption de Pseudo 2 ^{ème} -ordre	(g/mg.min)
m_a	masse de l'adsorbant	(g)
m_i, m_f	masse de l'adsorbant avant/après le séchage	(g)
n	constantes de Freundlich	–
pHi	pH initial	–
pHf	pH final	–
q_e	quantité de soluté adsorbé à l'équilibre	(mg.g-1)
q_e , calculée	quantité d'adsorption calculée	(mg.g-1)
q_e ,exp	quantité d'adsorption expérimentale	(mg.g-1)
q_m	quantité d'adsorption maximale	(mg.g-1)
q_t	quantité de soluté adsorbé à un instant t	(mg.g-1)
R	rapport masse sur volume	(g/l)
t	temps	(min)
T	température	(°C)
w	vitesse d'agitation	(tr.min-1)
1 ^{er} ordre	pseudo premier-ordre	–
2 ^{ème} ordre	pseudo deuxième-ordre	–

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreux industries tel que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel, pour cet effet, il, existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisés pour l'élimination des colorants des eaux usées. On peut citer : L'adsorption, échange ionique, coagulation-floculation oxydation ... Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation.

Certainement, le coût est un paramètre important pour l'application de ce procédé. De ce fait, l'utilisation du charbon actif qui est considéré comme un traitement de choix, reste freinée par le prix élevé du matériau adsorbant.

Au cours des dernières années de nombreux chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'utilisation des adsorbants qui seront à la fois efficaces et de faible coût.

C'est dans cet esprit que nous avons fixé comme objectif de développer une technique de dépollution par adsorption simple, performante et respectueuse de l'environnement sur une sciure de bois locale. Cette dernière, qui est moins couteuse et en plus issue d'une source renouvelable, peut être récupérée en général dans les rejets des menuiseries dans l'industrie de fabrication des meubles de maisons ou ébénisterie.

Le travail présenté dans ce document a comme intérêt principal la valorisation d'un matériau local très abondant et disponible en Algérie qui est la sciure de bois pour l'élimination d'un colorant organique qui est le bleu de Méthylène.

Ce manuscrit est structuré en deux volets :

- ✚ **Le premier volet, essentiellement théorique, traite des thèmes suivants :**
- ❖ Notions fondamentales sur les colorants.
- ❖ L'adsorption, technique de dépollution choisie.
- ❖ Le bois de pin d'Alep, structure et composition chimique.

✚ Le deuxième volet expérimental se divise en trois parties :

- ❖ Préparation et activation de la sciure de bois.
- ❖ Caractérisation de la sciure à l'état brute et à l'état activé.
- ❖ Adsorption de BM sur la sciure de bois brute et activée.
- ❖ Conclusion.



Partie 01 :
Etude bibliographique



CHAPITRE 1 :
LES COLORANTS.

1. LES COLORANTS :

1.1 Historique des colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels (Encyclopédie universalis, 2003).

1.2. Généralités sur les colorants :

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, 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. En effet, 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 par 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 (M. Capon, 1999)

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 groupes chromophores.

La molécule colorante est un chromogène (U. Pagga 1986), Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir Tableau I.1 ; groupes chromophores classés par intensité décroissante).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (L.Zhenwang, 2000)

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxy (-OR)
Sulfures (>C- S)	Groupements donneurs d'électrons

Tableau 1.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante (Yao-Tung et al, 2008).

1.3. Utilisation des colorants :

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- ✓ Pigments (industrie des matières plastiques) ;
- ✓ Encre, papier (imprimerie) ;
- ✓ Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;

- ✓ Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- ✓ Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- ✓ Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- ✓ Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...)
- ✓ Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. (J.Belegald, 1987).

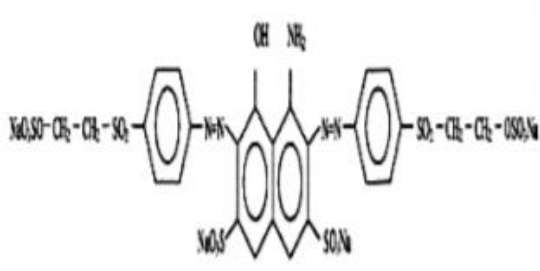
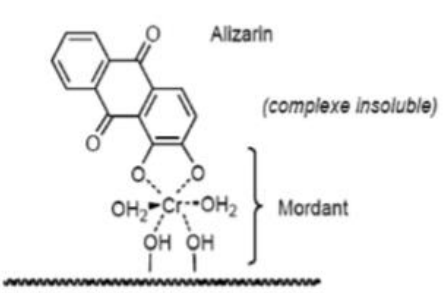
1.4. Classification des colorants :

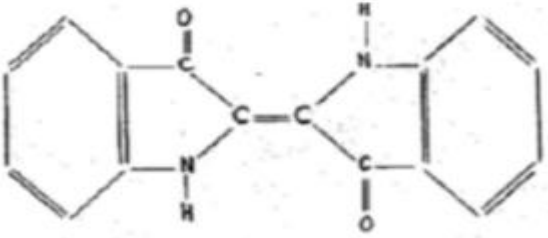
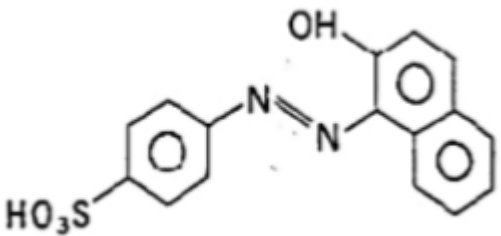
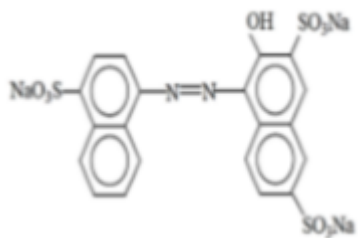
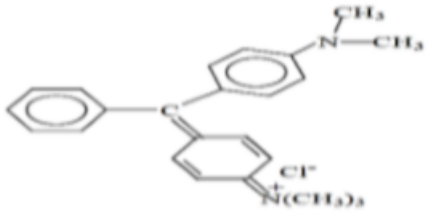
Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

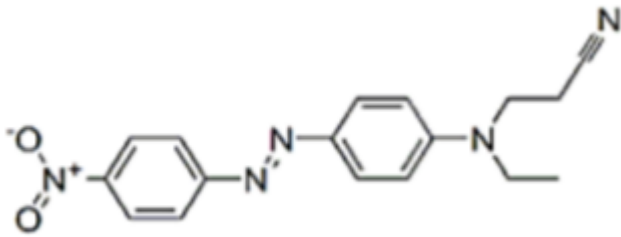
1.4.1 : Classification tinctoriale des colorants :

Le **tableau I.2** représente la classification tinctoriale des colorants.

Tableau 1.2 : Classification tinctoriale des colorants (Mckay G et al, 1999)

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales.
<p>Réactifs</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines; - Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres ; - Solubles dans l'eau.
<p>Colorants à mordant</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile

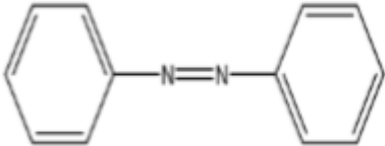
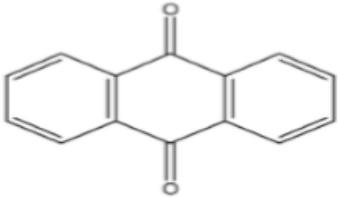
<p>Colorants de cuve</p>  <p>(Indigo)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Insolubles dans l'eau ; - Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
<p>Directs</p>  <p>(Orangé II)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres ; - Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton); - Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
<p>Acides ou anioniques</p>  <p>(Colorant C.I. Acid red 27)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques). - Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres. - Faible résistance à la lumière
<p>Basiques ou cationiques</p>  <p>(Colorant CI Basic green 4)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques); - Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres ; - Faible résistance à la lumière

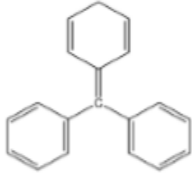
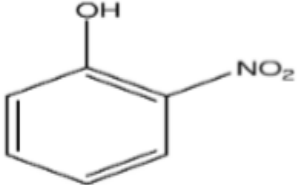
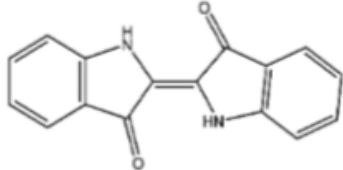
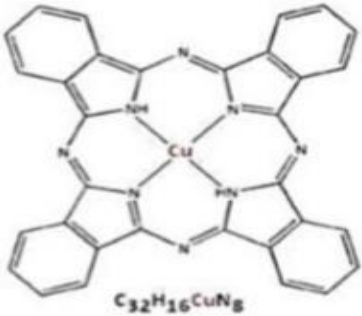
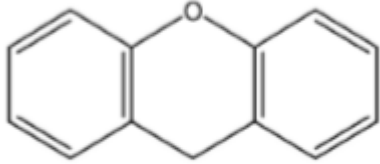
<p>Dispersés</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Très peu solubles dans l'eau ; - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.
--	--

1.4.2. Classification chimique :

Tableau 1.3 représente la classification chimique des colorants.

Tableau 1.3 : Classification chimique des colorants (Zhou q., et al, 2010)

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<p>Azoïques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, ...etc.; - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ...etc.
<p>Anthraquinoniques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques ; - Forme générale dérivée de l'anthracène. - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. - Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge. - Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.

<p>Polyméthiniques (triphénylméthanés)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> -Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyethniques . - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
<p>Nitrés et nitrosés</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyl ou groupes aminés); - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.
<p>Indigoïdes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Résistance remarquable aux traitements de lavage; - Faible solidité à la lumière.
<p>Phtalocyanines</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ; - Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles
<p>Xanthènes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence ; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

1.5. Toxicité des colorants :

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Beaucoup d'études (A. Anliker, 1979 ; K.T.Chung1981) ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer ! Miller (L'industrie au Regard de l'environnement, 2005) s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko (EPA, 1998) chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

1.5.1. Toxicité des colorants azoïques :

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites 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 (Iarc,1982) . Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal .

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme (Iarc,1982) et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines (S.Tsuda,2000) .La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes

nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (I Iarc,1982), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

1.5.2. Toxicité des triphénylméthanés :

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères (R.D. Combes ,1982) Fernandes et al. . (C. Fernandes ,1991), Rao, 1995 ; et Culp 2002et al]. Ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par voie bactérienne (C.Yatome,1981) ou levure (K. Kwasniewska.,1985; J.A. Bumpus1988)

1.5.3. Toxicité des colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques et leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive.

La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigüe (C.L. Jenkins,1978)

1.5.5. Colorants textiles, Environnement et santé :

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

1.5.6. Les dangers potentiels :

1.5.6.1. Eutrophisation :

C'est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (USGS1974)

Sous-oxygénation : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. (S.E. Manahan, 1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

1.5.6.2. Couleur, turbidité, odeur :

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et al.* (N.J. Willmott,1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5,10-6 g/l. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

1.5.7. Les dangers à long terme :

1.5.7.1. La persistance :

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique (P. Cooper,1995) :

- ✓ les aromatiques sont plus persistants que les alcanes;
- ✓ Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;
- ✓ La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants.

1.5.7.2. La bioaccumulation :

Désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs).

Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

1.5.7.3. Cancer :

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (R. Ganesh, 1992) Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (M.A. Brown, 1993) et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

Les sous-produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (Santé Canada, 1999) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Santé Canada, 1999 ; C. Mills, 1998).

1.6. Méthodes conventionnelles de traitement des eaux polluées :

Plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour enlever les colorants des rejets industriels ayant comme objectifs la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux (agriculture, lavage des routes, etc.). Parmi ces techniques, on peut citer les méthodes biologiques, physiques, physico-chimiques, et chimiques. La plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour des effluents à haut débit. A cela s'ajoute la production de sous-produits très toxiques dans certains cas. Le Tableau I.4 résume les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

1.6.1. Méthodes biologiques :

La présence dans les eaux ou dans le sol de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels (Lesage, 2009 ; Harrelkas, 2008). Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes :

- en aérobie : ils sont effectués en présence d'oxygène.
- en anaérobie : dans ce cas, les microorganismes dégradent la matière organique en absence d'oxygène.

1.6.2. Méthodes physiques :

1.6.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux :

L'adsorption est un procédé d'élimination de polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes.

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les colorants cationiques, à mordant, dispersés et réactifs sont éliminés par cette technique (Barka et al., 2006 ; Reffas, 2010 ; Tatianne, 2011).

1.6.2.2. Filtration sur membrane :

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. 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». L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but est de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause, en grande partie, du prix des matériaux utilisés (Harrelkas, 2008).

1.6.3. Méthodes physico-chimiques : Coagulation – Flocculation

Sous le terme de coagulation–flocculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation–flocculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau (Oubagha, 2011 ;Harrelkas, 2008).

Tableau 1.4.Avantages et inconvénients des procédés conventionnels (Crini et al.2006).

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

Biodégradation	Procédé économique ; moins agressive sur l'environnement.	Procédé lent, nécessité de création d'un environnement favorable, nécessité de maintenance et de nutrition
Procédés d'oxydation	Efficace pour l'élimination des polluants organiques.	Coût d'énergie très élevé, production des sous-produits.

1.6.4. Méthodes chimiques :

- Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :
- Le traitement des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations, En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante,
- Le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation,
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et le chlore. Le H₂O₂ est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérogènes pour l'homme (Tafer, 2007 ; Barka, 2008 ; Bouafia, 2010 ; Naidja, 2010).

1.6.5. Règlementation :

Des travaux expérimentaux sur les animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques ; c'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

En Europe les colorants utilisés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine sont réglementés par le Décret n° 89-674 du 18 septembre 1989 et l'Arrêté du 2 octobre 1997. Ces différents textes ont pour but essentiel d'établir une liste « positive»

autorisant l'utilisation de tous les produits y figurant et à l'inverse tout ce qui n'est pas référencé sur la liste est interdit. Donc la législation sur les rejets d'eaux résiduaire devient de plus en plus stricte (Commission européenne, 2003).

En France, il existe des conventions mises en place pour permettre de limiter la pollution des eaux en appliquant le principe « pollueur-payeur » (Djelel et al., 2008 ; Journal officiel de la République Française, 2006).

L'Algérie est dotée d'une réglementation, Loi06-141, sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique (Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, 2006).

Le Tableau I.5 précise les limites réglementaires de ces rejets.

Tableau 1.5. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles (Siedlecka et al, 2007).

PARAMÈTRES	UNITÉ	VALEURS LIMITES	TOLÉRANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0.4	0.5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25



CHAPITRE 2 :
ADSORPTION.

2. ADSORPTION :

2.1. Adsorption et phénomènes d'adsorption :

2.1. Définition :

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation des molécules sur la surface d'un solide). Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe autant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension (Benaïssa, 2012). Ce phénomène peut se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. La fixation provient de l'établissement (entre le solide et les molécules), de liaison de Van Der Waals « liaison du type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 KJ/mole ». D'après Weber et Morris, 1963 « tout solide est un adsorbant potentiel », mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solide de porosités élevées.

2.2. Type d'adsorption :

Selon les forces d'interaction entre les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

2.2.1. l'Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle 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 (Oubagha, 2011). Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées (Barka, 2008). La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption (Benaïssa, 2012).

2.2.2. L'Adsorption physique (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée); elle résulte des forces de Van Der Waals (Oubagha, 2011). La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées (Benaissa, 2012)

2.3. Description du phénomène d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Manol Creanga, 2007) comme l'illustre la Figure 2.1.

2.1.

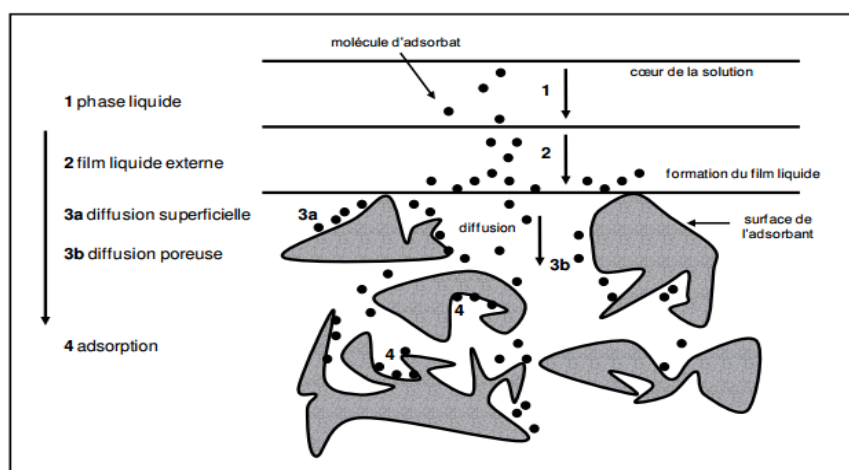


Figure 2.1. Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant

🚦 Diffusion externe (transfert de masse externe) :

Qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

🚦 Diffusion interne (transfert de masse interne dans les pores) :

Qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Diffusion de surface:

Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

2.4. Facteurs influençant l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux facteurs, dont les principaux sont décrits ci-après.

2.4.1. La température :

Selon qu'elle soit physique ou chimique, l'adsorption peut être endothermique ou exothermique. Ainsi l'influence de la température sur l'adsorption peut être positive ou négative. Dans le cas de la physisorption où généralement le milieu est exothermique, l'élévation de la température diminue la capacité d'adsorption. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise alors l'adsorption (M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, 2007 ; J.P. Silva, S. Sousa, J. Rodrigues, H, 2004)

2.4.2. La nature de l'adsorbant :

Les adsorbants sont choisis en fonction de leur pouvoir de séparation vis-à-vis des mélanges de substances et de leur inertie vis-à-vis des solutés à retenir. Les adsorbants doivent être poreux et sous forme de particules de faible diamètre qui leur confèrent une bonne activité spécifique.

2.4.3. La nature de l'adsorbat :

D'après la règle de LUNDELIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » (G.Tchobanoglous, F. Murton, H.D. Stensel, 2002).

2.4.4. La surface spécifique :

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation des adsorbants, on cherche alors à leur conférer une grande surface spécifique. Cette dernière, ne représentant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale (W.J. Masschelein, 1996).

2.4.5. Le pH :

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles (W.J. Masschelein, 1996)

2.4.6. La polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol...) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) (N. Naib, 2006).

En résumé, la capacité d'adsorption augmente lorsque :

- ✓ La concentration du soluté adsorbable augmente.
- ✓ La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- ✓ Le poids moléculaire du soluté augmente.
- ✓ Le pH diminue, pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés (Eckerifelder, 1982).

2.5. Cinétique d'adsorption :

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. La constante de vitesse peut être déduite à partir de différents modèles.

2.5.1. Cinétique du pseudo-premier ordre :

Dans le cas du modèle cinétique de pseudo-premier ordre, l'expression de la vitesse est donnée par Lagergren (1898) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à l'équilibre et à un instant t , k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration de l'équation (2.1) entre l'instant initial et l'instant t (équation).

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - k_1 \cdot t \quad (2.2)$$

2.5.2. Cinétique du pseudo-second ordre :

Dans le cas du modèle cinétique de pseudo-second ordre, l'équation de la vitesse s'écrit comme suit (Ho et Mckay, 1998) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Où k_2 est la constante de vitesse du second ordre ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation conduit à l'équation

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (2.4)$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéarisée de l'équation

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.5)$$

2.5.3. Modèle de la diffusion intra particulaire :

Weber et al ont rapporté que si la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite. Cette étape est militante si la droite passe par l'origine.

$$q = C_d \cdot t^{0.5} + \text{cte} \quad (2.6)$$

q : Quantité adsorbée au temps t (mg/g) ; t : Temps (min) ; K_w : Constante de vitesse de diffusion dans les pores ($\text{mg/m}\cdot\text{min}^{1/2}$).

Dans le cas où ces droites ne passent pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués.

2.2.6. Les isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

2.6.1. Classifications des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées en quatre principales classes et qui sont (Figure II.2) (E. Otabbong, 1990) :

2.6.1.1. Les courbes de type S (Sigmoide) :

S'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

2.6.1.2. Les isothermes de type L (dite Langmuir) :

Sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

2.6.1.3. Les isothermes de type H (haute affinité) : S'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du Soluté.

2.6.1.4. Les isothermes de type C (Partition constante) :

Sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation (G.E. Schubert, E. Sinner, G, 1997).

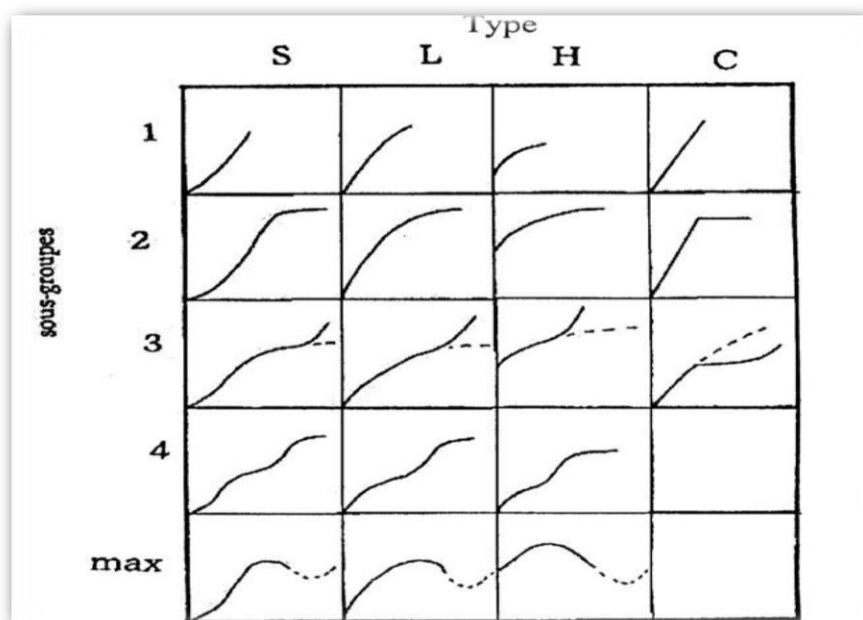


Figure 2.2 Classes des isothermes d'après Gilles et Coll.

2.6.2. Modélisation des isothermes :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée (par unité de masse d'adsorbant) et la concentration en solution. Une telle courbe est obtenue à partir des résultats d'essais effectués au laboratoire, à une température constante.

La quantité de soluté adsorbé est calculée selon la relation suivante (R. Desjardins, 1990) :

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

Où C_0 : concentration initiale de la solution (mg l^{-1}).

C_e : concentration à l'équilibre (mg l^{-1}).

V : volume de l'échantillon (l).

X : masse de soluté adsorbée (mg).

m : la masse de l'adsorbant (g).

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de (X/m) en fonction de C_e .

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter cet équilibre d'adsorption nous citons en l'occurrence : le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir.

2.6.2.1. Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes :

Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber.

Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques.

Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche.

L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption.

Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation (2.7) de Langmuir à l'équilibre s'écrit :

$$q_e = b \cdot q_m \cdot \frac{C_e}{1 + bC_e} \quad (2.8)$$

Où C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg l^{-1})

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg g⁻¹)

b : paramètre de Langmuir.

q_m : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg g⁻¹)

L'équation (2.8) est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.9)$$

En traçant la droite $C_e/(X/m) = f(C_e)$ on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche (**F. Edline, 1992**) ;

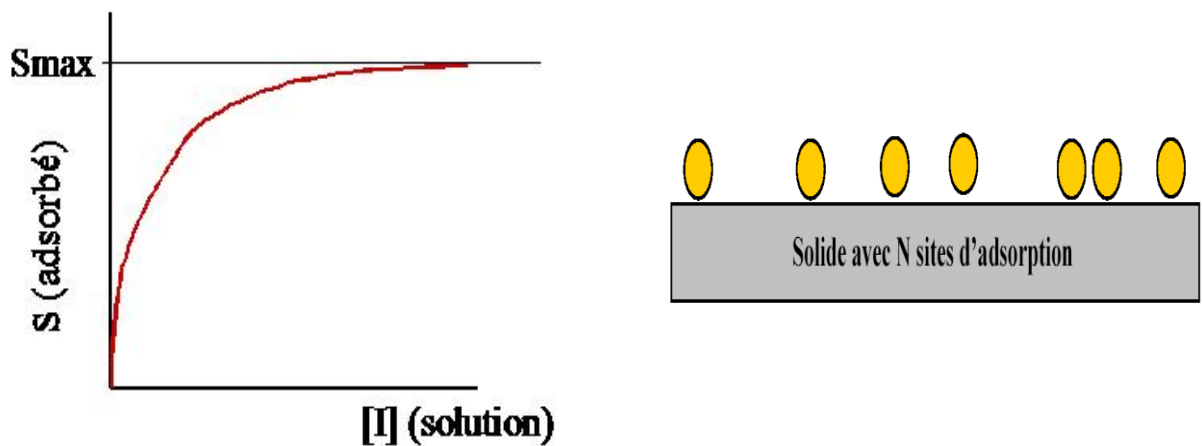


Figure 2.3. Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir

De cette courbe, la capacité maximale d'adsorption, peut se formuler comme suit :

$$S = \frac{S_{max} \cdot K[I]}{1 + K[I]} \quad (2.10)$$

Où S : Capacité d'adsorption (à l'équilibre) (mg/g) ou (mmol/g)

S_{max} : Capacité ultime d'adsorption formant la couche monomoléculaire

K : Constante d'équilibre d'adsorption

$[I]$: Concentration de l'espèce I à l'équilibre.

2.6.2.2. Modèle de Freundlich :

Ce modèle développé pour l'adsorption de gaz et adapté aux liquides, en remplaçant la pression partielle par la concentration.

La relation de Freundlich a été largement utilisée pour les synthèses hétérogènes et en particulier pour décrire les phénomènes d'adsorption de composés organiques sur le charbon actif.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, repose sur l'équation (1-4) empirique suivante (R. Desjardins, 1990) :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.11)$$

K_f et n : sont des constantes de Freundlich caractéristiques d'un système et des conditions opératoires donnés.

K_f : Caractérise le pouvoir adsorbant.

$1/n$: Affinité du soluté pour l'adsorbant.

La valeur de (n) décrit la nature de l'adsorption :

Lorsque $0,1 < n < 1$, l'adsorption est favorable.

Lorsque $n \gg 1$, l'adsorption est plus importante.

Lorsque $n=1$, il y aurait une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide.

Lorsque $n=0$, l'adsorption est irréversible.

Les constantes, déterminées en test batch, sont affectées par de nombreux facteurs comme les propriétés du matériau, le pH et la température de la solution.

L'équation (II.11) de Freundlich est linéarisable de la manière suivante :

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad (2.12)$$

En portant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_f et n .

2.7. Les adsorbants :

2.7.1. Charbons actifs :

2.7.1.1. Généralité :

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques micromètres de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique. (E. Guechi)

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons.

Outre ces propriétés adsorbantes, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules. (E. Guechi)

Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau. (N. Bouziane)

Tableau 2.1 : Principales caractéristiques du charbon activé. (N. Bouziane)

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

2.7.1.2. Fonctions de surface :

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.(N. Bouziane)

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle.

Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique.

Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques. (N. Bouziane)

2.7.2. Les zéolithes :

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux.(N. Bouziane).

2.7.3. Adsorbants minéraux :

Les alumines et oxydes métalliques divers ; bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m².g⁻¹). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxyhydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc. (N. Bouziane)

2.7.4. Adsorbants organiques :

Résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 m².g⁻¹ ; leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible) (N. Bouziane).

2.7.5. Les biosorbants :

2.7.5.1. Généralité :

Les biosorbants sont des matériaux biologiques à squelettes organiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale C_x (H₂O)_y. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. (N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D).

Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé.

En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois.

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

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

Afin de contribuer au développement de nouveaux adsorbants ou à l'amélioration de ceux existants, la grande majorité des travaux de recherche considère les déchets agricoles qui présentent toujours un coût insignifiant (Hashem, R.A. Akasha, A. Ghith, D.A][F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro).

En effet les sous-produits agricoles se composent généralement de lignine et de cellulose en tant que constituants principaux et peuvent également inclure d'autres groupes fonctionnels polaires de lignine, les groupes d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, carboxyliques, phénoliques et d'éther. Ces groupes ont la capacité dans une certaine mesure de lier les métaux lourds par donation d'une paire d'électrons pour former des complexes avec les ions métalliques en solution (Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H).

Dans le cadre de notre travail on a utilisé comme adsorbant la sciure de bois de pin d'Alep , dont les caractéristiques sont cités dans ce qui ce suit.

2.7.5.2. LE PIN D'ALEP :

2.7.5.1. Introduction :

Le pin d'Alep est l'essence résineuse la plus répandue dans le bassin méditerranéen et surtout en Algérie, comme elle est la plus rustique et capable s'adapter sur plusieurs types du sol les climats les plus variés. On compte près de 881 000 ha de pin d'Alep en Algérie en 2007 (DGF) , issue d'un reboisement (généralement depuis l'époque coloniale) ou trouvé à l'état naturel qui ne cesse plus de régresser suite à des incendies répétés ou des pacages non contrôlés.

Malgré la richesse du patrimoine forestier algérien en cette espèce, les caractéristiques technologiques restent toujours défavorables pour une exploitation industrielle (Dilem. 1992).



Figure 2.5. Un bosquet de Pins d'Alep (*Pinus halepensis*)

2.7.5.2. Zone à pin d'Alep en Algérie :

Le pin d'Alep est l'essence la plus répandue en Algérie, S'étendant à lui seul sur près de 800.000 Ha, il occupe 37% de la surface totale boisée .

Bien qu'on le rencontre partout, il constitue cependant quelques gros massifs bien individualisés et localisés principalement dans les régions suivantes :

- ✚ **la région Est** : les forêts des monts de Tébessa et des Aurès.
- ✚ **la région du Centre** : les forêts de l'Ouarsenis.
- ✚ **la région Ouest** : les forêts de monts de Saida, de mascara, de sidi bel Abbés et De Telagh.
- ✚ **l'atlas saharien** : les forêts des monts d'Oued Nail, près de Djelfa et du djebel Amour près d'Aflou.

2.7.5.3 Composition chimique :

Le bois est constitué principalement de cellulose, hémicelluloses et lignine. À ces trois constituants, viennent s'ajouter des substances extractibles de nature organique et des substances minérales (cendres). Les extractibles sont déposés dans la paroi de la cellule pendant la duraminisation.

2.7.5.3.1. La cellulose :

La cellulose est le constituant structural principal des parois cellulaires végétales. C'est un homopolymère, dont l'unité de base est le glucose,

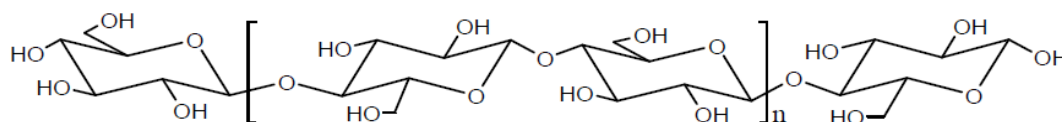


Figure 2.6. Formule chimique de la cellulose.

2.7.5.3.2. Les hémicelluloses :

Dans le bois, les hémicelluloses sont intimement liées à la cellulose. Les hémicelluloses sont des polyoses, dont les unités sont des pentoses, hexoses, acides hexauroniques et désoxyoses. Elles diffèrent de la cellulose par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale (Figure II.7)

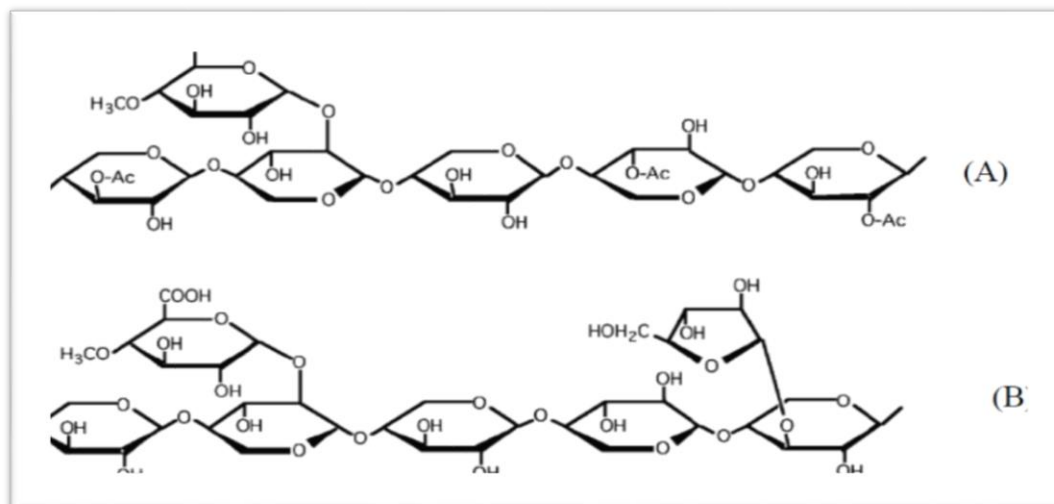
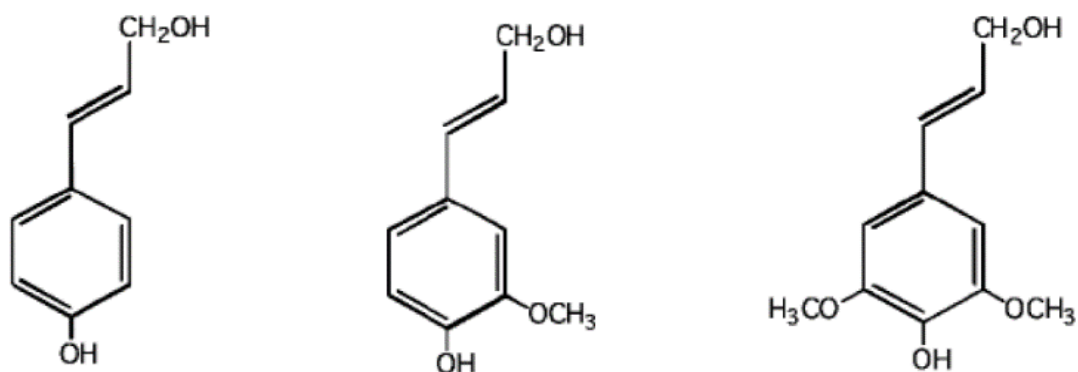


Figure 2.7. Structure chimique partielle de deux hémicelluloses : (A) O-acétyl-4 Ométhylglucuronoxylane de feuillus et (B) Arabino-4-O-méthylglucuronoxylane de résineux (Navi & Heger, 2005)

2.7.5.2.3.3. La lignine :

Après la cellulose, la lignine est la substance organique la plus abondante dans les plantes. Elle est chimiquement très différente de la cellulose et des hémicelluloses. C'est un polymère tridimensionnel, amorphe et de nature phénolique, qui assure la rigidité de la paroi cellulaire.



Alcool coniférylique

Alcool p-coumarylique

Alcool sinapylique

Figure 2.8. Précurseurs de la biosynthèse de la lignine (Fengel & Wegener, 1983)

2.7.5.3.4. Les extractibles :

Les extractibles sont des molécules qui peuvent être extraites du bois par des solvants polaires (acétone, eau, éthanol) ou apolaires (toluène, cyclohexane, dichlorométhane). La teneur et la composition de ces extractibles varient fortement d'une essence à l'autre

2.7.5.3.5. Les cendres :

Ce sont les résidus minéraux obtenus après combustion du bois à haute température. Ils représentent généralement moins de 1 % de la masse sèche du bois en zone tempérée, ce pourcentage étant souvent supérieur en zone tropicale.



Partie 02:
Etude expérimentale



CHAPITRE 3 :
MATERIELS ET
METHODES.

3. Matériel et méthodes :

3.1. Introduction :

Notre travail expérimental a été effectué en procédant aux étapes suivantes :

- ❖ Tamisage de la sciure de bois.
- ❖ Activation chimique.
- ❖ Etude de l'adsorption de la BM sur la sciure de bois brute et activée.

Le matériel et les méthodes utilisés dans ce travail est cité dans ce qui suit

3.2. Produits Chimiques :

Les produits chimiques utilisés durant toutes nos expériences sont donnés dans le **tableau 3.1**

Tableau 3.1 : Les produits chimiques utilisés dans nos expériences

Produit	La marque	Masse molaire (g/mole)	Pureté
BM	Puka AG	320	99%
NaOH	Biochem chemopharma	40	98%
KOH	Biochem chemopharma	56.11	85%
HCl	Carlo ERBA	37	37%

Préparation des solutions :

Les solutions mères de BM (BIOCHIM) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans de l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées pour les essais d'adsorption. La courbe d'étalonnage a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles dans les essais d'adsorption de colorant sur la sciure de bois.

les solutions de NaOH et de HCl 0,1M ont été préparées pour l'étude de l'effet du pH des solution sur l'adsorption. Une solution KOH 1N est préparée et utilisée dans l'activation chimique de la sciure de bois.

III.3. Matériel utilisé :

Le matériel utilisé dans nos différentes expériences est résumé dans le **Tableau IV.2.** :

Tableau 3.2 La liste du matériel utilisé

Matériel	Référence
Agitateur	Stuart
Etuve	Thermoscientific
Spectrophotomètre	Thermospectronic UVmini-1240
Balance	Kern (max= 220g /d = 0.1 mg)
pH mètre	Hanna 2211
MEB	Joel JSM 6360 LV
IFTR	One FT-IR spectre Perkin Elmer

III.4. Spectrophotométrie UV/Visible :

3.4.1. Principe :

La spectrophotométrie d'absorption ultraviolet/visible est une méthode d'analyse directe souvent employée pour la quantification des molécules. Le principe de cette technique repose sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses d'une longueur d'onde donnée.

En analyse spectrophotométrique, le faisceau lumineux monochromatique traverse une longueur 'l' de solution et mesure l'absorption 'A' du rayon incident. Les photons mis en jeu ont des longueurs d'onde 'λ' dans les domaines de l'UV (200 - 400 nm) et du visible (400 - 800 nm).

L'analyse est basée sur la loi de Beer-Lambert (équation III.1) qui exprime la proportionnalité entre l'absorbance A (adimensionnel) de la lumière à la longueur d'onde maximale λ_{max} et la concentration C (mole.l⁻¹) de la solution.

$$A = \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot d \cdot C \quad (3.1)$$

Où :

- ε : le coefficient d'adsorption molaire (l.mole⁻¹.m⁻¹),
- d : la longueur de trajet optique (cm),
- I₀ et I, les intensités lumineuses transmises respectivement à travers le solvant pur et la solution du composé à analyser (cd).

3.4.2. La précision de spectrophotomètre :

Les caractéristiques sont déterminées par les lois suivantes :

$$\text{La moyenne : } x_m = [\sum_{i=1}^{10}(x_i)]/10. \quad (3.2)$$

$$\text{La variance : } V_r = [\sum_{i=1}^{10}(x_i - x_m)^2]/9. \quad (3.3)$$

$$\text{L'écart type : } S = \sqrt{V_r}. \quad (3.4)$$

✚ Pour $C = 20\text{mg/l}$:

Tableau 3.3:

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ABS	2,43	2,45	2,45	2,44	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,44
Moyenne x_m	2,445									
La variance V_r	$5,10^{-5}$									
Ecart type S	0,00707									

Tableau 3.4:

✚ Pour $C = 5\text{mg/l}$:

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ABS	0,78	0,79	0,80	0,80	0,81	0,77	0,75	0,76	0,74	0,76
Moyenne x_m	0,780									
La variance V_r	$1,49 \cdot 10^{-3}$									
Ecart type S	0,038									

3.4.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Avant d'établir la courbe d'étalonnage, il faut effectuer un balayage spectral (figure I.1) pour déterminer la longueur d'onde pour une absorbance maximale (λ_{max}).

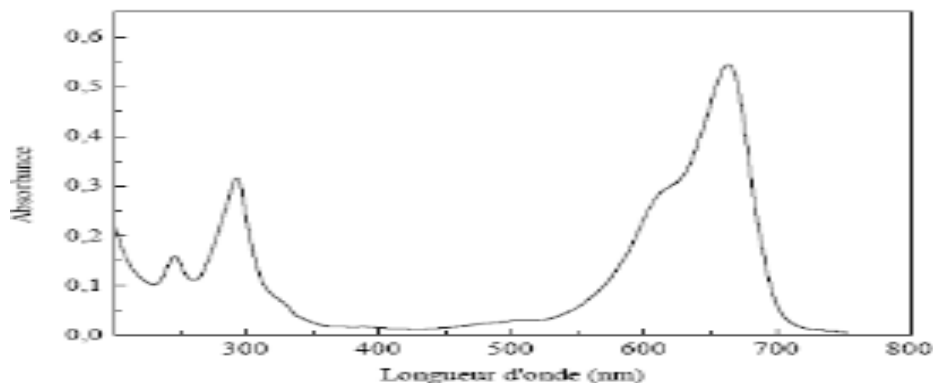


Figure 3.1. Spectre bleu de méthylène

De cette figure, nous pouvons constater que cette longueur d'onde maximale se situe à 660 nm. La courbe d'étalonnage $A = f(C)$ de l'espèce est ensuite déterminée à la valeur λ_{max} , à partir d'une gamme de solutions diluées de concentrations connues, l'eau distillée étant utilisée comme référence (blanc).

A partir de la solution étalon BM à 20 mg/l, nous avons préparé les solutions de concentrations 15, 12, 10, 8, 5, 2 et 1 mg/l. Cette courbe d'étalonnage représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration à une longueur d'onde de 660 nm.

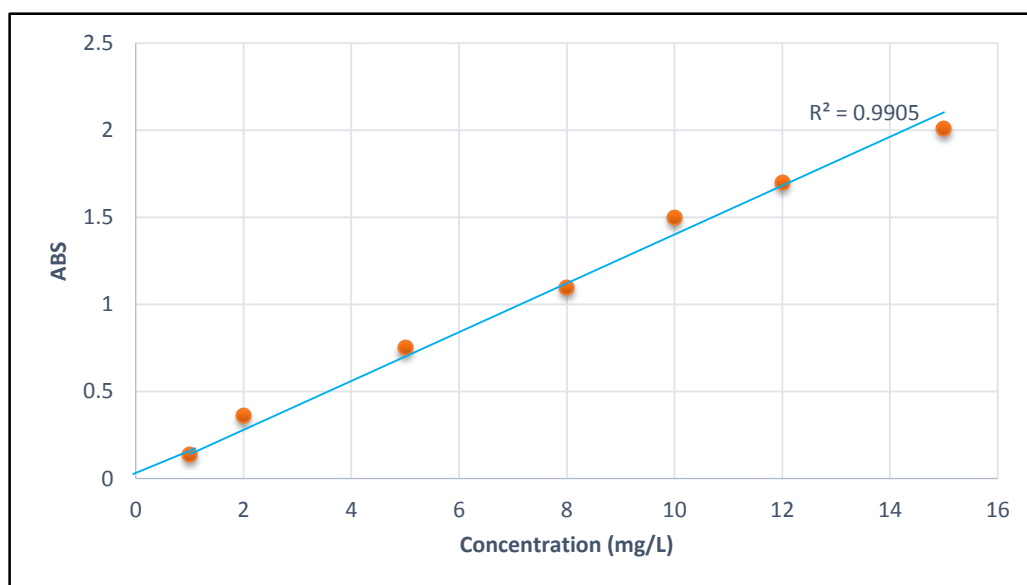


Figure 3.2 : La courbe d'étalonnage (ABS en fonction de la concentration)

3.5. Préparation de l'adsorbant (La sciure de bois) :

La sciure de bois utilisée provient des rejets des menuiseries dans l'industrie de fabrication des meubles de maison. Sa préparation a nécessité différentes étapes :

3.5.1. Le tamisage :

Un tamisage a été effectué afin de récupérer la fraction dont les particules ont un diamètre inférieur ou égal à $425\mu\text{m}$.

3.5.2. Activation de la sciure de bois :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption de la sciure du bois, nous avons procédé à son activation par voie chimique.

Une masse de 10g de la sciure de bois ($d_p = 425\mu\text{m}$) est mise en contact avec 100 ml de solution KOH (1N). Le mélange est ensuite porté sous agitation durant une heure.

Après filtration et lavage à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, le filtrat (la sciure de bois activée) est séché à l'étuve pendant 24 heures à $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Le dispositif expérimental utilisé est donné sur la figure (III.3) ci-dessous :



Figure 3.3 Dispositif expérimental de processus d'activation.

III.6. Caractérisation de l'adsorbant :

3.6.1. Le volume interstitiel (le volume du vide) :

Pour déterminer et évaluer le vide existant dans chaque classe granulométrique de la sciure de bois on a pris une masse équivalente dans des volumes identiques, puis on l'a mis dans une éprouvette. Puis moyennant d'une burette, un égouttage a été effectué avec l'eau distillée jusqu'à l'apparition d'un ménisque. Le volume de l'eau distillée ajoutée représente le volume du vide à déterminer pour chaque classe granulométrique. Pour choisir la granulométrie la plus poreuse on a choisi la granulométrie possédant le plus grand volume interstitielle.

3.6.2. Détermination du Point de charge nulle (PZC) :

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. Elle est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface :

Le protocole expérimental de la détermination du PZC est le suivant :

✚ 50 mg de la sciure de bois est ajoutée à 50 ml d'eau à différents pH (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de HCl ou NaOH à 0.01M.

✚ La masse de l'adsorbant est agité pendant 24h, on trace la courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$

3.6.3. Taux d'humidité :

Le taux d'humidité renseigne sur la masse réelle du matériau mis en contact avec les effluents.

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve

Une masse m_{av} de sciure de bois a été séchée à l'étuve à une température de 105 °C jusqu'à poids constant m_{ap} . Le taux d'humidité est calculé selon la formule :

$$\text{Taux d'humidité} = (m_l - m_f) * \frac{100}{m_{av}} \quad (3.5)$$

3.6.4. Analyse par spectroscopie infrarouge IRTF :

Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque le phénomène de résonance est atteint, ce qui implique que la longueur d'onde (énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine voire égale de l'énergie de vibration de la liaison, cette dernière va absorber le rayonnement, et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend aussi de la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge, et mesure les longueurs d'onde pour lesquelles le matériau absorbe, et les intensités de l'absorption.

3.6.5. Observation de la surface par le Microscopie électronique à balayage :

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

La microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur le principe de l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des photons. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface et de la microstructure d'un échantillon. Ainsi, un faisceau d'électrons primaires frappe la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon, sur son relief ainsi que sur son homogénéité chimique.

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat, conducteur de l'électricité et de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres.

3.7. Description de l'adsorbat :

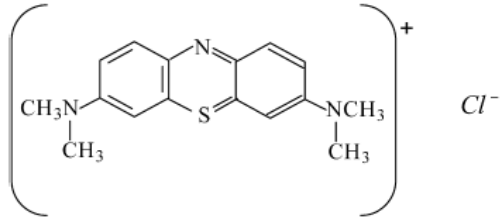
Au cours de ce travail, nous avons étudié l'élimination d'un colorant organique qui est le bleu de méthylène (BM) :

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et du papier, il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté.

Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable.

Le tableau 3.5 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Le tableau 3.5 Principales caractéristiques physico-chimiques du BM.

Dénomination	Bleu de méthylène chlorure de tétraméthylthionine. Bleu basic 9 52015 (I.C)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Structure	
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (mol/l)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
Pureté(%)	≥ 85
pH	5.9
pKa	3.8
λ_{max} (nm)	664

3.8. Dispositif expérimental :

Les expériences d'adsorption de colorant sont réalisées par la mise en contact d'une masse de la sciure $m = 0,2$ g avec 20 ml de solution colorée dans des béchers de 100 mL. Le mélange est soumis à une agitation d'environ 250 tr/min à température ambiante. Ensuite, le mélange a été filtré par un papier filtre afin de séparer les particules de la sciure en suspension à la phase liquide pouvant être analysées par spectrophotométrie.



CHAPITRE 4 :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4. RESULTATS ET DISCUSSIONS :

4.1. Introduction :

Dans le présent chapitre, l'étude est portée sur la caractérisation de la sciure de bois et sur l'influence de quelques paramètres à savoir (temps de contact, masse de l'adsorbant, l'activation chimique, concentration initiale de l'effluent, agitation, température et pH) sur l'adsorption de BM sur la sciure de bois brute et traitée.

Les résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption sont modélisés par trois modèles cinétiques : le modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre, et modèle de la diffusion intra particulaire.

Les équilibres des isothermes d'adsorption sont modélisés par ceux de Langmuir et de Freundlich.

L'exposé des résultats de cette partie est accompagné d'interprétations et discussions.

4.2. Caractérisation de l'adsorbant :

4.2.1. Le volume interstitiel (le volume du vide) :

Tableau 2.1 : La porosité de la sciure de bois à différentes classes granulométriques.

Granulométrie	425 μ m	710 μ m	1.4 mm
V _{eau} (ml)	7.5	7.3	7
V _{sciure} (ml)	8	8	8
Porosité(%)	93.75	91.25	88.75

D'après le tableau on constate une porosité relativement élevée pour la granulométrie 425 μ m, ce qui laisse supposer qu'elle possède une surface spécifique plus importante. La suite de nos essais d'adsorption est effectuée avec la SB de granulométrie 425 μ m

2.2.2. Détermination du Point de charge nulle (PZC)

Le point de charge nulle (PZC) correspond à l'intersection de la courbe portant $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$ en fonction de pH_i avec l'axe des abscisses: **PCN=6.80**

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure 4.1**.

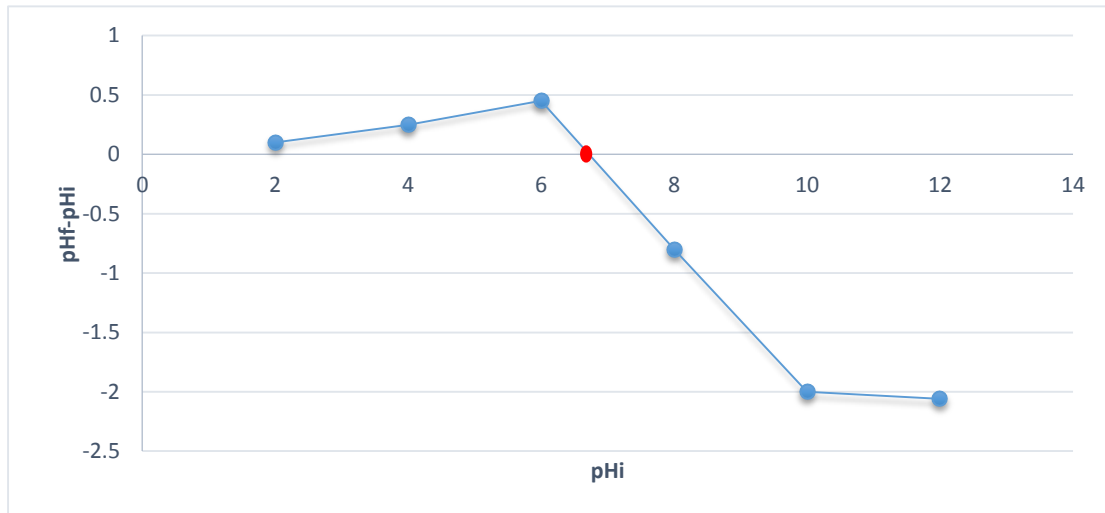


Figure 4.1 : Graphe montrant le point isoélectrique de la sciure de bois.

4.2.3. Taux d'Humidité :

$$\text{Taux d'Humidité} = (m_i - m_f) * \frac{100}{m_{av}}$$

$$(1 - 0,95) * \frac{100}{1} = 5\%.$$

La valeur de la teneur en eau de l'échantillon est autour de 5 % Cette valeur est de même ordre de grandeur (5-20 %) que celle obtenue par (Comega et al, 1997).

4.2.3. Etude Comparative des résultats obtenus par les analyses IRTF :

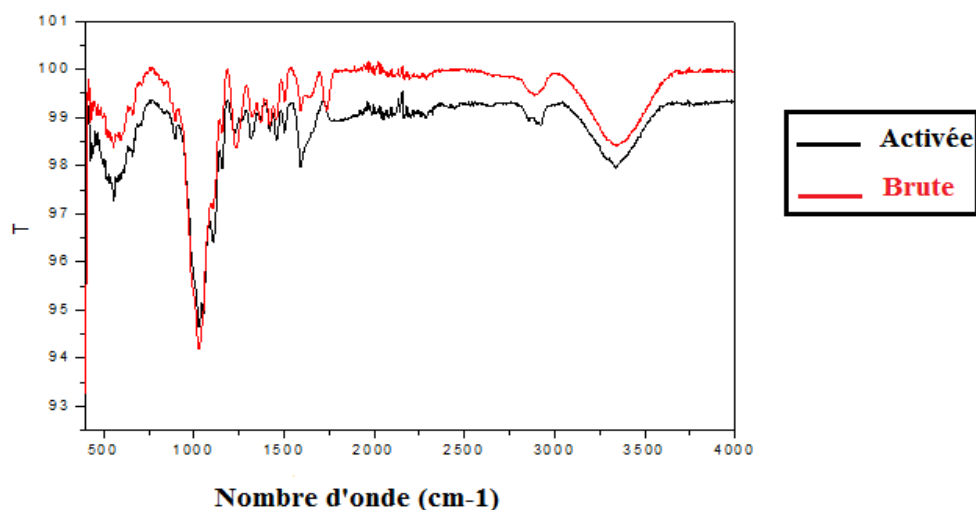


Figure 4.2. : Spectre IRTF de la sciure de bois brute et activée.

Tableau 4.2: Vibrations des liaisons ainsi que les groupements fonctionnels correspondants

600	Groupement C-H des aromatiques
1310 cm ⁻¹ 1260 1100 cm ⁻¹	Groupement C-O des alcools et éther.
1513 cm ⁻¹	C=O des aromatiques
1625 cm ⁻¹	Attribué au groupement C=C
1750 cm ⁻¹	présence de C = O du groupement carboxylique
2800 cm ⁻¹	Attribués aux groupes C-H,
3400 cm ⁻¹	Groupement OH des alcools et des and phenols,

La bande d'absorption autour 3400cm⁻¹, caractérise la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles, phénols ou alcools) libre et de H₂O.

Le bande caractéristique à 2800 cm⁻¹ est due aux vibrations d'élongation de C-H symétrique et asymétrique et suggèrent la présence de structures aliphatiques -CH, -CH₂ et -CH₃.

Le pic vers 1750 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration de valence du (C=O) des acides carboxyliques et/ou des esters, présents dans les lignines et hémicelluloses. (Meyer K. H; Sain M., Panthapulakkal 2006).

Ce pic a complètement disparu dans le spectre de sciure de bois traitée en raison de la suppression de la plupart des hémicelluloses.

Les spectres montrent également une bande à 1625 cm⁻¹ due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C de la structure oléfinique

De plus, la vibration à 1513 cm⁻¹, attribuée à la déformation (C=C) des cycles aromatiques, de la lignine et les bandes observées à 1317 cm⁻¹ et à 1262 cm⁻¹ attribuées à la vibration ν (C-O) des groupements méthoxy de la lignine, ne semblent pas varier dans les spectres des sciures traitées.

Le pic à 1025 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C, de la cellulose (Elabed A,2006).

Le pic à 600 cm^{-1} et les bandes qui apparaissent à la fréquence entre $720 - 400\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques du groupement C–H des aromatiques

4.2.4. Morphologie par Microscope électronique à balayage (MEB) :

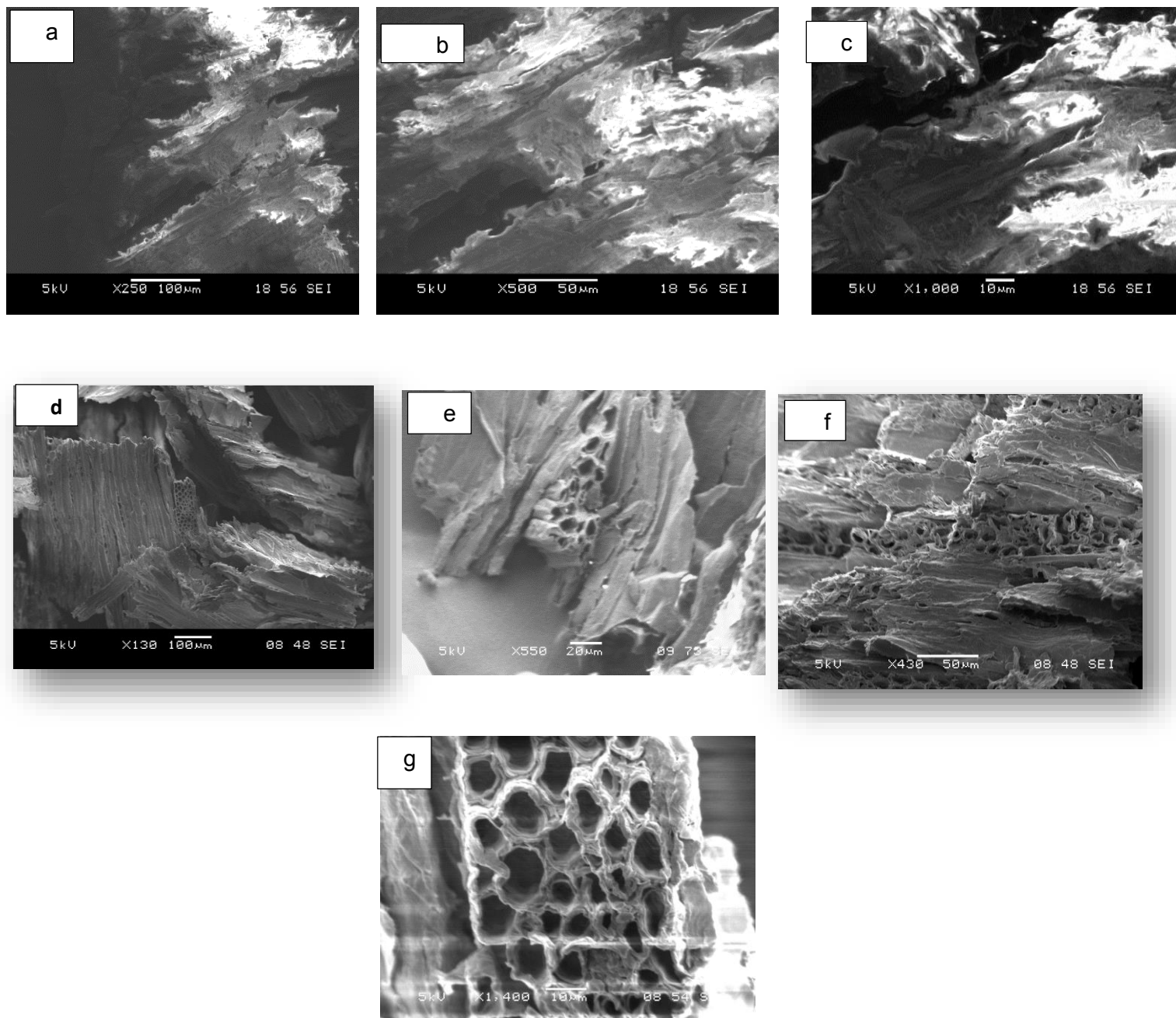


Figure 4.3 : micrographie MEB de : la SB brute (a, b et c) et traitée (d, e, f et g).

Les figures (b) et (c) montrent la présence du vide intercellulaire sous forme de cavités longitudinales partiellement exposées, dans l'échantillon de sciure de bois, avant traitement chimique.

Les micrographies montrent une morphologie rugueuse des surfaces externes de la sciure de bois traitée avec formation de pores (cavités formées), Cette différence avec celle de la SB brute peut être due à l'élimination de la lignine par KOH comme l'a été confirmé par les travaux de (Meena et *al.*, 2008).

La structure poreuse est apparente sur la surface et témoigne de la dégradation des hémicelluloses et l'élimination des matières extractibles, suite à la modification chimique du matériau cellulosique. Des micropores cachés ont été également exposés dans les parois de cavités longitudinales, comme le montrent les figures 4(f) et 4(g). L'élimination des hémicelluloses est connue pour avoir un effet d'accroissement du volume des pores (Safou-Tchiama, 2005).

L'analyse MEB de la sciure de bois activée est montrée sur la figure IV.3.

L'image révèle la formation de pores dont les dimensions sont indiquées dans le tableau 4.3 :

Tableau 4.3 : dimensions des pores formés dans la SB activée observée par MEB

Largeur (µm)	Longueur (µm)
6,701	10,721
9,691	14,021
5,576	5,891
6,701	7,219
7,629	10,248
8,763	4,644
4,433	7,426
3,711	4,421

Par ailleurs la dimension de la molécule de BM est de 17 Å de longueur, 7,6 Å de largeur et 3,25 Å d'hauteur. (Santamarina et *al.*, 2002)

C'est une dimension petite par rapport à celle des pores. Ce qui laisse supposer que la molécule BM peut s'introduire dans les pores de l'adsorbant ce qui confirme le résultat obtenu avec la modélisation de Weber et Morris.

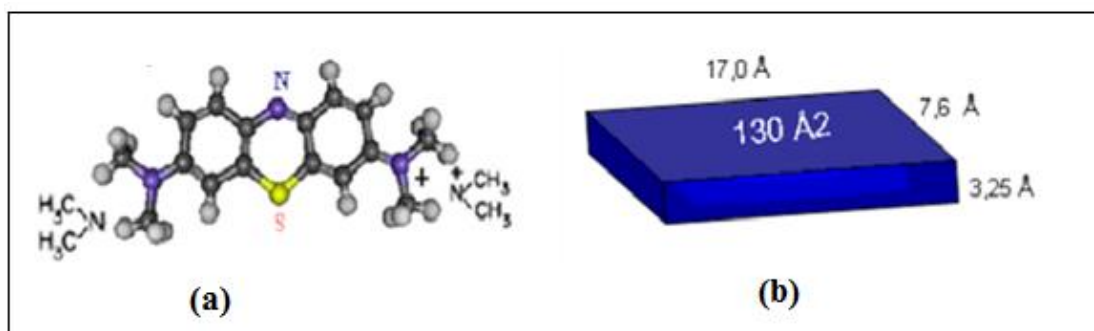


Figure 4.4 : Molécule de bleu méthylène : a) Structure chimique ; b) Volume rectangulaire

4.3. Adsorption du BM sur la sciure de bois :

Afin de définir la capacité sorptionnelle de la sciure de bois vis-à-vis de BM, différents paramètres pouvant influencer le contact solide-liquide ont été étudiés.

Les conditions opératoires ont été choisies par rapport à d'autres travaux antérieurs.

- ✚ Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0=20, mg.l^{-1}$
- ✚ Granulométrie de l'adsorbant $425\mu m$
- ✚ Masse de l'adsorbant : $m= 0,2 g.$
- ✚ Temperature: $T = 22 ^\circ C.$
- ✚ Vitesse d'agitation : $w = 250 tr.min^{-1}$
- ✚ Volume de la solution BM : $V = 20 ml.$

4.3.1. Effet du temps de contact :

L'étude de l'adsorption de BM par la sciure de bois implique la détermination du temps de contact, temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre de sorption correspondant à un état de saturation de la sciure de bois par le colorant.

La capacité sorptionnelle de la sciure a été étudiée sous les conditions opératoires suivantes :

- ✓ Granulométrie de l'adsorbant $425\mu m$
- ✓ Concentration initiale de l'adsorbat : $C_0=10, 20, 30, 40, 50 mg.l^{-1}$
- ✓ Temps de contact : 2 à 30 min.

Le but est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint.

La capacité de l'adsorption est calculée par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C) \cdot \frac{V}{m} \quad (4.1)$$

Avec

q : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ($mg.g^{-1}$),

C_0 : concentration initiale du soluté ($mg.l^{-1}$),

C : concentration résiduelle du soluté ($mg.l^{-1}$),

V : volume de la solution de l'adsorbat (l),

m : masse de l'adsorbant (g).

Les résultats obtenus sont donnés par les graphes suivant :

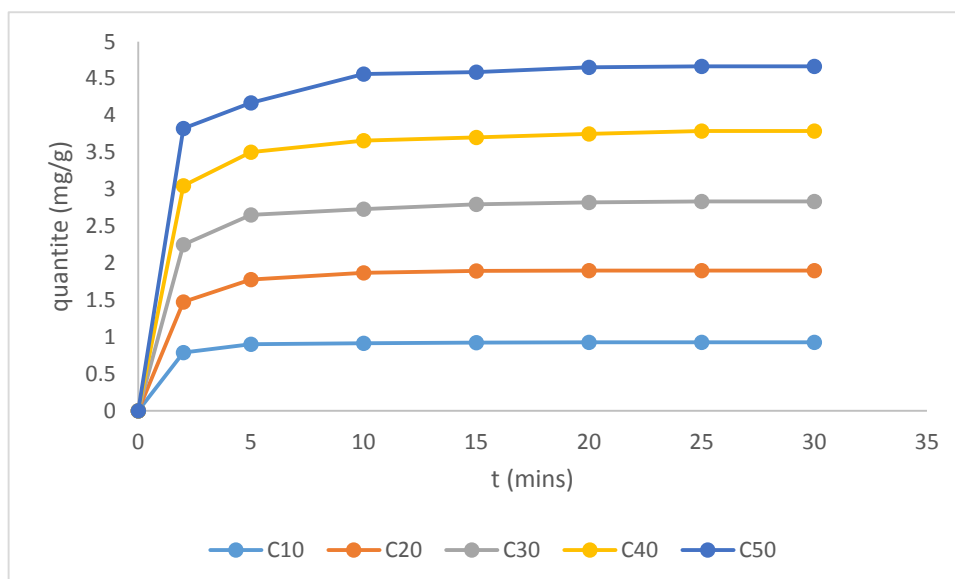


Figure 4.5 Variation de la quantité de BM adsorbée en fonction du temps de contact pour différents C_0 ; $m=0,2g$; $\omega = 250 tr/min$; $V=0,02l$

Les résultats obtenus montrent que :

- l'évolution de la capacité de rétention du BM en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation.
- Cette adsorption est rapide et se réalise dans les 15 à 20 premières minutes, Au-delà de ce temps, l'adsorption des colorants est constante à sa valeur maximale.

On peut en déduire que le temps de contact ou temps d'équilibre est atteint au bout de **20min**. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du bleu de méthylène sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides.

Cette étape est suivie d'une diffusion moléculaire de colorant vers les sites d'adsorption moins accessibles à l'intérieur de la matière organique avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

De plus, on constate une proportion directe entre la quantité adsorbée et la concentration initiale de la solution.

4.3.2. Effet du pH initial de la solution :

L'effet du pH sur le taux d'adsorption du BM, a été étudié sur une large gamme de pH de 2 à 12.

Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl ou de NaOH (0.1 N).

La courbe obtenue est donnée dans la figure IV.6

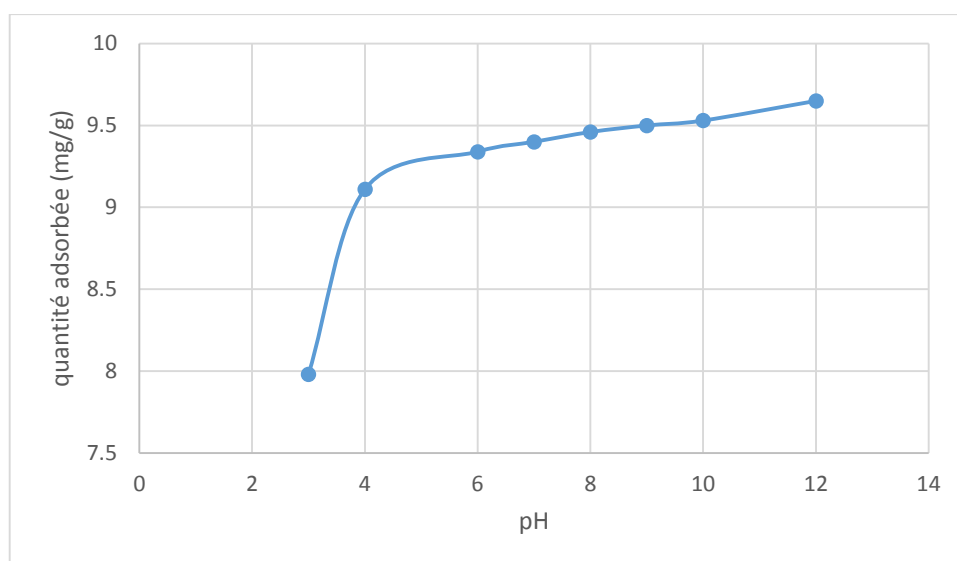


Figure 4.6 : Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction de pH ($C_0=100$ mg/l ; $m=0,2g$; $\omega = 250$ tr/min ; $V=0,02l$)

On constate une meilleure quantité adsorbée du bleu de méthylène pour le pH égal à 12 que pour les autres pH.

L'effet de pH sur l'adsorption des colorants observée peut être expliqué par la protonation des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques entre ces adsorbants et les molécules de colorant.

➤ En milieu basique ($pH > pzc$) :

Lorsque le milieu est basique ($pH > PZC$), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution. La surface sera donc chargée négativement. Au-dessus des PZC, les charges négatives augmentent sur les surfaces des adsorbants. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les ions (OH^-) de la surface des adsorbants et la forme cationique du colorant. Ce qui par conséquent favorise l'adsorption du bleu de méthylène.

➤ **En milieu acide ($pH < pzc$) :**

Lorsque le milieu est acide ($pH < PZC$), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive, et devient donc susceptible de repousser les cations du colorant.

Par la suite, les expériences seront réalisées à pH initial de la solution $pH = 5,6$

4.3.3. Effet de la masse d'adsorbant :

L'impact de ce paramètre sur l'efficacité d'adsorption de la sciure de bois a été étudié en variant la masse de l'adsorbant : $m = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$ g.

La détermination de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé cette étape sur l'adsorption du BM sur la sciure de bois.

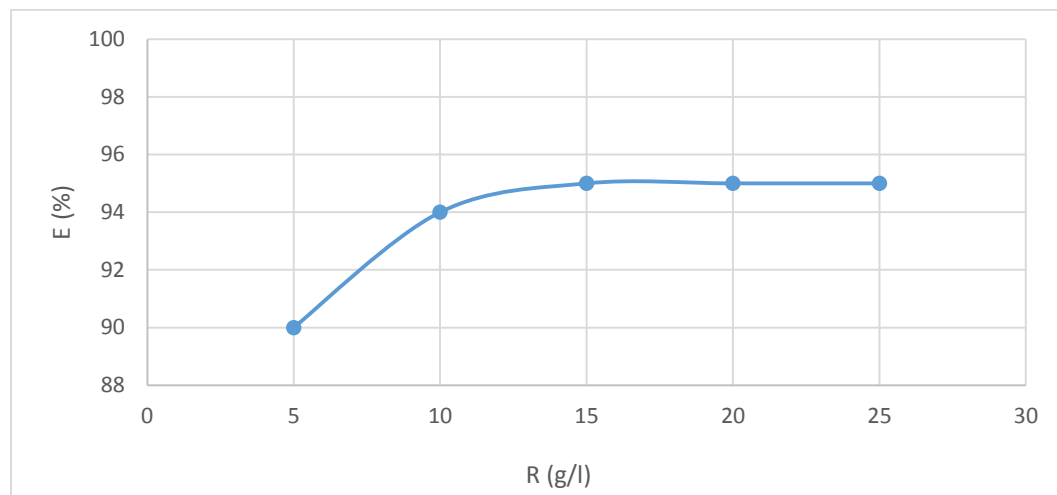


Figure 4.7 : Variation du pourcentage éliminé de BM adsorbée en fonction du rapport masse sur volume ($C_0=20mg/l$; $\omega = 250$ *tr/min*; $V=0,02l$)

La figure, montre une augmentation de l'adsorption du BM en fonction de la masse de l'adsorbant ajoutée. Le rapport optimal est de 15 g/l. L'augmentation du taux de réduction du BM avec l'augmentation du rapport masse/volume est due à la disponibilité d'une grande surface active en sites. Au-delà de $R = 15$ g/l le pourcentage éliminé devient constant.

4.3.4. Influence de la température :

On fait varier la température de la solution de la température ambiante jusqu'à 70 °C, afin de voir l'influence de ce paramètre sur l'adsorption et déduire la température optimale.

Avec les mêmes conditions opératoires de :

Température : $T = 22\text{ °C}$, 35 °C , 50 °C , 60 °C et 70 °C .

La courbe obtenue est donnée dans **la figure 4.8**

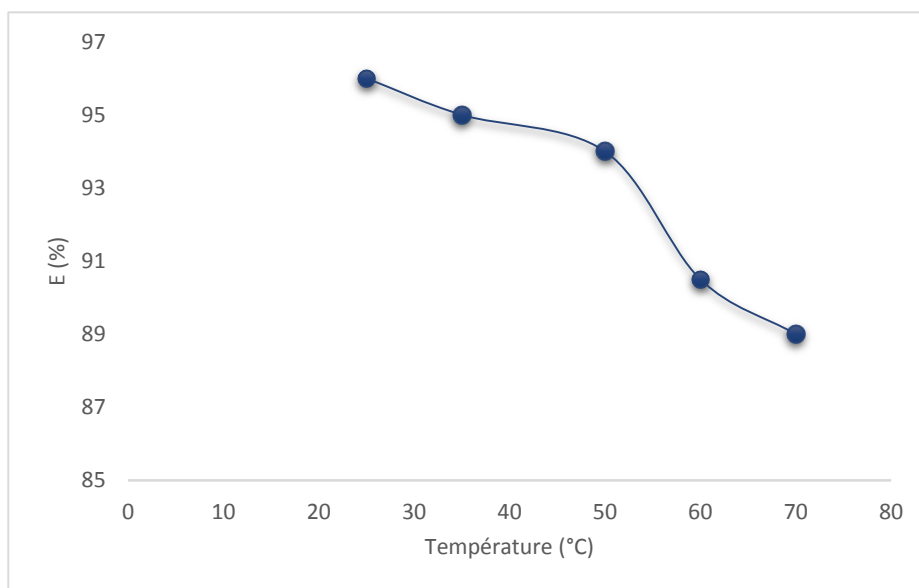


Figure 4.8 : Variation de la quantité de BM adsorbée en fonction de la température ($C_0=20\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250\text{tr/min}$ $V=0,02\text{l}$)

La figure montre une diminution de la rétention de BM en fonction de l'augmentation de la température, ce qui indique que la réaction est exothermique. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption.

Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.

4.3.5. Effet de la vitesse d'agitation :

Pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM par la sciure nous avons fait varier la vitesse d'agitation de 0 à 600 tr/min, en utilisant une masse de $m=0,2\text{ g}$ de l'adsorbant et une concentration initiale de 20mg/L à 20 °C

Préalablement un essai de contrôle (sans agitation) est mis en œuvre en parallèle.

Les essais effectués sont schématisés par **la figure 4.9**.

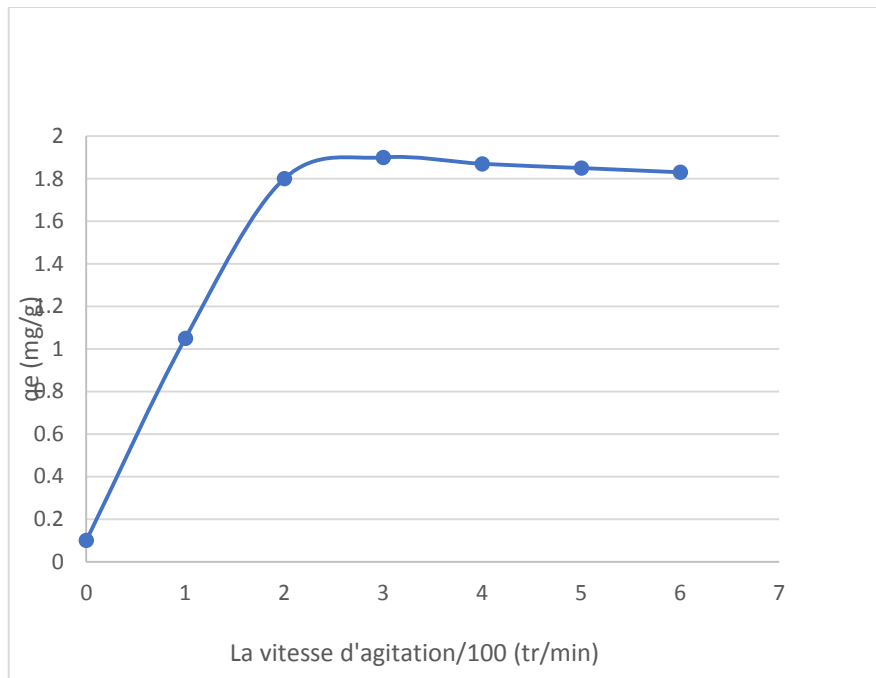


Figure 4.9 : Variation de la quantité de BM adsorbée en fonction de la vitesse d’agitation ($C_0=20\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $V=0,02\text{l}$).

Les données expérimentales illustrées sur la FigureIV.9, indiquent que l’évolution de la capacité d’adsorption de BM présente un optimum correspondant au maximum de la capacité d’adsorption. Cet optimum correspond à la vitesse de 300 tr/min pour laquelle la capacité de rétention de BM est de 1.9 mg/g. Au-dessous de cet optimum la sciure retient sur sa surface moins de 1.9mg/g.

Au-dessous de vitesse d’agitation de 200 tr/min, on note une diminution significative d’adsorption.

➤ **Pour $\omega \leq 300$ tr/min :**

L’augmentation de la quantité adsorbée du BM avec l’augmentation de la vitesse d’agitation jusqu’à la valeur de 300 tr/min (FigureIV.9) peut être expliqué par la diminution de l’épaisseur du film liquide à l’interface solide-liquide, ce qui facilite le passage du soluté de la solution vers l’adsorbant.

➤ **Pour $\omega > 300$ tr/min :**

La quantité adsorbée diminue considérablement, ceci pourrait être dû au mouvement du flux de matière provoqué par les grandes vitesses et qui favorise le phénomène de désorption

4.3.6. Effet de l'activation :

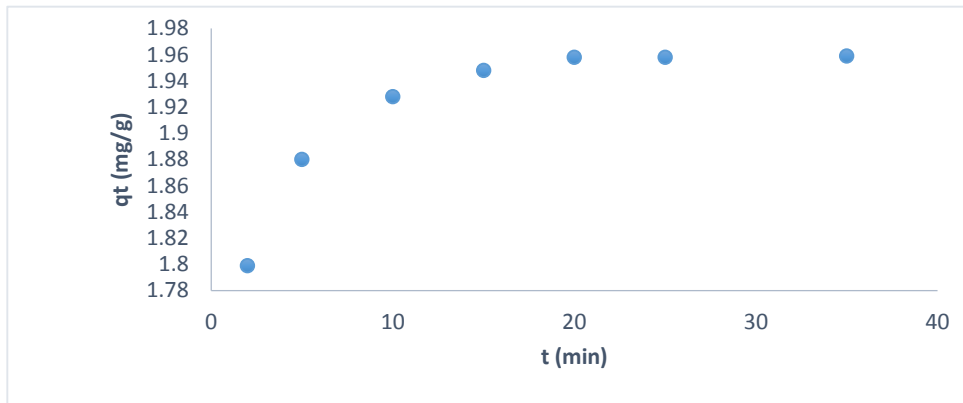


Figure 4.10 : Variation de la quantité de BM adsorbée par SB activée en fonction de temps ($C_0=20\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02\text{l}$; T ambiante).

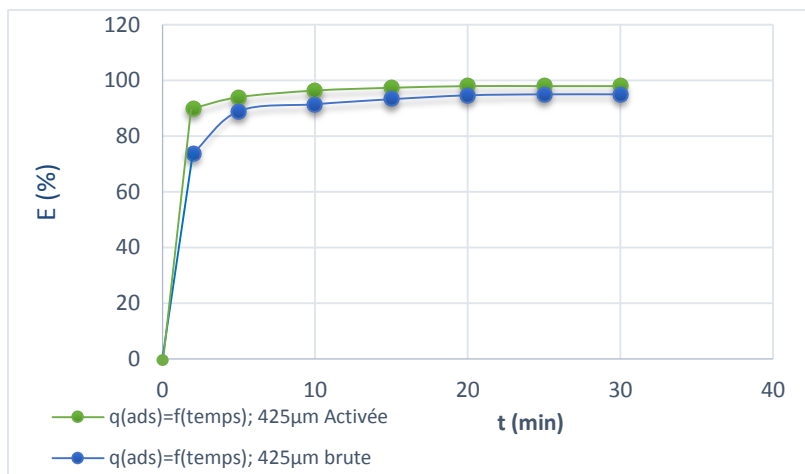


Figure 4.11 : influence de l'activation sur le taux d'élimination de BM ($C_0=20\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02$; T ambiante)

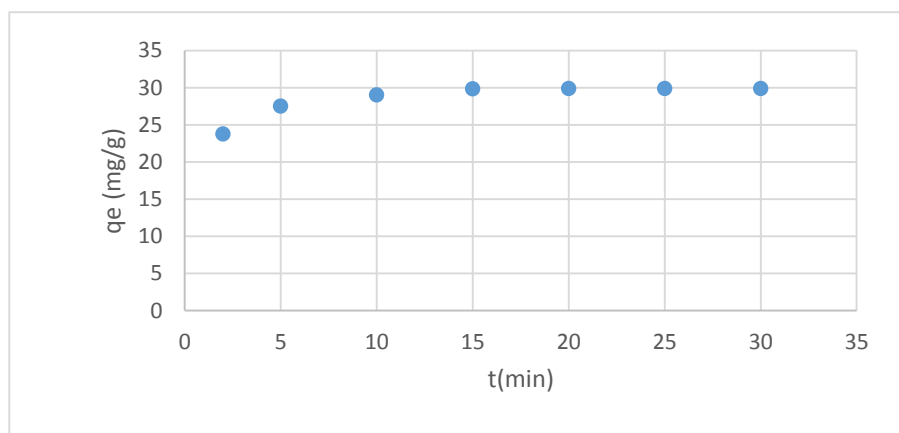


Figure 4.12: Variation de la quantité de BM adsorbée par SB activée en fonction de temps ($C_0=300\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02\text{l}$)

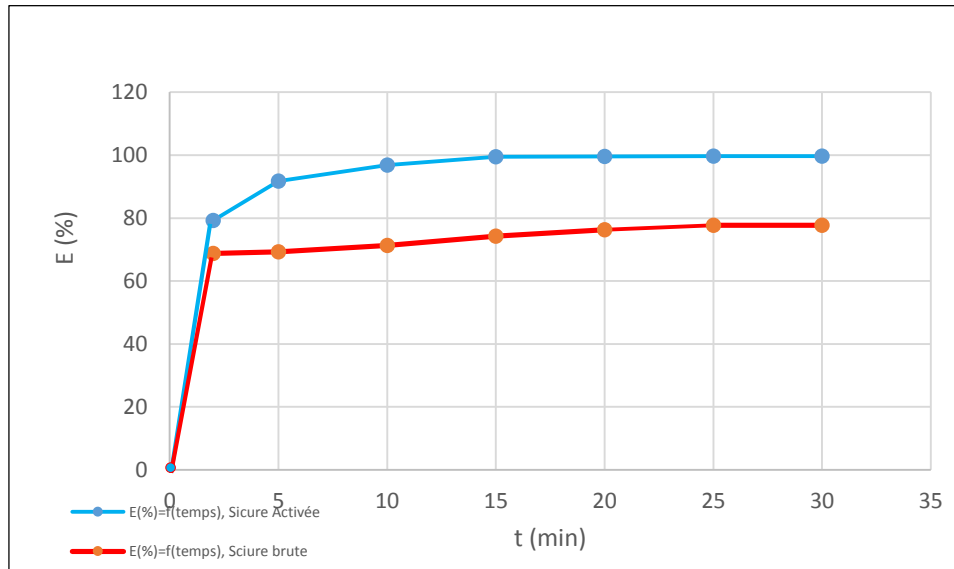


Figure 4.13 : influence de l'activation sur le taux d'élimination de BM ($C_0=300\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02\text{l}$; T ambiante)

D'après les données expérimentales illustrées sur la Figure (IV.12) on constate que pour une concentration initiale de 20mg/l nous n'avons pas obtenus une différence remarquable du pourcentage éliminé soit 98% .

Par contre, pour une concentration initiale de 300mg/l on constate une augmentation du pourcentage éliminé pour la sciure activée qui atteint 99% qui correspond à une quantité adsorbée de 30 mg/g par rapport à celle de la sciure brute. Cette augmentation est traduite par une décoloration quasi-totale de la solution colorée ;

et cela peut être expliqué par le développement de la surface de SB traitée.

Aussi la rugosité de surface et la présence de pore favorise l'adsorption et la diffusion intraparticulaire.

4.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Afin de déterminer le modèle cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la sciure de bois, trois modèles ont été appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption, nous citons : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire.

4.4.1. Concentration de la solution de BM : 20mg.l⁻¹

4.4.1.1. Modèle du Pseudo premier ordre :

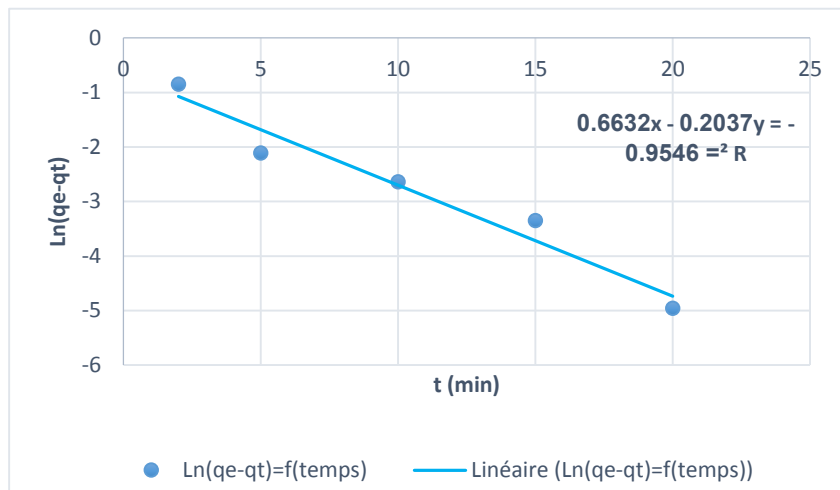


Figure 4.14. Modèle pseudo premier ordre ($C_0=20\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02\text{l}$).

4.4.1.2. Pseudo second ordre :

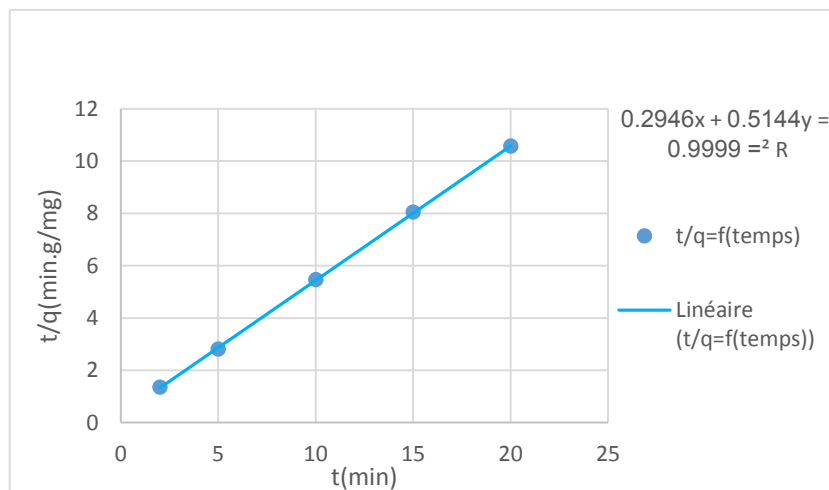


Figure 4.15 : Modèle pseudo second ordre ($C_0=20\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02\text{l}$).

4.4.2. Avec différentes concentrations (pseudo 2nd ordre):

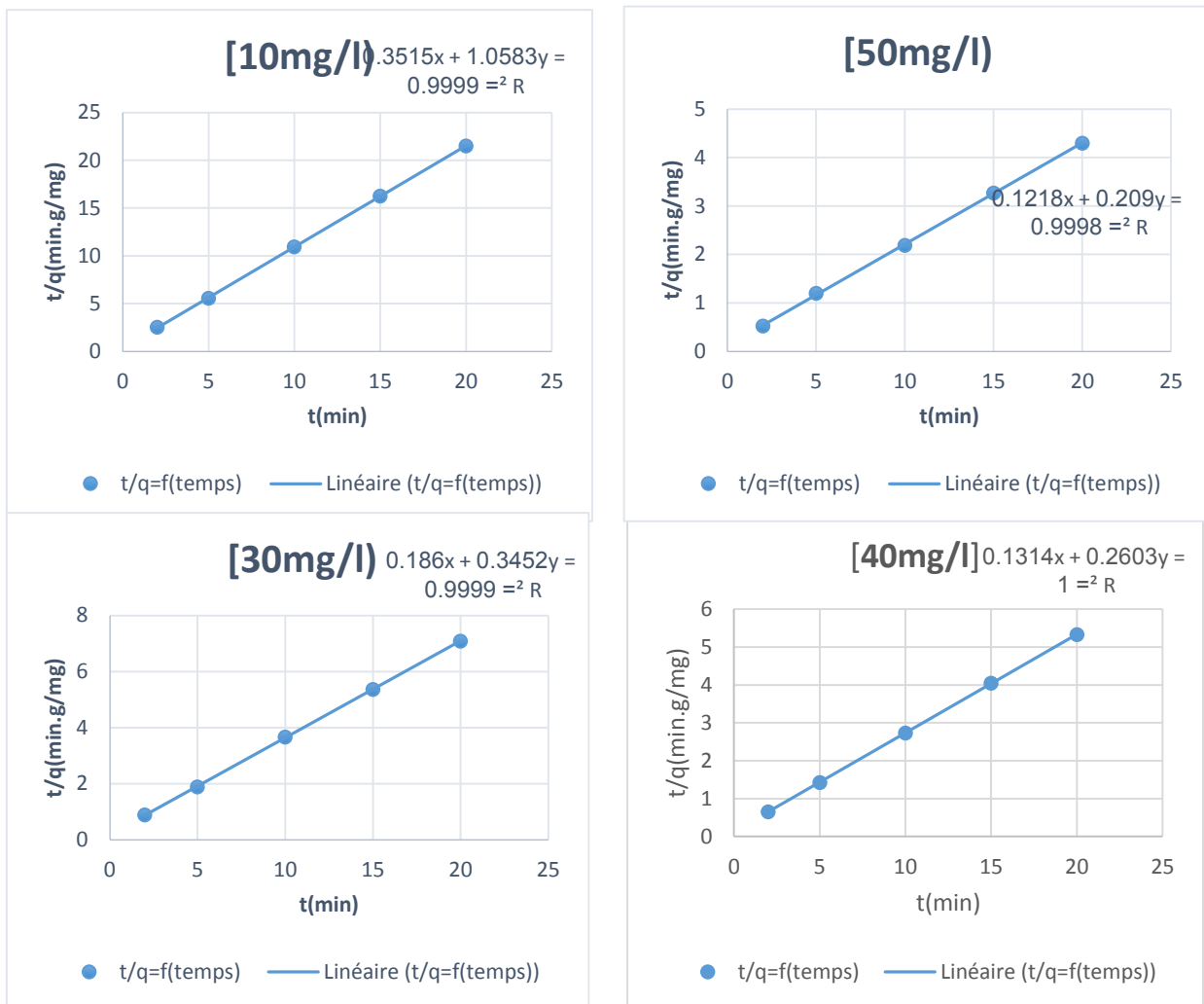


Figure 4.16 : Modèle pseudo second ordre ($m=0,2g$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02l$).

Tableau 4.4 Paramètres d'adsorption suivant le pseudo-second ordre

Concentration (mg/l)	R^2	K_2 (g/mg.min)	Q_e (cal) (mg/g)	Q_e ((exp) (mg/g)
10	0,99	3,18	0,94	0,93
20	0,99	0,90	1,94	1,90
30	0,99	0,64	2,89	2,82
40	1	0,51	3,84	3,75
50	0,99	0,35	4,78	4,65

4.4.3. Modèle de la diffusion intra particulaire :

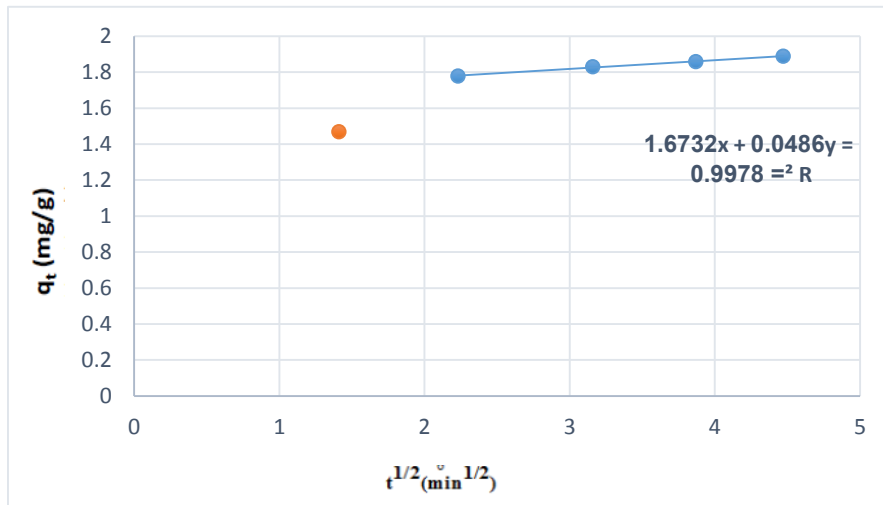


Figure 4.17. Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sciure brute ($C_0=20\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02\text{l}$).

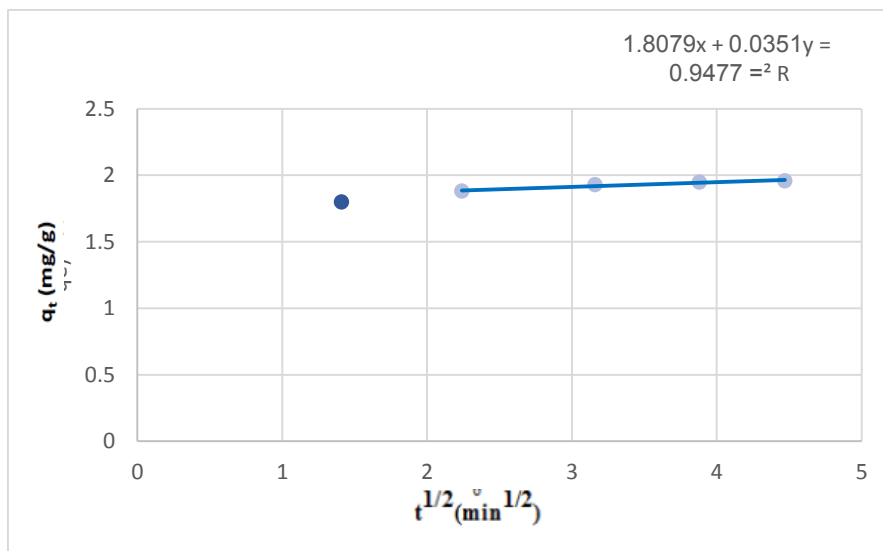


Figure 4.18. Modèle de la diffusion intra particulaire pour la sciure activée ($C_0=20\text{mg/l}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02\text{l}$).

Le tableau 4.5 Les principaux paramètres de Morris et Weber

Paramètres du modèle de Morris et Weber	C_d (mg/g.min)	C_{te}
La sciure brute	0.04	1.6
La sciure activée	0.03	1.80

Pour toutes les concentrations utilisées, nous remarquons que :

- ✓ Les valeurs de la quantité adsorbée trouvées dans le modèle pseudo-second-ordre sont très proches à celles des quantités adsorbées expérimentales.
- ✓ Les valeurs du coefficient de corrélation R^2 pour le modèle du seconde-ordre sont plus proches à l'unité que ceux du modèle du premier-ordre.

Alors : Le modèle du pseudo-second-ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de BM sur la SB et qui donne une meilleure description de la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du pseudo-premier-ordre.

Pour me modèle de la diffusion intra particulaire, on observe que le droite ne passe pas par l'origine ceci indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de l'adsorption, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autre mécanismes de la diffusion.

4.5. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier, à l'équilibre, l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en BM. Ces courbes représentent la quantité adsorbée (q) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (C_e).

4.5.1. La sciure brute :

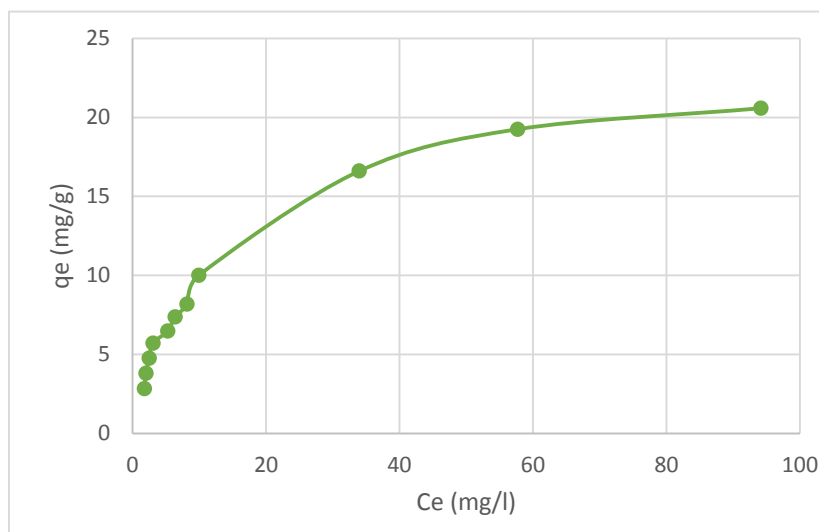


Figure 4.19. Isotherme d'adsorption de MB sur la sciure brute.

4.5.2. La sciure activée :

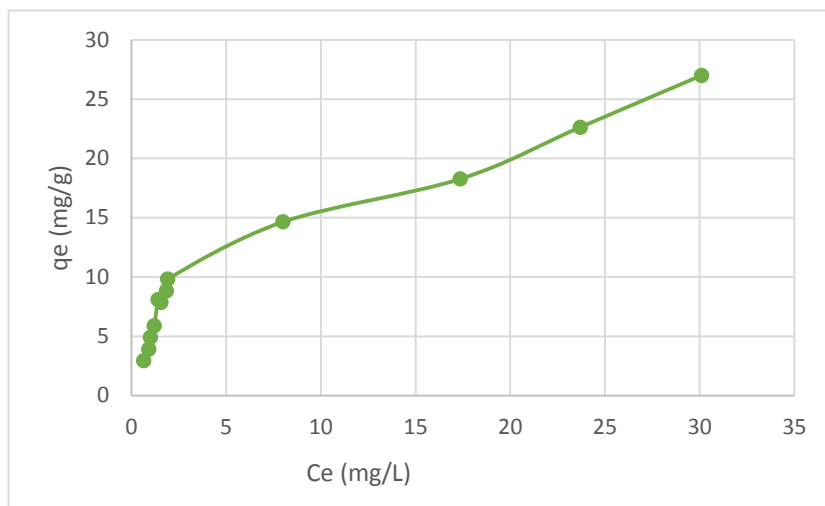


Figure 4.20 : Isotherme d'adsorption de MB sur la sciure activée.

Résultat :

- ✚ L'isotherme de la sciure brute a l'allure de l'isotherme de type **L**. sous-groupe 2.
- ✚ L'isotherme d'adsorption par la sciure activée est de type **L**. sous-groupe 3.
- ✚ La différence de l'allure des deux courbes est due à la différence de fonctionnalité et de structure de la surface de l'absorbant suite à l'activation. Par conséquent les sites d'adsorptions et le mode ou les mécanismes d'adsorption seront aussi différents.

4.6. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Dans le but de modéliser ces isothermes, deux modèles ont été appliqués :

IV.6.1. Modèle de Langmuir :

IV.6.1.1. La sciure brute :

La forme linéaire de modèle de Langmuir est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.2)$$

La représentation graphique de cette forme est donnée sur la figure 4.21.

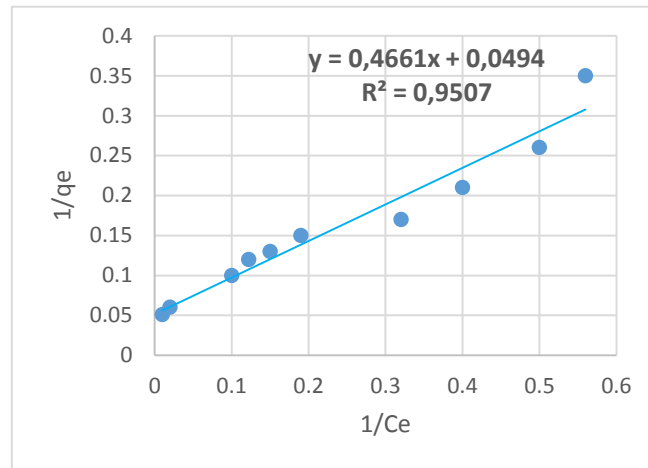


Figure 4.21. Isotherme de Langmuir (SB brute)

4.6.1.2. La sciure activée :

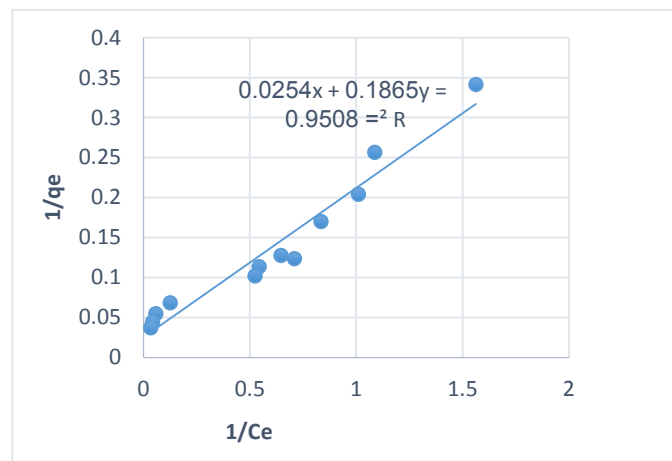


Figure IV.22. Isotherme de Langmuir (SB activée)

4.6.2. Modèle de Freundlich :

4.6.2.1. La sciure brute :

La forme linéaire de modèle de **Freundlich** est donnée par l'équation

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad (4.3)$$

La représentation graphique de cette forme est donnée sur la figure **4.23**.

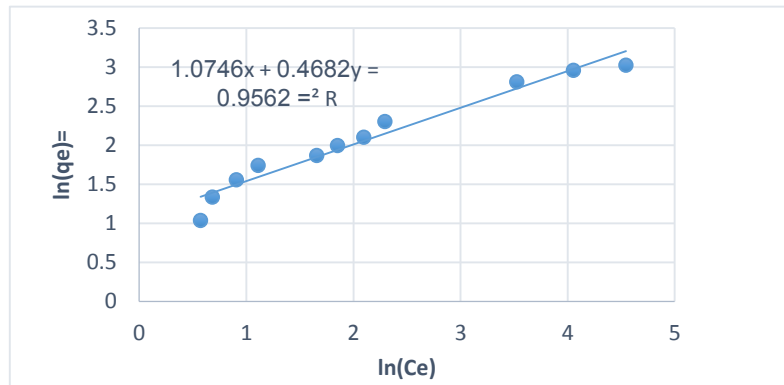


Figure 4.23. Isotherme de Freundlich pour la sciure brute

4.6.2.2. La sciure activée :

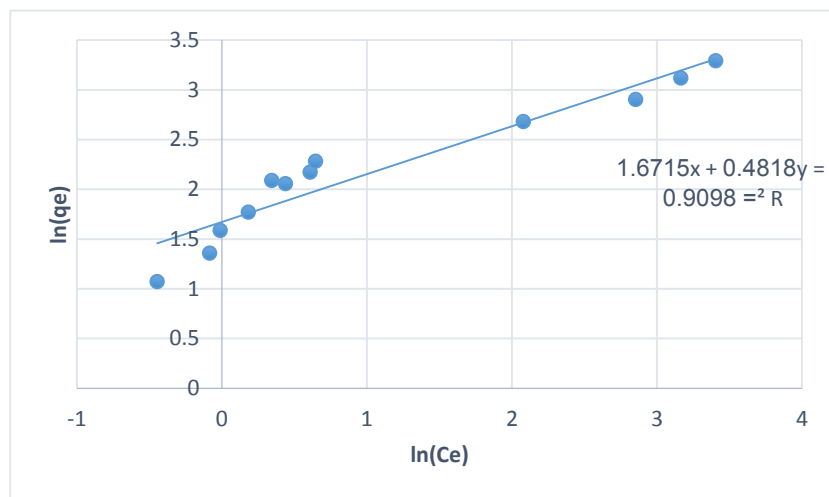


Figure 4.24 : Isotherme de Freundlich pour La sciure activée

Tableau 4.6. Les principaux paramètres de modèle Langmuir et Freundlich.

SCIURE	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
<i>Brute</i>	24,20	0,10	0,95	2,13	2,92	0,95
<i>Activée</i>	37,39	0,13	0,95	2,07	5,32	0,90

Ces résultats permettent de conclure que :

❖ **Pour la sciure brute :**

Nous constatons que pour les deux modèles nous avons des valeurs identiques du facteur de corrélation $R^2=0.95$.

Pour le modèle de Langmuir, une grande valeur de k_1 indique une forte énergie de la liaison adsorbat-adsorbant

Pour le modèle de Freundlich, une valeur de n de 2,13, suggère une adsorption favorable. En effet pour $n>1$ l'adsorption est favorable et pour $n<1$ elle est défavorable.

❖ **Pour la sciure activée :**

Le coefficient de régression du modèle de Langmuir est légèrement supérieur de celui Du modèle de Freundlich.

Pour vérifier la validité des modèles précédents et comparer les résultats graphiquement, nous avons tracé les courbes expérimentales et théoriques obtenues par les deux modèles, et cela pour la sciure brute, ainsi que l'activée.

4.5.3. Validation des modèles :

4.5.3.1. Validation des modèles de la sciure brute :

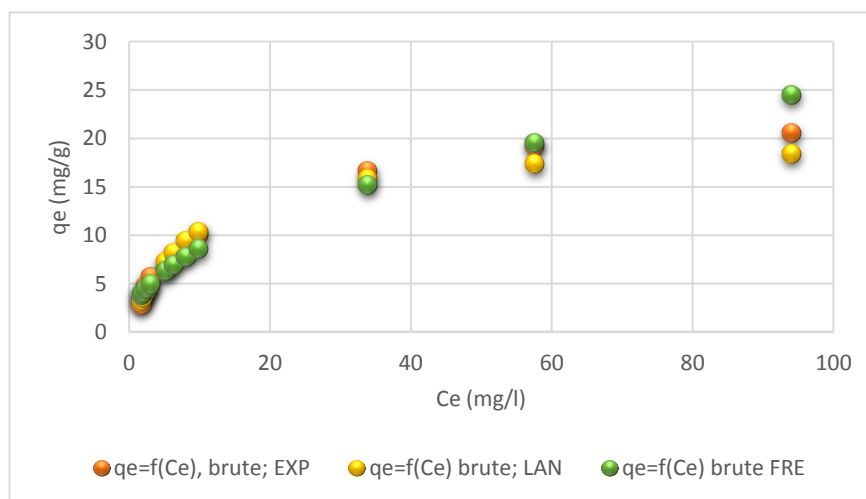


Figure 4.25 comparaison entre les isothermes expérimentales et théoriques pour la sciure brute.

4.6.3.2. Validation des modèles de la sciure Activée :

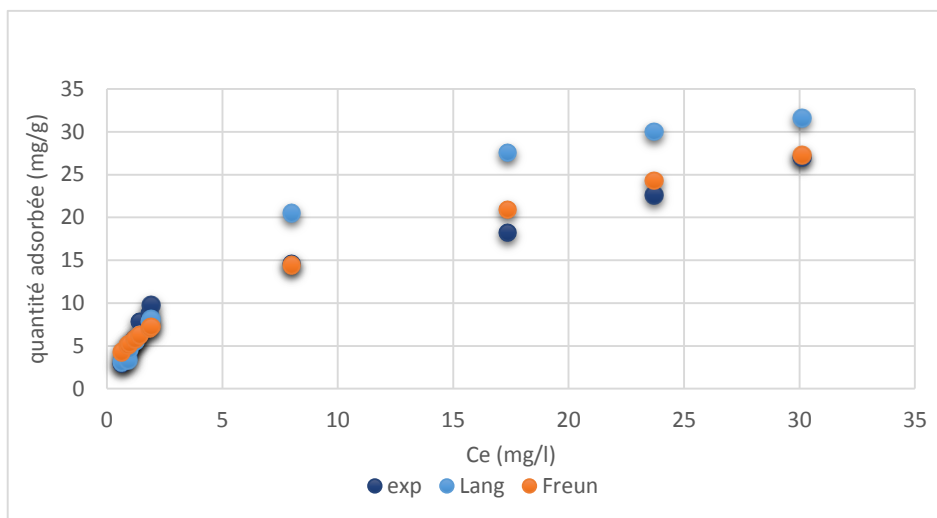


Figure 4.26 Comparaison entre les isothermes expérimentales et théoriques sur la sciure activée.

On constate une superposition quasi-totale des courbes théoriques aux courbes expérimentales pour la sciure brute.

La valeur de q_m de Langmuir est très proches à celle obtenue expérimentalement, soit 18.63mg/g et 20.54mg/g respectivement.

Quant à la sciure activée, on remarque une superposition de la courbe expérimentale avec la courbe théorique de Freundlich.

Nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir et celui de Freundlich expriment d'une manière adéquate les données expérimentales de l'adsorption du BM par la sciure de bois brute.

Pour la sciure activée, le modèle de Freundlich est le plus probable pour caractériser l'adsorption du BM.



CONCLUSION.

CONCLUSION

L'objectif principal de ce présent travail est l'étude de l'utilisation de la sciure de bois pour le traitement des effluents contenant de polluant organique (colorant), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées.

La sciure de bois constitue un déchet industriel largement disponible en Algérie.

Cet opportunité a aussi été une tentative de comprendre le mode de fixation des polluant organiques par ce matériau en solution aqueuse.

Dans le cadre de ce travail, et après une caractérisation physico-chimique de cet adsorbant, nous nous sommes penchés sur l'étude de la rétention du BM par ce matériau.

Les essais d'adsorption, effectués en mode batch, ont permis de constater que les capacités d'adsorption sont influencées par divers paramètres liés au polluant et à l'adsorbant. Il s'agit notamment du temps de contact, de la masse de l'adsorbant, de la concentration initiale de BM, de la vitesse d'agitation, de la température d'expérience et du pH initial de la solution et l'activation chimique.

Les résultats obtenus montrent que :

- ❖ La cinétique d'adsorption est de nature rapide (t_{eq} est de 20 min) avec un taux d'élimination avoisinant les 98%.
- ❖ Le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du BM, Par ailleurs, la diffusion intraparticulaire semble être une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption.
- ❖ Les isothermes de Langmuir et de Freundlich correspondent de manière satisfaisante aux résultats expérimentaux de la sciure brute, elles sont donc adéquates pour décrire l'adsorption de BM. Quant à la sciure activée, c'est l'isotherme de Freundlich qui convient pour décrire l'adsorption.
- ❖ La quantité adsorbée augmente avec la vitesse d'agitation, jusqu'à 300 $tr.min^{-1}$. Au-delà de cette vitesse son influence devient inverse.
- ❖ Une masse d'adsorbant de $m = 0.2g$ et un rapport solide/liquide de l'ordre de 10g / L a été considéré comme convenant pour le colorant utilisé.
- ❖ la quantité de BM adsorbée est optimale à température ambiante.

- ❖ L'adsorption du polluant est favorable pour des valeurs de pH supérieures à PZC du matériau adsorbant.
- ❖ Pour des faibles concentrations de BM, l'activation chimique n'a eu que très peu d'influence sur la capacité d'adsorption, alors que pour des concentrations élevées, une différence de pourcentage éliminé de 20 % est obtenus entre la sciure brute et celle activée.

Les résultats obtenus à l'échelle laboratoire sont encourageants pour la poursuite de cette étude. En perspective de ce travail il sera intéressant de pouvoir approfondir nos recherches sur des autres paramètres tels que la granulométrie, la force ionique et les autres modes d'activation de la sciure ainsi que la possibilité de régénération de celle-ci, et cela afin de pouvoir étudier sa faisabilité à plus grande échelle.



REFERENCES

REFERENCES:

A. ANLIKER. Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry, *Ecotoxicol, Environ.Safety*, vol 3, pp 59-74. (1979).

A. HASHEM, E.S. Abdel-Halim, Kh.F. El-Tahlawy, A. Hebeish, Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid, *Adsorp. Sci. Technol.* 23, 367–380 (2005).

A. HASHEM R.A. AKASHA, A. GHITH, D.A. Hussein, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, *Energy Edu. Sci. Technol.* 19, 69– 86 (2007).

A.B. DOS SATOS. Reactive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge. These Doctorat, Wageningen University (Pay-Bas), 2005.

A.K. MEENA, K. KADIRVELU, G.K. MISHRAA, C. RAJAGOPAL, P.N. NAGAR, Adsorption removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*), *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 604-611 (2008).

AKAY G., KESKINLER B., CAKICI A., DANIS U. Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration. *Water Res.* Vol 32, p717-726., (1998)

ALEMDAR A., Sain M., *Bioresour Technol.* 99 (2008) 1664-71.

AUBERT D ; Automatisation des pesées et mesures de densité d'échantillons de faible de faible taille. *Cahier des techniques de l'I.N.R.A.* (1987)

B.P. Cho., T. Yang., L.R. Blankenship, *Chem. Res. Toxicol.* 16, 285-294, 421422,775–778 (2003).

BARKA N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65 (2008).

BARKA N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat Université Ibn Zohr, Maroc, 150 pages (2008).

BERKELEY, R C W., Chitin, chitosan and their degradative enzymes. In: Berkeley, R.C.W., Gooday, C.W., Elwood, D.C. (Eds.), Microbial Polysaccharides. Academic Press, New York (1979).

BHATNAGAR A., VILAR V J P., BOTELHO, C M S., BOAVENTURA R A R.,
A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. Environ. Technol. Vol32, p231-249 (2011).

C. BAUER, P. JACQUES, A. KALT, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001),87-92.

C. FERNANDES, V.S. LALITHA, K.V.K. Rao, Carcinogenesis 12 , 839-845. (1991).

C. YATOME, T. OGAWA, D. KOGA, E. IDAKA, J. Soc. Dyers Colour 97 (1981),166-168.

CHANSON.B, Etude de la variabilité de quelques propriétés physiques et anatomiques du bois de rejets de taillis de châtaignier, Application à l'étude de la roulure, thèse de doctorat, université des sciences et Techniques du Languedoc (1988).

Crepy M.N. Dermatoses professionnelles aux colorants. DMT, fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre (2004).

CRINI G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review.

Bioresour. Technol., 97: 1061-1085 (2006).

D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, Urology 9 (2) 1977) 180–181.

DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).

DGF ; Direction générale des forêts en Algérie.

DJELAL H., RIGAI M. BOYER L. Les effluents industriels et leur traitement.

dyes. Appl. Environ. Microbiol., vol 42, pp 641-648. (1981)

E. GUECHI, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, (2013), P 38

E. OTABBONG: Chemistry of Cr in some Swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. Commun. In Soil Sci. Plant Anal., 21(9, 10), (1990) 687-703.

E.R. NESTMANN, G.R. DOUGLAS T.I. MATULA, C.E. GRANT, D.J. KOWBEL, Cancer Res, 39(1979). 4412-4417.

ECKERIFELDER W W., Gestion des Eaux Usées Urbaines et industrielles, Technique et documentation (LA VOISIER), p503, (1982).

EL ABID A ; (1981). Aptitude techno-économique du pin d'Alep et du pin maritime issus de reboisements marocains à produire du bois de mine. Annales de recherches forestières au Maroc. pp. 7-9.

ELABED A., Thèse de doctorat de l'Université Mohammed V– Agdal, Rabat, Maroc (2007).

EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, 1998 et technique, (1999).

F. EDLINE : L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, Édition CEBEDOC EDITEUR 2^{ème} édition, LIEGE, (1992). 251-271.

F. PAGNANELLI, S. MAINELLI, F. VEGLIO, L. TORO, Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling, Chem. Eng. Sci. 58, 4709– 4717 (2003).

F.P.VANDESEE, Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas (2002).

FERRAILOLO G., ZILLI M., CONVERTI A.. Flyash utilization. J. Chem. Technol. Biotechnol. Vol47, p281-305 (1990).

G.E. SCHUBERT, E. SINNER, G. OTTEN, Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach Folsäureinjektion. Virch. Arch. Abt. Path. Anat., 353, (1997)

207-220

G.SIMONT. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile (1982).

G.TCHOBANOGLOUS, F. MURTON, H.D, STENSEL, Waste water engineering: treatment and reuse, Metcalf Eddy, Inc. 4th edition, (2002).

GHOSH D. et K.G. BHATTACH ARYYA. « Adsorption of methylene blue on k, aolinite, *Appl, Clay Sci*, 20, 295-300. » (2002)

Ho, Y. et Mckay, G., 1998. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum mosspeat, s.l.: *Water Res*, (2000), p 735–742.

IARC (International Agency for research on cancer) , Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France . (1982).

J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, *Food Cosmet. Toxicol.* 13, (2) (1975), 167–176.

J.A. BUMPU., B.J. BROCK, *Appl. Environ. Microbiol.* 54(1988), 1143-1150.

J.A. HAWKINS, M.C. HEALEY, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, *Vet. Parasitol.* 16, (1984) 35-41.

J.A. HAWKINS., R.R. EVANS., T.J. NEWBY, M.H. JOHNSON-DELIVORIAS T.D.L. Tyler, *Vet.Parasitol.* 17 (1985),229-238.

J.BELEGALD. Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques ; pp 5.(1987).

J.D. SPIKE, R. STRAIGHT, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 (1967), 409-436.

J.G. BURG., J.D. WEBB. F.W. KNAPP., A.H. Cantor., *J. Econ. Entomol.* 82 (1989) 171- 174.

J.GRIFFITHS. Developments in the light absorption properties of dyes– colorandphotochemical reaction. In: *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes.* Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30, (1984).

J.M. JAMISON, K. KRABILL., A. HATWALKER., E. JAMISON, C. TSAI, Cell. Biol. Int. Rep. 14 1075-1084. (1990).

J.R. BROOME, M.F. CALLAHAM, J.R. HEITZ, Environ. Entomol. 4(1975) , 883-886.

K. IKEDA, Y. SANNOHE, S. ARAKI, S. Inutsuka, Endoscopy 14 (4) 119–123.(1982).

K. KWASNEIWSKA., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 34(1985), 323-330.

K. NOLL, V.GOURANIS, W.HOU, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, USA: LEWIS Publishers, INC, 1992.D.M. Young, D. Maridasoug, Cinétique des réactions hétérogènes, Ed.Masson, 1982.

KADIK B., Contribution a l'étude de pin d'Alep (pinus halepensis Mill) en Algérie, dendrométrie morphologie. Office des publications universitaires (OPU) Alger. 580 p. (1987)

KANG K. C., KIM S. S., CHOI J. W., KWON S. H., Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol. 14, 131-135 (2007).

L.ZHENWANG , L.ZHENLUC, L.JRANJAN . The pt dye molecular structure and its chromophoric lumnesences mechanisme. 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome.

LAGREGREN, S., *About the theory of so-called adsorption of soluble substances..* s.l.:Vetenskapsakad.Handbook,24,1-39 (1898.).

LESAGE G.. Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 246 pages (2009).

LOPEZ E., SOTO B., ARIAS M., NUNEZ A., RUBINOSAND D., BARRAL M T., Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. Water Res. Vol32, p1314-1322. (1998).

LUCCHESI A., MASCHIO G., Semi-active carbon and aromatics produced from the pyrolysis of scrap tyres. Conserv. Recyc. Vol6, p85-90 (1983).

M. CAPON, V. COURILLEU, C. VALETTE, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).

M. DORE. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 1989 Paris.

M. HEDYATULLAH. Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976.

M. STOLTE, M. VIETH, Acta Endosc, 31 (2) (2001)125–130.

M.A. BROWN, S.C. DDEVITO, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405, 414.

M.J. IQBAL, M.N. ASHIQ, Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoa, Journal of Hazardous Materials B Volume 139, (2007).

MCKAY G., EL-GEUNDI M., NASSER M M., b. Equilibrium studies for the adsorption of dyes on bagasse pith. Adsorp. Sci. Technol. Vol15, p251-270 (1997).

MCKAY G., PORTER J F., PRASAD G R.,). The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost material. Water Air Soil Pollut. Vol114, p423-438 (1999).

N. AHALYA, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, Res. J. Chem. Environ. 7, 71–79 (2003).

N. BOUZIANE, Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique par adsorption sur la bentonite et charbon actif en poudre, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2007), P 15

N. NAIB, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Boumerdes: Mémoire de Magister, Université M'Hammed Bougara, (2006).

N. ROSENBERG, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114, (1988).

N.J. WILLMOTT, J.T, Guthrie, G. Nelson, JSDC, 114 (1998) 38-41.

NAVI, P. & HEGER, F. “Comportement thermo-hydomécanique du bois”, Presses polytechniques et universitaires romandes (2005).

NEZZAR A ; Contribution à l'étude du gemmage du pin d'Alep dans le massif de Bouhmama (Khanchela). Thèse d'ingénieur agronome (I.N.A) (1991).

ORHAN Y., BUYUKGUNGOR H., The removal of heavy metals by using agricultural wastes. Water Sci. Technol. Vol28, p247-255 (1993).

OUBAGHA N., Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri,tizi ouzou, p22-23 (2011)..

OUBAGHA N., Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-TiziOuzou, Algérie, 116 pages (2011.).

O. COOPER, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press. (1995)

POLGE, Aptitude technologique du bois a croissance rapide 3eme colloque (science et industrie du bois) ARBORA, BORDEAUX., (1990). .

R. CALVET, M. TERCE, J.C. ARVIEU, Adsorption des pesticides pars les sols et leurs constituants, Ann. Agron, (1980).

R. DESJARDINS : Traitement des eaux, 2eme Edition, Edition Lavoisier, Paris, (1990).

R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.

R. PERRIN., J.P. SCHAREF. Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, (1995).

R.D. COMBES., R.B. HAVELAND-SMITH. Mutation Research/Reviews in genetic, toxicology, 98(2) 101-243. (1982).

RAHME A; Contribution à l'étude des propriétés physiques, mécanique, micro densitométriques et papetières du bois de Pinus brutia Ten; de quatre stations du

nordouest de la syrie. Liaison entre caractéristiques et influence de divers facteurs du milieu. Thèse de docteur ingénieur de Nancy 1. 190p (1972)..

RANA A. K., BBASAK R. K., Mitra B. C., LAWATHER M., BAERJEE A. N., J. Appl Polym Sci, 64(8) (1997) 17–1523.

ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V., Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58 (2002).

S. MONCADA, R.M. PALMER, E.A. HIGGS, Pharmacol. Rev, 43(1991) ;109–142.

S..D. MANAHAN, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).

S.J. CULP, F.A. BBELAND, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002)55-63.

S.TSUDA, N.MASUSAKA. H.MADARAME. The comet assay in eight mouse organis result

SAFOU-TCHIAMA R., Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I. France. (2005)

. Sain M., Panthapulakkal S., Bioprocess 23(1) (2006) 1–8.

SANTAMARINA, J.C, Klein, Y.H, Prencke, E.. Specific Surface: Determination and Relevance. Canadian Geotechnical Journal, 39: 233-241 (2002).

SRIVASTAVA S K., TYAGI R., Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry. Water Res. Vol29, p483-488 (1995)..

SRIVASTAVA, S.K., TYAGI, R., PANT, N., Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. Water Res. Vol23, p1161-1165 (1989).

SUN G., XU X., Sunflower stalk as adsorbents for color removal from textile wastewater. Ind. Eng. Chem. Res. Vol36, p808-812 (1997).

T.R. WALACE. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds . Thèse MASTER de genie des

sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).

T.Y. NG, T.D. DATTA, B.I. KIRIMLI, J. UROL. 116 (1976) 132–133. .

TAFER. R., Photodegradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque). Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 114 pages (2007).

TISCHLER K; Les propriétés physiques et mécaniques du bois de pin d'Alep.

Institut, Volcani des Recherches Agronomiques. 37p ((1971).

U. PAGGA, D. BROWN, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.

U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).

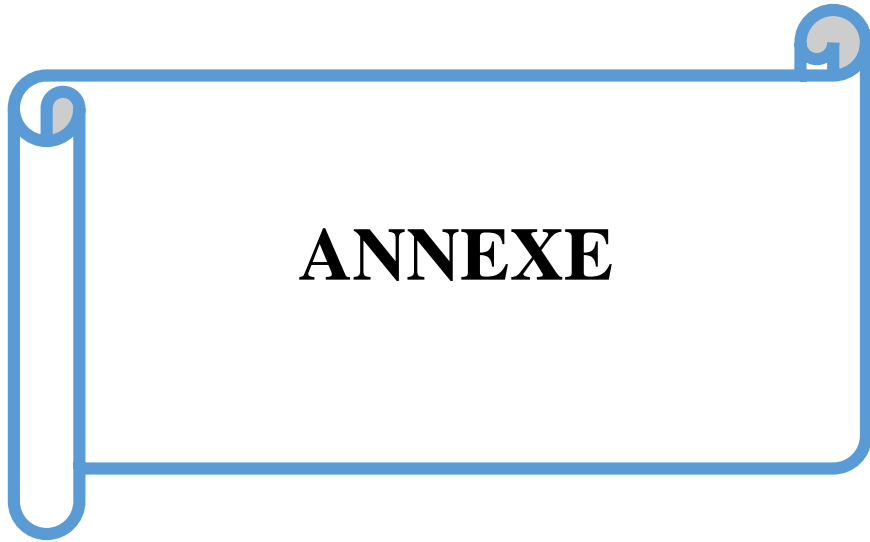
W. AZMI, R.K. SANI, U.C. BANERJEE, *Enz. Microbioal Techn.* 22 (1998), 185-191.

W.F. KENNEDY, K. WIRJOATMADJA, T.J. AKAMATSU, J.J. BONICA, *J. Urol.* 100 (1968), W.J. Masschelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Liège: Ed.Cebedoc Sprl, (1996).

WEBER W J., MORRIS J C.,(1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 89, p31.

YAO-TUNG L., WENG C H., CHEN F Y., Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, *Separation and Purification Technology*, Vol 64, p26-30 (2008).

ZHOU Q., GONG W., XIE C., YANG D., LING X., YUAN X., CHEN S., LIU X., Removal of neutral red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate, *J. Hazard, Mater.* Vol185, p502-506 (2010).



ANNEXE

Annexe (1) : Point de charge nulle (point de charge zéro) :

pH _i	2	4	6	8	10	12
pH _f	2.12	4.25	6.26	7.03	8	9.8
pH _f -pH _i	0.12	0.25	0.26	-1	-2	-2.2

Annexe (2) : Les valeurs de la courbe d'étalonnage.

Concentration (mg/L)	15	12	10	8	5	2	1
ABS	2.01	1.70	1.50	1.22	1.01	0.36	0.14

Annexe (3) : L'effet de temps de contact sur l'adsorption de BM sur la sciure de bois brute avec différent concentration (Température ambiante, C₀=10, 20, 30, 40, 50 mg/L ; m=0,2g; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; V=0,02L).

temps (min)	0	2	5	10	15	20	25	30
q ₁₀ (mg/g)	0	0,788	0,901	0,915	0,922	0,93	0,93	0,93
q ₂₀ (mg/g)	0	1,476	1,78	1,87	1,895	1,901	1,901	1,901
q ₃₀ (mg/g)	0	2,25	2,653	2,733	2,795	2,823	2,838	2,838
q ₄₀ (mg/g)	0	3,05	3,505	3,66	3,703	3,753	3,788	3,788
q ₅₀ (mg/g)	0	3,825	4,172	4,56	4,59	4,653	4,668	4,668

Annexe (4) : L'effet de pH sur l'adsorption de BM sur la sciure de bois ($C_0=100\text{mg/L}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02\text{L}$)

pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ABS	2.85	1.25	0.75	0.93	0.85	0.77	0.86	0.81	0.56	0.48
Ct (mg/l)	20.2	8.85	5.36	6.62	6.01	5.46	6.15	5.73	3.97	3.41
Qt (mg/g)	7.98	9.11	9.46	9.34	9.4	9.45	9.39	9.42	9.6	9.65

Annexe (5) : L'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de BM sur la sciure de bois ($C_0=20\text{mg/L}$; $m=0,1$; $0,2$; $0,3$; $0,4$; $0,5\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $V=0,02\text{L}$)

Masse d'adsorbant (g)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
ABS	0.28	0.16	0.13	0.15	0.14
Ct (mg/L)	1.98	1.13	0.92	1.06	0.99
qt (mg/g)	1.802	1.887	1.908	1.894	1.901

Annexe (6) : L'effet de la température sur l'adsorption de BM sur la sciure de bois ($C_0=20\text{mg/L}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; $T = 22^\circ\text{C}$, 35°C , 50°C , 60°C et 70°C $V=0,02\text{L}$).

T ($^\circ\text{C}$)	25	35	55	60	70
ABS	0,15	0,14	0,16	0,26	0,29
Ct (mg/L)	1,06	0,99	1,13	1,84	2,05
qt (mg/g)	1,894	1,901	1,887	1,816	1,795

Annexe (7) : L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de BM sur la sciure de bois ($C_0=20\text{mg/L}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 0$; 100 ; 200 ; 300 ; 400 ; 500 ; 600 tr/min ; $V=0,02\text{L}$)

Vitesse d'agitation	0	100	200	300	400	500	600
ABS	2,69	1,34	0,28	0,17	0,19	0,24	0,27
Ct (mg/L)	19	9,5	2	1,2	1,4	1,7	1,9
qt (mg/g)	0,1	1,05	1,8	1,88	1,86	1,83	1,81

Annexe (8) : L'effet de l'activation par la soude (1N) sur l'adsorption de BM sur la sciure de bois (425 μ m) ($C_0=20\text{mg/L}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; température ambiante, $V=0,02\text{L}$).

t(min)	2	5	10	15	20	25	30
ABS	0.74	0.31	0.24	0.19	0.15	0.14	0.14
Ct (mg/L)							
	5.24	2.20	1.70	1.34	1.06	0.99	0.99
qt (mg/g)	1.476	1.78	1.83	1.866	1.894	1.901	1.901

Annexe (9) : L'effet de l'activation par la soude (1N) sur l'adsorption de BM sur la sciure de bois (425 μ m) ($C_0=300\text{mg/L}$; $m=0,2\text{g}$; $\omega = 250 \text{ tr/min}$; température ambiante, $V=0,02\text{L}$).

t(min)	2	5	10	15	20	25	30
ABS	2,82	2,60	1,86	1,08	0,78	0,68	0,68
Ct (mg/L)							
	19,97	18,42	13,17	7,64	5,52	4,81	4,81
qt (mg/g)	28,103	28,158	28,683	29,236	29,448	29,519	29,519

Annexe (10) : Isotherme d'adsorption de MB sur la sciure brute.

ABS	0,24	0,27	0,35	0,42	0,73	0,89	1,14	1,39	4,79	8,14	13,29
Ce (mg/L)	1,77	1,98	2,48	3,04	5,24	6,37	8,14	9,91	33,95	57,7	94,15
qe (mg/g)	2,82	3,8	4,75	5,7	6,47	7,36	8,18	10	16,6	19,25	20,58

Annexe (11) : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de MB sur la sciure brute (modèle de Langmuir).

Ce	1,77	1,98	2,48	3,04	5,24	6,37	8,14	9,91	33,95	57,7	94,15
Qe	2,82	3,8	4,75	5,7	6,47	7,36	8,18	10	16,6	19,25	20,58
1/Ce	0,56	0,50	0,40	0,32	0,19	0,15	0,122	0,10	0,02	0,01	0,01
1/qe	0,35	0,26	0,21	0,17	0,15	0,13	0,12	0,1	0,06	0,051	0,04

Annexe (12) : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de MB sur la sciure brute (modèle de freundlich).

Ce	1,77	1,98	2,48	3,04	5,24	6,37	8,14	9,91	33,95	57,7	94,15
Qe	2,82	3,8	4,75	5,7	6,47	7,36	8,18	10	16,6	19,25	20,58
Ln(Ce)	0,57	0,68	0,90	1,11	1,65	1,85	2,09	2,29	3,52	4,05	4,54
Ln(qe)	1,03	1,33	1,55	1,74	1,86	1,99	2,10	2,30	2,80	2,95	3,02

Annexe (13) : Isotherme d'adsorption de MB sur la sciure Activée.

ABS	0,09	0,12	0,13	0,16	0,19	0,25	0,26	1,12	2,44	3,34	4,25
Ce (mg/L)	0,64	0,92	0,99	1,2	1,41	1,84	1,91	8	17,35	23,7	30,1
qe (mg/g)	2,93	3,9	4,9	5,88	7,84	8,81	9,81	14,64	18,26	22,63	27

Annexe (14) : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de MB sur la sciure Activée (modèle de Langmuir).

Ce	0,64	0,92	0,99	1,2	1,41	1,84	1,91	8	17,35	23,7	30,1
Qe	2,93	3,9	4,9	5,88	7,84	8,81	9,81	14,64	18,26	22,63	27
1/Ce	1,56	1,08	1,01	0,83	0,70	0,54	0,52	0,12	0,057	0,04	0,03
1/qe	0,34	0,25	0,20	0,17	0,12	0,11	0,10	0,06	0,05	0,04	0,03

Annexe (15) : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de MB sur la sciure Activée (modèle de freundlich).

Ce	0,64	0,92	0,99	1,2	1,41	1,84	1,91	8	17,35	23,7	30,1
Qe	2,93	3,9	4,9	5,88	7,84	8,81	9,81	14,64	18,26	22,63	27
Ln(Ce)	-	-0,08	-0,01	0,18	0,34	0,60	0,64	2,07	2,85	3,16	3,40
Ln(1/qe)	1,07	1,36	1,58	1,77	2,05	2,17	2,28	2,68	2,90	3,12	3,29