

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى إسمببولي

معسكر

Faculté des Sciences et Technologie

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} Cycle

Spécialité : Chimie

Option : Matériaux et Environnement

Intitulée

Application des Biomasses à la Récupération des Polluants des Eaux Usées

Présentée par : BERRAZOUM Abdelkader

Le : 30 / 11 / 2017

Devant le jury :

Président	Mr A. BENYOUCEF	Professeur	Université M. S. de Mascara
Examineur	Mr M. DJENNAD	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	Mr A. AZIZ	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	Mr A. ZEHAF	M. de Conférences	Université M.S. de Mascara
Examineur	Mr S. BOUSALEM	Professeur	C.U. de Aïn Témouchent
Encadreur	Mr R. MAROUF	Professeur	Université M. S. de Mascara

Année Universitaire : 2017-2018

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au niveau de Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement, dirigé par Monsieur le professeur GHÉLAMALLAH Madani.

Je remercie Monsieur le Professeur GHÉLAMALLAH Madani, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire LMAE en sa qualité de directeur.

Je tiens un immense merci à mon encadreur Monsieur MAROUF Réda, Professeur à l'université de Mascara de m'avoir suivi dans mes études, encadré ma thèse de Doctorat, de m'avoir soutenu et encouragé durant toute la durée de mon stage, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de ce travail sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail, de m'avoir bien écouté, orienté et me laisser libre de mes choix. Je vous serais très reconnaissante, j'espère que vous serez toujours fière de moi.

J'exprime ma profonde reconnaissance à notre chef de formation Monsieur, BENYOUCEF Abdelghani, Professeur à l'université de Mascara pour l'intérêt qu'il porte à nos travaux, pour ses encouragements, pour l'aide qu'il m'a apportée tout le long de ce travail et pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je suis honoré de la présence au jury de Monsieur DJENNAD M'hamed, Professeur à l'université de Mostaganem. Je le remercie

vivement d'avoir accepté de juger ce travail et je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce mémoire.

Je remercie Monsieur AZIZ Abdallah, Professeur à l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'évaluer ce travail en faisant partie de ce jury.

Je remercie Monsieur ZEHRAF Abdelhafid, Maître de conférences à l'université de Mascara, de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Je tiens à remercier Monsieur BOUSALEM Smaïn, Professeur au centre universitaire de Aïn Témouchent, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Enfin, merci à tous les membres du laboratoire LMÆ et ceux de l'équipe 3 : Matériaux Appliqués à l'Environnement sous la direction de Pr.R.MAROUF pour leurs encouragements et leur aide.

LISTE DES ABREVIATIONS

A	Absorbance
C_e	Concentration initiale en soluté (mg.L ⁻¹)
C₀	Concentration du soluté à l'équilibre (mg.L ⁻¹)
I	Intensité de la radiation transmise (A)
I₀	Intensité de la radiation incidente (A)
k_{int}	Constante de diffusion intra-particulaire (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})
k₁	Constante de vitesse de pseudo premier ordre (min ⁻¹)
k₂	Constante de vitesse de pseudo second ordre (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
K_d	Coefficient de distribution (L.g ⁻¹)
k_F	Constante de Freundlich (mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ .L ⁿ .g ⁻¹)
k_L	Constante d'équilibre de Langmuir (L.mg ⁻¹)
k_{LF}	Constante de Langmuir-Freundlich (L.mg ⁻¹).
n	Coefficient d'hétérogénéité.
m	Masse de solide (g, mg)
n_F	Constante de Freundlich
Q_e	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par le solide (mg.g ⁻¹)
Q_m	Quantité maximum adsorbée à l'équilibre par le solide (mg.g ⁻¹)
Q_t	Concentration en soluté à chaque temps t sur le solide (mg.g ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T	Température absolue (K)
t	Temps de contact (min)
V	Volume de solution (L)
ΔQ	Variation d'énergie libre d'adsorption (KJ.mol ⁻¹)
ΔH	Variation de l'enthalpie (KJ.mol ⁻¹)
ΔS	Variation de l'entropie (KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
λ_{max}	Longueur d'onde maximale (nm)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Composition des déchets de quelques pays en %.....	24
Tableau I.2: Densité moyenne des déchets solides urbains dans les villes africaines, celles d'Asie, d'Amérique, et d'Europe	25
Tableau I.3: Les teneurs en métaux dans les déchets ménagers.	27
Tableau I.4: Matériaux utilisée en tant que bio-adsorbants.....	31
Tableau I.5: Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	35
Tableau II.1: Récapitulatif de la composition élémentaire de biomasse étudiée	48
Tableau II.2: Taux de cendres et perte au feu de la biomasse.....	52
Tableau II.3: Les valeurs du pH et Conductivité à la température $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	53
Tableau II.4: Les valeurs du pH initial et final de la biomasse brute.....	54
Tableau II.5: Les valeurs du pH initial et final de la biomasse traitée	54
Tableau II.6: Récapitulatif des résultats de la surface spécifique	61
Tableau III.1: Constantes de la cinétique de l'adsorption du J-P sur la biomasse brute et traitée	75
Tableau III.2: Paramètres de modèle Langmuir de l'adsorption de J-P par deux adsorbants	79
Tableau III.3: Paramètres de modèle Freundlich de l'adsorption de J-P par les deux adsorbants.....	81
Tableau III.4: Paramètres de modèle LF de l'adsorption de J-P par la biomasse brute.....	83
Tableau III.5: Les quantités adsorbées à l'équilibre	83
Tableau III.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de J-P par la biomasse brute.....	86
Tableau III.7: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de J-P par la biomasse traitée.....	87

Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques du 2,4,6-trichlorophénol.....	89
Tableau IV.2: Constantes de cinétique de l'adsorption du 2,4,6-TCP	98
Tableau IV.3: Paramètres de modèle Langmuir de l'adsorption du 2,4,6-TCP	101
Tableau IV.4: Paramètres de modèle Freundlich de l'adsorption du 2,4,6-TCP.....	102
Tableau IV.5: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse brute	104
Tableau IV.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée	105

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Squelette anthraquinonique.....	9
Figure I.2: Squelette azoïque	10
Figure I.3: Squelette indigoïde.....	10
Figure I.4: Squelette de nitrosés.....	11
Figure I.5: Squelette de Rouge Congo.....	11
Figure I.6: Squelette de bleu Capri.	12
Figure I.7: Structures chimiques des principales familles des pesticides	18
Figure I.8: Eugène Poubelle	21
Figure I.9: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	34
Figure I.10: Classement des isothermes d'après Gilles et Coll	39
Figure II.1: Broyeur de laboratoire	49
Figure II.2: L'adsorbant obtenu à partir des déchets ménagers.....	50
Figure II.3: Méthode de traitement imposée à la biomasse (déchets ménagers)	51
Figure II.4: Représentation du pH_{PCZ} de la biomasse brute.....	54
Figure II.5: Représentation du pH_{PCZ} de la biomasse traitée.	55
Figure II.6 : Spectrophotomètre UV visible, Specord 210 plus (Analytik Jena).....	58
Figure II.7 : Courbe de détermination de la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène.	58
Figure II.8 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$	59
Figure II.9 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse brute	59
Figure II.10 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse traitée.....	60
Figure II.11 : Modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse brute.....	60
Figure II.12 : Modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse traitée	61
Figure II.13 : Spectre IRTF de la biomasse brute.....	62
Figure II.14: Spectre IRTF de la biomasse traitée.	63
Figure II.15: Micrographes MEB de la biomasse brute, agrandissement $\times 3000$ et $\times 1500$	65
Figure II.16: Micrographes MEB de la biomasse traitée, agrandissement $\times 950$ et $\times 1100$	65
Figure III.1: Structure du Jaune de procion MX-3R	66
Figure III.2: Courbe de détermination de λ_{max} de Jaune de Procion	67

Figure III.3: Courbe d'étalonnage de Jaune de Procion MX-3R à $\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$	68
Figure III.4: Influence du pH sur l'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse brute.....	69
Figure III.5: Influence du pH sur l'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse traitée.....	70
Figure III.6: Etude de la cinétique d'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse brute.....	71
Figure III.7: Etude de la cinétique d'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse traitée.....	71
Figure III.8: Cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre de Jaune de Procion sur la biomasse brute.....	73
Figure III.9: Cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre de Jaune de Procion sur la biomasse traitée.....	74
Figure III.10: Modèle de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du Jaune de Procion par la biomasse brute.....	76
Figure III.11 : Modèle de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du Jaune de Procion par la biomasse traitée.....	76
Figure III.12 : Isotherme d'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse brute.....	77
Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse traitée.....	78
Figure III.14: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse brute.....	79
Figure III.15: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse traitée.....	80
Figure III.16 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse brute.....	81
Figure III.17 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse traitée.....	81
Figure III.18: Isotherme de Langmuir-Freundlich pour l'adsorption du Jaune de Procion sur la biomasse brute suivant la méthode NLREG.....	83
Figure III.19: Effet de la température sur l'adsorption de Jaune de Procion sur la biomasse brute.....	85
Figure III.20: Effet de la température sur l'adsorption de Jaune de Procion sur la biomasse traité.....	85
Figure III.21: Linéarisation de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de J-P par la biomasse brute.....	86
Figure III.22 : Linéarisation de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de J-P par biomasse traitée.....	87
Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du 2,4,6 TCP à $\lambda_{\max} = 310 \text{ nm}$	90

Figure IV.2: Influence du pH sur l'adsorption du 2,4,6 TCP sur la biomasse brute	91
Figure IV.3: Influence du pH sur l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée	92
Figure IV.4: Cinétique d'adsorption du 2,4,6 TCP sur la biomasse brute.	93
Figure IV.5: Cinétique d'adsorption du 2,4,6 TCP sur la biomasse traitée.....	94
Figure IV.6: Cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre de 2,4,6-TCP sur la biomasse brute	94
Figure IV.7: Cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre de 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée	95
Figure IV.8: Cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre de 2,4,6-TCP sur l'adsorbant brute.....	95
Figure IV.9: Cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre de 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée	96
Figure IV.10 : Diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du 2,4,6-TCP par la biomasse brute.....	97
Figure IV.11 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du 2,4,6-TCP par la biomasse traitée	97
Figure IV.12: Isotherme d'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse brute.....	99
Figure IV.13: Isotherme d'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée.....	99
Figure IV.14: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse brute	100
Figure IV.15: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée	100
Figure IV.16: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse brute.	101
Figure IV.17: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée.	102
Figure IV.18: Linéarisation de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de 2,4,6-TCP par la biomasse brute	104
Figure IV.19: Linéarisation de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de 2,4,6-TCP par la biomasse traitée	105
Figure IV.20: Effet de la température sur l'adsorption du 2,4,6-TCP par la biomasse brute.....	106
Figure IV.21: Effet de la température sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par biomasse traitée	106

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1) NOTIONS SUR LA POLLUTION	4
I.1.1) Définition	4
I.1.2) Les sources de la pollution des eaux	4
I.1.2.a) Source urbaine	4
I.1.2.b) Source industrielle	4
I.1.2.c) Source agricole	5
I.1.2.d) Source microbiologique	5
I.1.2.e) Pollution par colorants	5
I.1.2.f) Pollution par les pesticides	6
I.2) GENERALITES SUR LES COLORANTS	7
I.2.1) Introduction	7
I.2.2) Définition	7
I.2.3) Nature des colorants	7
I.2.3.1) Colorants naturels	8
I.2.3.1.a) Les colorants à mordant	8
I.2.3.1.b) Les colorants de cuve	8
I.2.3.2) Colorants synthétiques.....	8
I.2.4) Classification des colorants	9
I.2.4.1) Classification chimique	9
I.2.4.1.a) Colorants anthraquinoniques	9
I.2.4.1.b) Colorants azoïques	9
I.2.4.1.c) Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane	10
I.2.4.1.d) Colorants indigoïdes	10
I.2.4.1.e) Colorants nitrés et nitrosés.....	11
I.2.4.2) Classification tinctoriale	11
I.2.4.2.a) Colorants acides ou anioniques.....	11

I.2.4.2.b) Colorants basiques ou cationiques.....	12
I.2.4.2.c) Colorants réactifs	12
I.2.5) Dangers des colorants	12
I.2.6) Méthode de traitement des rejets liquides	13
I.2.6.a) Physique.....	13
I.2.6.b) Chimique	13
I.2.6.c) Biologique.....	13
I.3) GENERALITES SUR LES PESTICIDES	14
I.3.1) Introduction	14
I.3.2) Définition d'un pesticide	14
I.3.3) Rôle des pesticides	15
I.3.4) Classification des pesticides	15
I.3.4.1) Premier système de classification	15
I.3.4.1.a) Les herbicides	16
I.3.4.1.b) Le devenir des herbicides dans le milieu.....	16
I.3.4.1.c) Les fongicides	17
I.3.4.1.d) Les insecticides	17
I.3.4.2) Deuxième système de classification	17
I.3.5) Toxicité des pesticides.....	18
I.3.6) Transport	19
I.4) NOTIONS SUR LES DECHETS	20
I.4.1) Généralités sur les déchets.....	20
I.4.2) Historique	20
I.4.3) Définition juridique algérienne.....	22
I.4.4) Caractérisations des déchets ménagers solides.....	22
I.4.4.1) Caractérisation chimique	25
I.4.4.1.a) Densité	25
I.4.4.1.b) Les métaux lourds.....	26
I.4.5) Le traitement des déchets avec valorisation	27
I.4.6) Cadre juridique Algérien	28
I.5) PROCESSUS D'ADSORPTION	29
I.5.1) Notion de la biomasse (Bio-adsorbant)	29
I.5.2) Définition de l'adsorption	32

I.5.3) Les adsorbants	32
I.5.3.a) Le charbon actif	32
I.5.3.b) Le gel de silice	33
I.5.3.c) Les zéolithes	33
I.5.4) Différents types d'adsorption	33
I.5.4.1) Adsorption chimique	33
I.5.4.2) Adsorption physique	34
I.5.5) Transport dans les adsorbants et cinétique d'adsorption	35
I.5.6) Quelques Modèles de cinétique d'adsorption.....	36
I.5.6.1) Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	36
I.5.6.2) Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre	37
I.5.6.3) Modèle de diffusion intraparticulaire	37
I.5.7) Isotherme d'adsorption	38
I.5.7.1) Les différentes formes des isothermes d'adsorption	38
I.5.8) Modèles d'isothermes d'adsorption	39
I.5.8.1) Modèle de Langmuir	40
I.5.8.2) Modèle de Freundlich	40
I.5.8.3) Modèle de Langmuir-Freundlich	41
I.5.9) Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption.....	41
I.5.9.1) Coefficient de distribution	41
I.5.10) Conclusion	42

CHAPITRE II : CARACTERISATION DE LA BIOMASSE

II.1) INTRODUCTION.....	44
II.2) ETUDE DE LA COMPOSITION ELEMENTAIRE DE LA BIOMASSE.....	44
II.2.1) Dosage de l'azote total (Méthode de Kjeldahl)	45
II.2.2) Dosage de l'azote minérale	45
II.2.3) Détermination de l'azote organique	45
II.2.4) Dosage du carbone organique (Méthode Anne).....	45
II.2.5) Dosage de l'oxygène (Méthode de Winkler)	46
II.2.6) Dosage de l'hydrogène (Chromatographie en Phase Gazeuse).....	46
II.2.7) Dosage des minéraux	47
II.2.7.1) Technique de minéralisation	47

II.2.7.2) Dosage du Phosphore (Spectrophotométrie d'absorption)	47
II.2.7.3) Dosage du Potassium et du Sodium (Spectrophotométrie de flamme).....	47
II.2.7.4) Dosage du Calcium (Méthode Complexométrique).....	47
II.2.7.5) Dosage du Magnésium (Méthode Spectrophotométrique au jaune titane)	47
II.3) PREPARATION DE L' ADSORBANT BRUT	48
II.3.1) Séchage	48
II.3.2) Broyage	48
II.3.3) Tamisage	49
II.3.4) Lavage	49
II.4) PREPARATION DE L' ADSORBANT TRAITE.....	50
II.5) CARACTERISATION DE L' ADSORBANT	51
II.5.1) Perte au feu	51
II.5.2) Taux des cendres	52
II.5.3) Mesure du pH	52
II.5.4) Conductivité	53
II.5.5) Le pH de Point de Charge Zéro (pH _{PCZ})	53
II.5.6) Détermination de la surface spécifique	55
II.5.6.1) Méthode analytique de SEARS	56
II.5.6.2) Méthode de bleu de méthylène	56
II.5.7) Analyse infrarouge	62
II.5.8) Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	64
II.5.8.a) Principe	64
II.5.8.b) Interprétation des images MEB.....	64

CAHAPITRE III : L' ADSORPTION DU COLORANT MX-3R

III.1) INTRODUCTION	66
III.2) PREPARATION DES SOLUTIONS	66
III.2.1) Etablissement de la courbe d' étalonnage.....	67
III.3) INFLUENCE DU pH SUR L' ADSORPTION.....	68
III.4) ETUDE DE LA CINETIQUE D' ADSORPTION	70
III.4.1) Modèle de la Cinétique de pseudo-premier ordre.....	72
III.4.2) Modèle de la Cinétique de pseudo-second ordre	72
III.4.3) Modèle de la diffusion intra particulaire.....	74

III.5) ISOTHERME D' ADSORPTION	76
III.5.1) Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	77
III.5.1.1) Modèle de Langmuir	78
III.5.1.2) Modèle de Freundlich	80
III.5.1.3) Modèle de Langmuir-Freundlich	82
III.6) ETUDE THERMODYNAMIQUE D' ADSORPTION	84

CHAPITRE IV: L' ADSORPTION DU TRICHLOROPHENOL

IV.1) INTRODUCTION	89
IV.2) PREPARATION DES SOLUTIONS	90
IV.2.1) Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	90
IV.3) INFLUENCE DU pH SUR L' ADSORPTION.....	91
IV.4) ETUDE DE LA CINETIQUE D' ADSORPTION.....	92
IV.4.1) Détermination de temps d'équilibre	93
IV.4.2) Cinétique de pseudo-premier ordre.....	94
IV.4.3) Cinétique de pseudo-second ordre.....	95
IV.4.4) Modèle de la diffusion intra particulaire.....	96
IV.5) ISOTHERME D' ADSORPTION	98
IV.5.1) Modèle de Langmuir.....	100
IV.5.2) Modèle de Freundlich	101
IV.6) ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L' ADSORPTION	103
CONCLUSION GENERALE	108
ANNEXE	110
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	126

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, à côté des études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution, il y a le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution.

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

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

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine, etc.) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, de l'homme et des animaux.

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les détergents et les colorants concentrés en quantité importante dans les rejets des industries de textile, ou de nature métallique, tels que le cuivre, le zinc, le cobalt et le fer, présents à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants, ou enfin, d'autres éléments tels que le mercure, le plomb ou le chrome qui ne peuvent entraîner que des effets néfastes [2].

Les colorants sont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays émergents ayant une forte activité textile comme le Maroc, la Tunisie et l'Algérie. Des milliers

de tonnes de colorants sont produites annuellement dans le monde. Les colorants textiles sont souvent peu biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

A côté de colorants, les pesticides sont dispersés dans l'environnement et principalement dans les eaux naturelles, suite à leur utilisation agricole. Ces composés sont généralement persistants en milieu naturel et toxiques pour les êtres vivants qui les ingèrent. Ils peuvent provoquer des cancers ou des malformations chez les nouveaux nés [3]. Ils sont donc peu biodégradables et actifs à très faible dose. Leur utilisation et leur taux de rejet dans les eaux sont strictement réglementés [4,5]. Les phénols en particulier, qui ont une toxicité grave, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants carcinogènes dangereux même à faibles concentrations. Ils ont pour source, généralement, les industries chimiques et pétrochimiques et sont à l'origine dans la plupart des cas de la contamination de différents endroits de notre planète.

Pour remédier à cette situation, des techniques d'adsorption ont été utilisées pour l'élimination de ces polluants des rejets, ils ont donné de bons rendements d'élimination des molécules organiques. La biomasse a été largement utilisée à cause de sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques [6].

Les applications principales des biomasses sont entre autres la purification, la décoloration, la désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires etc. Différentes études ont montré la production et la caractérisation des adsorbants provenant d'une vaste sorte des matériaux de différentes origines végétales [7-11]. L'utilisation des biomasses dans le processus d'adsorption est également très sollicitée.

Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique. Il est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets végétaux.

La préparation d'un adsorbant à partir des déchets ménagers d'origine végétale est pourtant très intéressante du point de vue économique, car nous profitons de la transformation simple,

d'une application directe de ces matériaux de départ en plus que l'accent a été mis, ces dernières décennies, sur la réduction de l'effet des déchets sur la nature et l'environnement et sur leur valorisation. La valorisation et la gestion des déchets ménagers doit conduire à éviter le gaspillage des matières premières, de l'énergie et de limiter la pollution. Il est de l'intérêt de chacun, que soient réduits le plus possible le volume, le poids des déchets ménagers ainsi que leur impact sur l'environnement. Pour y parvenir, l'ensemble des acteurs doit s'impliquer dans une démarche de prévention.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets ménagers, particulièrement les écorces et les résidus de certains fruits et légumes, afin d'éliminer certains polluants organiques tels que les colorants réactifs et les pesticides par adsorption. Ce travail consiste donc à étudier l'adsorption du Jaune de Porcion MX-3R choisi comme colorant réactif et le 2,4,6 Trichlorophénol comme un pesticide et en même temps comme des molécules organiques polluantes sur un adsorbant issu des déchets ménagers d'origine végétale.

La première partie de ce manuscrit présente une revue bibliographique sur les différentes et principales sources de la pollution, leurs origines et les effets des polluants sur l'environnement en procédant à la sensibilisation au risque lié aux certains effluents. Cette revue comporte aussi un détail sur quelques polluants tels que les colorants et les pesticides, ainsi que sur les méthodes de traitement. Une présentation inclut une étude bibliographique sur les différentes techniques de caractérisation, en particulier la détermination de la surface spécifique, la caractérisation physicochimique l'analyse par IRTF, et le pH_{PCZ} qui décrit le comportement de surface de l'adsorbant.

La partie expérimentale, est divisée en trois sections : la première section examine la préparation d'un adsorbant à partir des déchets ménagers à l'état brut et traité par l'activation chimique (l'acide phosphorique), et la caractérisation du matériau obtenu. La deuxième section est consacrée à l'application de matériau préparé à la récupération de substances organiques (colorant MX-3R et le pesticide 2,4,6 Trichlorophénol). La troisième section est destinée à l'étude de l'influence de quelques paramètres (pH, Concentration initiale de l'adsorbant, température) et à l'étude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption des polluants étudiés.

CHAPITRE I

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 NOTIONS SUR LA POLLUTION

I.1.1 Définition

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

I.1.2 Les sources de la pollution des eaux

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

a. Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les $\frac{3}{4}$ des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les eaux de toilette et de nettoyage (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [12].

b. Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [13]. Les effluents industriels peuvent générer des pollutions organiques issus

des industries agro-alimentaires, papeteries, usines de textiles, ou minérales provenant des industries métallurgiques.

c. Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épanchés dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité des cours d'eau [14]. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

d. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [15].

e. Pollution par colorants

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, papier, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.

L'industrie du textile est grande consommatrice d'eau pour les phases de teinture des tissus. Les eaux de rinçage sont chargées en colorants. Ces effluents de colorant sont fortement stables et récalcitrant à la biodégradation [16]. Un certain nombre de colorants est reconnu dangereux pour la santé publique tel que le Rouge de Nylosane et le Jaune de Supranol. L'élimination de la couleur est un problème crucial pour l'environnement. Ces colorants sont difficiles à dégrader à cause de leurs structures complexes et de leurs propriétés xénobiotiques. La présence de colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse.

f. Pollution par les pesticides

Nul doute de l'intérêt dont revêt l'utilisation des pesticides dans les domaines agricoles et sanitaires. Avec les six milliards et quelques centaines de millions d'habitants actuellement dans le monde, le recours à une agriculture véritablement "clean" pour les nourrir tous serait une utopie. L'utilisation des pesticides est donc un mal nécessaire dont on ne peut s'en débarrasser. L'enjeu capital serait en conséquence, de les utiliser avec un impact sur l'environnement ramené au strict minimum.

L'utilisation des pesticides à travers le monde a connu une nette évolution, sans pour autant tenir compte, comme il se doit, de leurs impacts sur la santé et sur l'environnement. Certains de ces produits se caractérisent par leurs spectres de toxicité très étendus, leur bioaccumulation et leur persistance dans les différents milieux naturels et les chaînes alimentaires.

En effet, plusieurs études ont montré l'existence des pesticides sous leur forme initiale ou sous forme de résidus dans différents compartiments de l'environnement (eaux de surface, eaux souterraines, sols, etc) ainsi que dans les produits agricoles. Il va de pair que la contamination de l'environnement par les pesticides expose tout un chacun à des niveaux variables de ces produits qui peuvent avoir des impacts négatifs sur la santé et le bien-être des populations [17-19]. Depuis les années 40, les premiers pesticides sont apparus sur le marché, avec des résultats très positifs quant à l'augmentation des rendements agricoles permettant le contrôle efficace des microorganismes nuisibles pour les cultures. Vingt ans plus tard, les premières accusations d'atteinte à la santé et à l'environnement se firent entendre. A ce propos, le rapport des Nations Unies publié en 2004 par l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation (FAO), le Programme des Nations Unies pour le Développement (PNUD) et par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) signale que le nombre d'intoxication par les pesticides est estimé de 1 à 5 millions de cas chaque année. Par ailleurs, on compte environ 220.000 décès dus aux pesticides par an dans le monde [20]. Si les pays en développement n'utilisent que 25% des pesticides produits dans le monde, 99% des intoxications dues à ces produits phytosanitaires se sont produites dans ces pays et particulièrement en zone rurale, le plus souvent dues à la mauvaise manipulation des produits (dosage, stockage).

I.2 GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.2.1 Introduction

L'eau disponible pour les humains, et aussi pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible [21]. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants. Ainsi l'eau propre se raréfie dans de nombreuses régions du monde telles que l'Afrique du nord, l'Inde, les pays du Golf. L'industrie du textile est reconnue polluante puisque ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques dont 15% sont constitués de colorants azotés sont une des principales sources de pollution dans l'eau. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. L'un des phénomènes les plus alarmants est la croissante accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave par le manque ou l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau et, par conséquent de l'eau potable qui d'ailleurs fait défaut dans de nombreux pays [21].

I.2.2 Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps. Il est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes sont synthétiques issues des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [22].

I.2.3 Nature des colorants

Colorants, composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines

conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Il existe deux types de colorants :

I.2.3.1 Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve, seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau

a. Les colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

b. Les colorants de cuve

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

I.2.3.2 Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.

I.2.4 Classification des colorants

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.2.4.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore. Il est à signaler que le colorant anthraquinoniques faisant objet de cette étude.

a. Colorants anthraquinoniques

Sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène (Figure I.1) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [23].

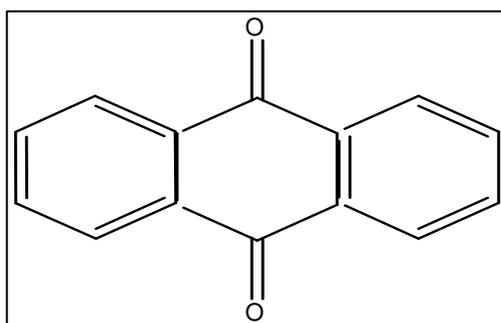


Figure I.1 : Squelette anthraquinonique.

b. Colorants azoïques

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, ils sont des composés organiques contenant un groupe azoté (Figure I.2) qui s'avère être stable comme colorants de textile [24]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [25].

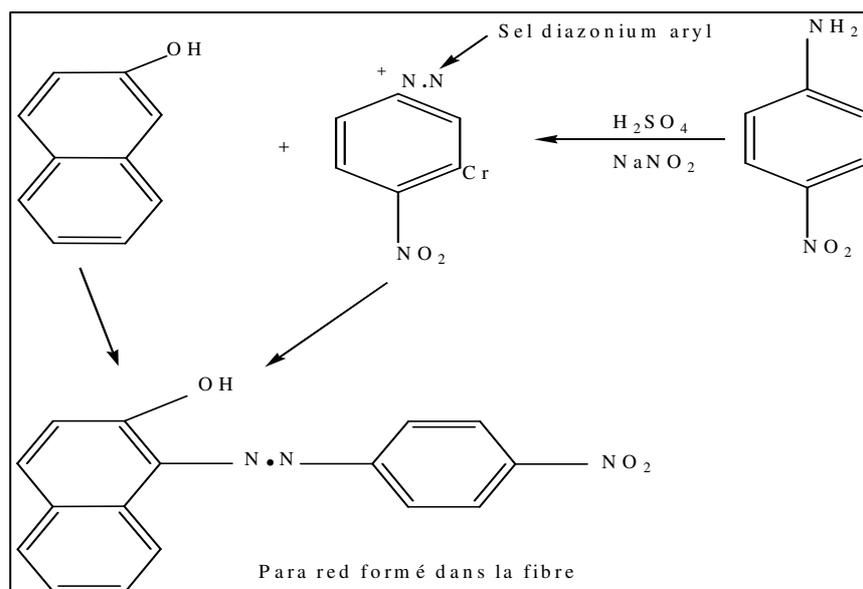


Figure I.2 : Squelette azoïque

c. Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [26, 27].

d. Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Figure I.3) [28].

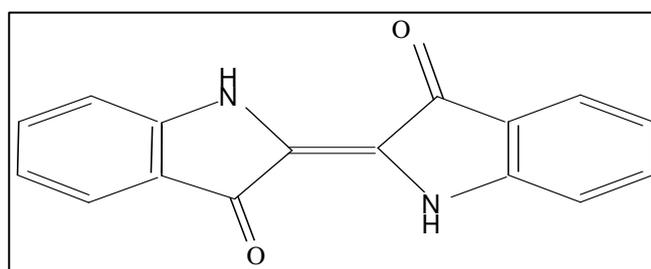


Figure I.3 : Squelette indigoïde

e. Colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (Figure I.4), caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [28, 29].

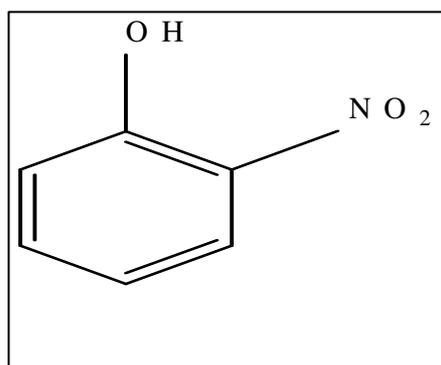


Figure I.4 : Squelette de nitrosés

I.2.4.2 Classification tinctoriale

a. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates (Figure I.5), ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [22].

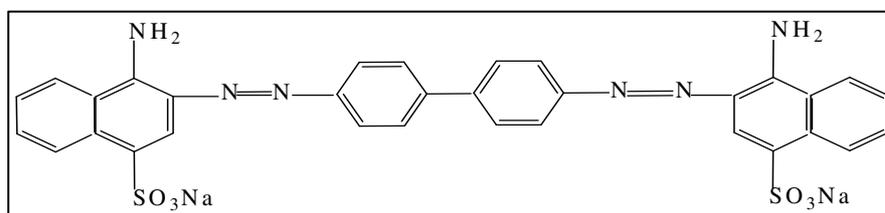


Figure I.5 : Squelette de Rouge Congo

b. Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane (Figure I.6). Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [24].

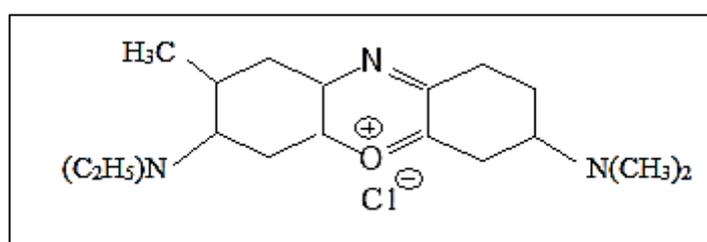


Figure I.6 : Squelette de bleu Capri

c. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [22, 29,30].

I.2.5 Dangers des colorants

Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

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. Estime que la dégradation de 7 à 8 mg de

matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [31].

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 [32] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil 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.

I.2.6 Méthode de traitement des rejets liquides

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et al. ainsi que Buckley et al. [33, 34]. Elles se divisent en trois types :

a. Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation),
- Adsorption,
- Osmose inverse et filtration,
- Incinération

b. Chimique

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

c. Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

I.3 GENERALITES SUR LES PESTICIDES

I.3.1 Introduction

L'utilisation des pesticides remonte à des temps anciens puisque déjà dans l'Antiquité, Pline l'Ancien (77 après J-C) décrit le combat contre des organismes présents sur les vignes à l'aide d'oxyde d'arsenic sous forme d'As₂O₃. Durant le 19^{ème} siècle, l'utilisation de composés organiques et de composés soufrés, comme les polysulfures de calcium sont cités. Avant même 1900, des pesticides organiques étaient synthétisés et certains sont même encore utilisés aujourd'hui comme le 4,6-dinitro-o-crésol (1882) [18]. A l'heure actuelle, la France est le 3^{ème} consommateur mondial de pesticides (à plus de 90% pour l'agriculture) et le 1^{er} utilisateur en Europe en volume total (34% des consommations de l'Europe). Trois pays, la France, l'Italie et l'Espagne, représentent à eux seuls près des deux tiers des utilisations.

Les pesticides contiennent des ingrédients « actifs », qui s'attaquent aux organismes visés, et des adjuvants, c'est-à-dire des additifs chimiques qui agiront en qualité de solvants, diluants ou émulsifiants. Les bilans sur la contamination des eaux par les pesticides ont montré leur présence excessive dans les eaux, principalement les eaux de surface. Ces quantités trop élevées sont susceptibles de perturber le milieu aquatique ou de dépasser les seuils admissibles pour la production d'eau potable [35,36].

C'est pourquoi, actuellement, de nombreux travaux de recherche portent sur l'étude du devenir des pesticides dans les eaux et les sols [37,38], ou sur les moyens de diminuer ces contaminations, ainsi que sur la biodégradation de ces composés [39,40]. Pour garantir une sécurité alimentaire dans de nombreux pays, les pesticides jouent un rôle fondamental dans la protection des cultures.

Les normes françaises en vigueur, concernant le taux des pesticides dans les eaux, sont conformes à la directive européenne (n° 98/83/CE) et limitent la concentration maximale pour chaque substance à 0,1 µg.L⁻² (1 millième de milligramme par litre) et la concentration totale en pesticides à 0,5 µg par litre. Ces normes très strictes ont pour but de protéger l'environnement et les ressources en eau en incitant à la généralisation de pratiques agricoles raisonnées.

I.3.2 Définition d'un pesticide

L'étymologie du mot pesticide s'est construite à partir du suffixe «-cide» qui signifie «tuer» et de la racine anglaise pest (animal, insecte ou plante nuisible) provenant du latin

Pestis (peste) qui désignait le fléau en général. Donc les pesticides sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux ou les plantes jugés nuisibles aux plantations. Le terme pesticide couvre un champ plus vaste et général que les expressions « produit phytosanitaires » ou « produits phytopharmaceutiques » car il englobe toute substance, naturelle ou de synthèse, capable de contrôler, de repousser ou de détruire des organismes dits nuisibles, ou indésirables ou les médicaments destinés à protéger les animaux domestiques, gibiers et autres [18].

I.3.3 Rôle des pesticides

Les pesticides sont des produits chimiques ou des préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination des organismes jugés indésirables (herbes, animaux, champignons ou bactéries). Ils jouent un rôle majeur dans l'agriculture. La quantité annuelle utilisée des pesticides est estimée de 2,5 millions de tonnes à l'échelle mondiale [41]. La France est aujourd'hui le 3^{ème} consommateur mondial de pesticides après les Etats Unies et le Japon, et la première en Europe avec 76000 tonnes vendues en 2004 ; proportion considérable au regard de sa surface agricole qui s'élève à environ 30 millions d'hectares. 6000 produits contenant des substances chimiques autorisées sont homologués en France, et environ 2500 sont régulièrement utilisés ; les fongicides représentent la moitié du volume des pesticides utilisés, les herbicides un tiers, les insecticides 3% et le reste sont des produits divers.

I.3.4 Classification des pesticides

Les pesticides, aujourd'hui sur le marché, sont caractérisés par une telle variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels et d'activités, ce qui rend leur classification assez complexe [42]. D'une manière générale, les substances actives peuvent être classées soit en fonction de la nature de l'espèce à combattre (1^{er} système de classification), soit en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose (2^{ème} système de classification).

I.3.4.1 Premier système de classification

Le premier système de classification repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles d'activités que sont les herbicides, les fongicides et les insecticides.

a. Les herbicides

Les herbicides sont appelés parfois désherbants, notamment en horticulture. Ce sont des matières actives ou des produits ayant la propriété de tuer les végétaux. Comme tous les autres pesticides, un produit herbicide se compose de deux types de constituants : les matières actives qui lui confèrent son activité herbicide et les formulant qui complètent la formulation. Ces derniers sont soit des charges ou des solvants qui n'ont qu'un rôle de dilution des matières actives, soit des produits qui améliorent la préparation: pour sa qualité, la stabilité (émulsifiant, dispersif, etc.), la présentation (colorant, parfum, répulsif, etc.), la facilité d'emploi (vomitif, etc.), pour son comportement physique lors de la pulvérisation: mouillant, adhésif...ou même pour son activité biochimique (surfactant, phytoprotecteur).

Les herbicides agissent sur différents processus de croissance et de développement des plantes : ils perturbent le fonctionnement de :

- la physiologie de la plante : la photosynthèse ou la perméabilité membranaire ;
- la croissance : la division cellulaire, l'élongation, etc. ;
- la biosynthèse des constituants cellulaires: lipides, pigments caroténoïdes, acides aminés, etc.

L'efficacité d'un herbicide dépend de la dose épanchée: on définit une dose limite d'efficacité qui peut varier en fonction de la plante ciblée et de la période d'application. Le spectre d'efficacité correspond à l'ensemble des espèces maîtrisées par un produit à une dose donnée.

b. Le devenir des herbicides dans le milieu

Après leur application dans le milieu, les herbicides se dégradent plus ou moins rapidement comme tous les autres pesticides :

- ils participent en partie au métabolisme dans la plante cible ;
- une faible partie est exportée par volatilisation dans l'air, par ruissellement par les pluies ou par lessivage dans les couches inférieures du sol (milieu tempéré);
- une partie est adsorbée par les argiles et les matières organiques du sol avant de subir une dégradation biochimique et microbiologique.

La rémanence ou persistance d'action correspond à la durée pendant laquelle un produit herbicide manifeste son activité ; il est toujours nécessaire de s'assurer de l'absence d'arrière-

effet d'un produit sur la culture suivante. L'emploi continu des mêmes produits herbicides conduit inévitablement à des sélections de flore, c'est-à-dire des peuplements souvent mono spécifiques, constitués des espèces sur lesquelles ces matières actives ne sont pas efficaces. On parle parfois d'inversion de flore. Ces nouvelles populations ne peuvent être maîtrisées que si l'on modifie les techniques de désherbage ou du moins si l'on diversifie les produits utilisés en choisissant d'autres familles chimiques qui auront d'autres sites d'action.

c. Les fongicides

Ils permettent quant à eux de combattre de la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons ou encore des bactéries. Ils peuvent agir différemment sur les plantes soit en inhibant le système respiratoire ou la division cellulaire, soit en perturbant la biosynthèse des acides aminés, des protéines ou le métabolisme des glucides.

d. Les insecticides

Ils sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction. Différents types existent: les neurotoxiques, les régulateurs de croissance et ceux agissant sur la respiration cellulaire. Outre, ces trois grandes familles mentionnées ci-dessus, d'autres peuvent être citées en exemple : les acaricides, contre les acariens; les nématicides, contre les vers du groupe des nématodes ; les rodenticides, contre les rongeurs; les taupicides, contre les taupes; les molluscicides, contre les limaces et escargots ou encore les corvicides et corvifuges, respectivement contre les corbeaux et les autres oiseaux ravageurs de culture.

I.3.4.2 Deuxième système de classification

Le deuxième système de classification tient compte de la nature chimique de la substance active qui compose majoritairement les produits phytosanitaires. Compte tenu de la variété des propriétés physico-chimique des pesticides disponibles sur le marché, il existe un très grand nombre de familles chimiques. Les plus anciennes et principaux groupes chimiques sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les triazines et les urées substituées.

Ce deuxième système de classification ne permet pas de définir de manière systématique un composé. Certains pesticides peuvent en effet être composés de plusieurs fonctionnalités chimiques. Ils peuvent alors être classés dans une ou plusieurs familles chimiques.

Les structures chimiques caractéristiques de certaines de ces familles sont présentées en figure I.7.

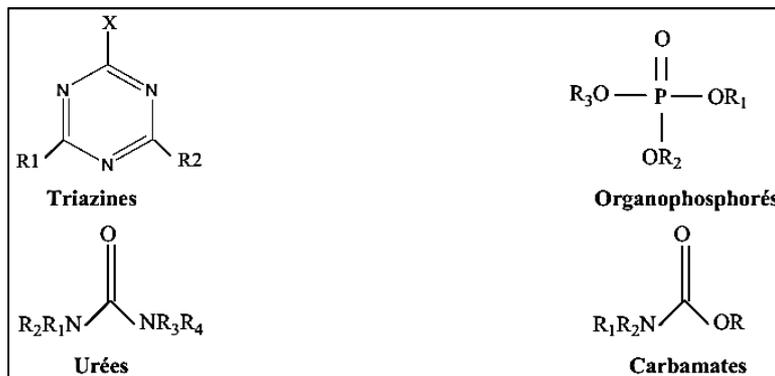


Figure I.7: Structures chimiques des principales familles des pesticides

I.3.5 Toxicité des pesticides

La toxicité des pesticides dépend d'un certain nombre de facteurs, parmi lesquels on cite la nature de la formulation (solide, liquide ou gaz), les moyens d'applications et d'emploi (pulvérisation, dispersion, etc.) et les conditions d'utilisations. Mais le facteur principal qui conditionne la toxicité de ces produits concerne le mode de pénétration: voie digestive, pénétration par voie respiratoire et par voie cutanée [43].

Les risques de nuisance d'un pesticide ou de leurs métabolites dépendent de plusieurs facteurs comme leurs propriétés toxiques à court ou long terme, leur persistance et mobilité dans les systèmes et leur aptitude à former certaines combinaisons toxiques avec les autres substances chimiques. Aussi, on doit tenir compte des autres propriétés, comme la volatilité, la possibilité d'accumulation, la dégradation et la potentialité catalytique des pesticides [44].

Bien que les pesticides soient critique pour l'industrie agricole moderne, certains pesticides couramment utilisés ont été associé à neuro-développement anormal chez les enfants et que les facteurs environnementaux peuvent contribuer fortement à ce risque [45,46]. D'autre part, de nombreux pesticides ou biocides sont des perturbateurs endocriniens (PE) avérés ou fortement suspectés, le fœtus et le jeune enfant sont les plus menacés par ces substances. [47].

I.3.6 Transport

Le transport des produits phytosanitaires est gouverné par quatre facteurs majeurs:

- les propriétés chimiques de produits: solubilité dans l'eau, ionisation, volatilité, persistance dans le milieu, présence ou absence de groupes réactionnels ;
- les propriétés du sol: structures, types et quantités d'argiles, pourcentage de matière organique, pH, taux d'humidité, faune et flore, etc.
- les conditions et le type d'application: surface traitée, moments d'applications ;
- les conditions climatiques et hydrogéologiques : intensité et fréquence de pluie, température du sol, profondeur de la nappe, etc.

Globalement, les pertes des produits phytosanitaires par les processus physiques sont souvent les plus importantes. Parmi eux, il arrive que la volatilisation soit le processus dominant le contrôle de la dispersion de certains produits phytosanitaires dans l'environnement. Le phénomène de volatilisation est gouverné par deux causes majeures : l'évaporation des molécules de produit dans l'air depuis les résidus présents à la surface du sol ou de la plante, et la dispersion de la vapeur résultante dans l'atmosphère [48,49].

I.4 NOTIONS SUR LES DECHETS

I.4.1 Généralités sur les déchets

La plus simple des manières pour définir les déchets est qu'ils sont des matières indésirables dont on veut se débarrasser. Ces matières peuvent être des sous-produits d'un procédé de production, des produits qui n'ont plus de valeur, comme un journal qui a été lu ou un colis qui a été ouvert et vidé de son contenu.

Dans les faits, le terme générique de « déchet » masque une réalité complexe et mal connue. Les déchets produits par une société peuvent se décomposer en sous-ensembles qui ont chacun leurs spécificités et peuvent connaître des évolutions variées. Avant de nous attacher à la description formelle de nos familières ordures ménagères, il convient de dresser brièvement le panorama de ces résidus de notre production et de notre consommation.

I.4.2 Historique

A la préhistoire, les hommes abandonnent leurs déchets sur le sol des grottes et de leurs espaces de vie. Ils gagnent de nouveaux espaces pour trouver de la nourriture mais aussi pour fuir ces espaces souillés. Des siècles plus tard, ils deviennent sédentaires et confient à la nature le soin de digérer leurs déchets. Ce qui ne peut être utilisé pour nourrir les animaux est enfoui, brûlé ou sert à faire de l'engrais. Puis, l'urbanisation et le développement des agglomérations transforment ce mode de fonctionnement. Les détritiques occupent une place prépondérante au sein des villes et, bien qu'encore naturels (excréments humains, eaux croupies, ordures ménagères, crottins des animaux...), ils s'entassent dans les rues, les terrains vagues et dans les cours d'eau.

Les contemporains de Jean Jacques Rousseau prennent conscience de la "beauté de la nature". Très vite les déchets gênent cette vision esthétique et deviennent synonymes de laideur et d'insalubrité. La ville, à l'origine du problème des ordures, les transfère dans des espaces plus lointains, hors de son territoire, sans se soucier des conséquences sur ces espaces. Il s'agit de la première forme d'élimination des déchets. La nature se charge encore, seule, de faire disparaître ces immondices au fil du temps.

Dans le dernier tiers du 18^{ème} siècle, le courant hygiéniste naissant apporte une nouvelle sensibilité par rapport à la santé et à la mort. Désormais, le corps saint et propre ainsi que l'espace aéré et nettoyé font partie des codes de bonne conduite. Contraints d'enlever les boues et immondices des chaussées, les riverains les évacuent au moyen de tombereaux traînés par des bœufs et des ânes qui font la navette entre la ville et la proche campagne.

Plus tard, l'arrivée des travaux de Pasteur, démontrant l'existence des microbes, déclenche une démarche d'"hygiénisation". Les villes se dotent peu à peu de réseaux d'eau potable et de tout-à-l'égout. C'est dans ce contexte, qu'en 1884, le préfet Eugène Poubelle (Figure I.8) oblige les Parisiens à utiliser un récipient spécial pour déposer leurs ordures devant leur porte, afin qu'elles ne soient plus éparpillées dans la rue avant d'être ramassées par les services municipaux.



Figure I.8: Eugène Poubelle

Puis, peu à peu, la collecte se développe pour se généraliser dans les grandes localités. Le ramassage des ordures en porte-à-porte se généralise et se modernise, complété par des essais d'évacuation dans les immeubles collectifs par des techniques diverses mais souvent rapidement abandonnées. En 1920 apparaissent les vide-ordures et les sacs poubelles. La méthode de la décharge contrôlée, fondée sur un entassement rationnel des déchets, est introduite en France dans les années 1930. En 1935, se développent les bennes étanches avec toit, puis les bennes mécaniques à compression qui permettent de charger davantage d'ordures, remplaçant les tombereaux.

Aujourd'hui la collecte automatique se fait avec des bacs à roulettes munis de couvercles que les éboueurs fixent à l'arrière des bennes à ordures. Les poubelles sont levées et basculées mécaniquement. Le poste "déchets" est le deuxième poste de dépenses au niveau de l'environnement pour une collectivité, après la gestion de l'assainissement et de l'eau. Mais un siècle après le préfet Eugène Poubelle, nous entrons dans une nouvelle ère, celle de la collecte sélective. Les mots tri, recyclage, valorisation annoncent une nouvelle étape dans la gestion des déchets ménagers, notamment appuyée par des lois cadres dans ce domaine.

Les ordures ménagères ne sont plus uniquement un fléau moderne, elles deviennent une source de matière première et d'énergie. Les déchets sont également un thème médiatique. L'émergence d'un questionnement à leur sujet provient de préoccupations aussi bien économiques qu'environnementales.

I.4.3 Définition juridique Algérienne

La notion de déchets peut être définie de différentes manières selon le domaine et l'intérêt d'étude et parfois l'origine et l'état du déchet.

La loi n° 01-19 du 11/11/2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets, dans son troisième article définit les déchets comme « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer ».

I.4.4 Caractérisations des déchets ménagers solides

Les déchets ménagers solides sont un mélange hétérogène de matériaux dont les propriétés physiques et chimiques sont très différentes. La connaissance de ces propriétés aide à apprécier les possibilités de valorisation les plus adéquates.

La caractérisation permet d'estimer la quantité des matériaux produits, d'identifier leur source de génération, de faciliter le design des équipements des procédés de traitement, de définir les propriétés physiques, chimiques et thermiques des déchets et de veiller à la conformité avec les lois et les règlements locaux. Donc l'étude de la caractérisation des déchets est un pas essentiel pour une bonne gestion.

Brunner et Ernst.,1986 [50], suggèrent une caractérisation suivant des paramètres divisés en trois groupes:

- Matériaux (papier, verre, métaux, etc.),
- Paramètres physiques, chimiques ou biologiques (masse volumique, teneur en eau, biodégradabilité, etc.),
- Composition élémentaire (carbone, mercure, etc.).

Les caractérisations les plus utilisées sont la caractérisation physique et la caractérisation chimique. Quelques auteurs ajoutent la caractérisation microbiologique (composition en pathogène) [51,52].

La méconnaissance des propriétés des déchets et le flux de production peut provoquer l'échec de tous projets de valorisation. Dans la littérature, ce sujet a été largement traité par plusieurs auteurs. Citons l'exemple de Hafid et al.,2004 [53] qui rappelle qu'entre 1960 et 1980 cinq unités de traitement des déchets urbains au Maroc ont été fermées à cause de l'inadaptation de cette technologie aux conditions spécifiques du pays. Achankeng (2003) [54] confirme, à ce

propos, que l'incinération en Afrique n'est pas une option durable de gestion des déchets ménagers solide en s'appuyant sur l'échec de cette technologie en Tanzanie et au Nigeria. Plusieurs rapports de la Banque mondiale attribuent l'échec de l'application de certaines technologies du Nord (incinération et compostage) dans les Pays en Développement (PED), à la surestimation du pouvoir calorifique inférieur (PCI) des déchets dans ces pays, qui sont riche en matières organiques (ou putrescible), donc un taux d'humidité élevé et l'absence de demande du marché local en amendement agricole (compost) comme c'est le cas de la ville de Mostaganem [55].

Le tableau I.1 illustre la grande variabilité dans la composition qualitative des déchets de différents pays d'un même continent.

Tableau I.1 : Composition des déchets de quelques pays en %.

	Pays	Référence	Matière organique	Plastique	Papier-Carton	Verre	Métaux	Divers
Afrique	Algérie	[56]	62,0	12,0	9,0	1,0	2,0	14,0
	Maroc	[57]	65,0	10,0	8,0	2,0	1,0	14,0
	Tunisie	[58]	68,0	11,0	9,0	2,0	6,0	4,0
	Mauritanie	[59]	4,8	20,0	7,3	4,0	4,2	59,7
	Égypte	[58]	60,0	12,0	10,0	3,0	2,0	3,0
Europe	France	[60]	32,2	11,2	21,5	13,0	3,0	19,4
	Danemark	[61]	29,0	0,8	27,0	5,0	6,0	32,0
	Pays bas	[61]	35,0	19,5	26,0	4,0	4,0	12,0
	Grèce	[62]	45,0	11,0	22,0	4,0	4,5	13,5
	Italie	[61]	29,0	5,0	28,0	13,0	2,0	23
	Germany	[61]	14,0	22,0	34,0	12,0	5,0	39
	Suisse	[61]	29,0	15,0	20,0	4,0	3,0	29,0
Asie	Jordanie	[58]	56,0	13,0	16,0	7,0	5,0	3,0
	Japon	[63]	30,0	8 -10	40-42	7-13	4-7,5	/
	China	[64]	59,2	15,7	10,1	3,4	1,1	10,5
	Inde	[65]	38,6	6,0	5,6	1,0	0,2	48,6
Amérique	USA	[61]	25	12	34	5	8	16
	Mexique	[61]	51	6	15	6	3	18
Australie	Australie	[61]	47	4	23	5	7	13

I.4.4.1 Caractérisation chimique

La caractérisation chimique a pour objet d'évaluer le potentiel polluant de ces déchets et de vérifier l'existence d'un effet néfaste sur la santé humaine et sur l'environnement, ceci d'une part, et d'autre part, la caractérisation chimique aide les décideurs à choisir le mode de valorisation le plus approprié.

a. Densité

La densité met en évidence la relation qui existe entre la masse des déchets ménagers et le volume qu'elle occupe. Sa connaissance est essentielle pour le choix et le dimensionnement du matériel de la collecte, les centres de tri et les entreprises de valorisations. Les ordures ménagères sont de nature compressible, leur densité varie au cours des différentes manipulations auxquelles elles sont soumises. Elle est comprise entre 200 et 400 kg/m³ du fait de la proportion importante de matières fermentescibles et d'humidité dans les déchets, constituants plus lourds. La densité est en moyenne plus élevée dans les pays en développement que dans les pays industrialisés [52,66]. Le tableau I.2 résume les valeurs des densités des différents pays d'Afrique, d'Asie et d'Europe

Tableau I.2 : Densité moyenne des déchets solides urbains dans les villes africaines, celles d'Asie, d'Amérique, et d'Europe [67].

Continent	Pays	Densité (kg/m ³)
Afrique du Nord	Algérie	300 – 500
	Lybie	200
	Tunisie	200 – 500
	Maroc	400 – 600
	Mauritanie	410
	Tanzanie	390
Asie du Sud- Est	Indonésie	250 – 300
	Thaïlande	250
Asie du Nord - Est	Taiwan	300
Amérique du centre	Mexique	300
	République Dominicaine	300
Amérique du sud	Brésil	170
Europe du sud	Turquie	330

On remarque que la densité des déchets ménagers varie en fonction des pays, elle est plus élevée dans les pays en développement (entre 200 et 600 kg/m³) que dans les pays industrialisés (de l'ordre de 200 kg/m³) à cause de la forte proportion de la matière organique fermentescibles et de l'humidité élevée. Elle est élevée dans les pays africains pour les mêmes raisons sauf en Mauritanie, car la valeur élevée de la densité est due à l'apport de la fraction des fines ; elle atteint la valeur de 390 kg/m³ en Tanzanie car la teneur en matière organique de ses déchets est égale à 78% [68].

b. Les métaux lourds

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique. L'évaluation des quantités des métaux dans les déchets est nécessaire et permet d'évaluer leur potentiel polluant et, par conséquent, d'entreprendre les mesures appropriées pour atténuer leur impact sur la santé des populations et sur l'environnement.

La présence des métaux dans les déchets est due en grande partie à leur utilisation dans l'industrie pour la fabrication de certains produits (piles, aérosols, ustensiles de cuisine, peintures, encre, composants électroniques, etc.) ou comme emballage (boîtes de conserve, briques de lait et de jus, papier, carton, plastiques, etc.). Les métaux qu'on peut trouver dans les ordures ménagères varient en fonction des catégories qui composent le déchet et en fonction du métal considéré. Leur toxicité varie considérablement d'un métal à l'autre.

Aucune précaution n'est envisagée dans la quasi-totalité des PED, ce qui expose les populations au risque de contaminations massives. La réduction du plastique réduira le Cd qui est sa principale source dans les ordures ménagères, le tri du verre induirait une baisse significative de As, Cr, Mn et du Pb. L'enjeu sanitaire et environnemental de ces éléments toxiques est particulièrement important quand on tient compte de leur période de demi-vie qui peut aller de quelques jours à quelques milliers d'années [69]. Le tableau I.3 présente les teneurs en métaux dans les déchets de certains PED.

Tableau I.3 : Les teneurs en métaux dans les déchets ménagers.

Teneurs en métaux lourds (mg/kg) / MS	Algérie (Mostaganem)	Mauritanie (Nouakchott)	Tunisie (Tunis)	Burkina Faso (Ouagadougou)
Cd	0,06	14	1,3-4,5	-
Cr	-	228	29-90	-
Cu	-	54	75-181	130-170
Hg	0,02	-	-	-
Ni	-	64	34-85	209-303
Pb	0,07	183	155-175	292-733
Zn	-	53	553-677	134-397
Références	[55]	[59]	[70]	[71]

I.4.5 Le traitement des déchets avec valorisation

La nouvelle politique de gestion des déchets ménagers, initiée par les pouvoirs publics dans le respect du cadre réglementaire, oblige les collectivités locales à privilégier la valorisation des déchets. Cette valorisation peut prendre plusieurs formes : matière, organique et énergétique.

La valorisation matière, appelée communément recyclage, consiste à réintroduire de façon directe un déchet dans un cycle de production dont il est issu en remplacement total ou partiel d'une matière première vierge. Les déchets ménagers recyclables sont donc récupérés, triés matériau par matériau, puis renvoyés vers leurs filières de production d'origine ou destinés à des applications générant des produits spécifiques. On peut également parler de valorisation matière pour les matériaux récupérés à l'issue de l'incinération des déchets : les mâchefers, les ferrailles et l'aluminium.

La valorisation organique peut prendre deux formes : le compostage ou la méthanisation.

Le compostage consiste en une fermentation aérée contrôlée qui aboutit à la production d'un composé organique, le compost. Ce dernier peut ensuite être valorisé dans l'agriculture, notamment pour régénérer les sols.

La méthanisation est par contre un procédé de fermentation sans insufflation d'air qui aboutit à un dégagement de biogaz pouvant être récupéré. La mise en œuvre de ces traitements biologiques (compostage ou méthanisation) des déchets ménagers et assimilés relève de la compétence des collectivités locales. La valorisation énergétique peut prendre la forme d'une incinération avec récupération d'énergie ou d'une thermolyse.

Dans le premier cas, un traitement thermique permet de brûler les déchets ménagers dans des fours aménagés à cet effet. L'énergie dégagée dans cette opération est ensuite récupérée. On produit ainsi de la vapeur pour alimenter des systèmes de chauffage ou de l'électricité grâce à des turboalternateurs. La valorisation mixte en chaleur et électricité s'appelle la cogénération.

La thermolyse, ou pyrolyse, est un nouveau procédé basé sur une réaction thermique due à l'absence d'oxygène. La réaction de thermolyse en tant que telle, pratiquée généralement entre 400° et 600°C, se traduit par une décomposition des matières organiques qui sont transformées en combustibles solides (charbons pouvant faire ensuite l'objet de combustion), gazeux et éventuellement liquides (hydrocarbures).

I.4.6 Cadre juridique Algérien

La politique algérienne en matière de déchets est très sévère. Un ensemble d'instructions et de réglementations sont apparus nécessaires pour organiser le service public des déchets, notamment la loi 01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets. Avant la promulgation de ces divers règlements, la gestion des déchets était régie par le seul texte existant, le décret n° 84-378 du 15 décembre 1984 fixant les conditions de nettoyage, d'enlèvement et du traitement des déchets solides urbains. Ce décret définissait la notion de déchets solides urbains, les modalités et la fréquence de la collecte et d'évacuation des déchets selon la taille des communes par rapport à leur population. Le même décret fixait les normes du choix d'aménagement et d'exploitation des sites de dépôts. Le traitement de ces déchets est effectué au moyen des procédés suivants :

- La décharge surveillée,
- La décharge contrôlée,
- La décharge compostée,
- La décharge broyée,
- Le compostage,
- L'incinération.

I.5 PROCESSUS D'ADSORPTION

I.5.1 Notion de la biomasse (Bio-adsorbant)

La biomasse représente l'ensemble de la matière organique, qu'elle soit d'origine végétale ou animale. Elle peut être issue de forêts, milieux marins et aquatiques, parcs et jardins, industries générant des coproduits, des déchets organiques, déchets ménagers ou des effluents d'élevage. Cette matière organique est la matière qui compose les êtres vivants et leurs résidus ayant pour particularité d'être toujours composée de carbone.

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, biopolymères ...) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans [6]. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes à savoir :

- Biocompatibilité.
- Biodégradabilité.
- Polyfonctionnalité.
- Non toxique.
- Grande réactivité chimique (présence de nombreux sites chimiques).
- Versatilité.
- Propriétés de chélation et d'adsorption.
- Propriétés filmogènes.
- Propriétés d'adhésion.

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée; on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écales de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques. En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber.

Ce comportement est essentiellement attribué aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses (ce

caractère hydrophile peut être également modifié) ainsi qu'à la grande réactivité des groupes fonctionnels qui permet d'étendre le champ d'application (possibilités de greffage de groupements chimiques spécifiques) ; et à la structure flexible des chaînes des composés qui aboutit à des comportements particuliers en solution (propriétés viscosifiantes) [72-74].

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois.

Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds [75,76], la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants [77], pour la fixation des ions métalliques, les épluchures de grenadier [78], déchet de thé [79], cendre d'enveloppe de riz [80]; pour l'élimination de colorants basiques, les tiges de banane [81], la sciure de bois [82], des écorces d'ail [83], marc de café [84], de papaye [85], des fibres marines [86]...

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux (Tableau I.4). Donc, les bio-adsorbants sont des candidats potentiels à la synthèse de nouveaux filtres organiques adsorbants qui occupent une place de choix et font l'objet de nombreuses études prometteuses.

Tableau I.4: Matériaux utilisés en tant que bio-adsorbants

Polluant(s)	Adsorbants végétaux - Déchets agricoles	Q_{max}(mg g⁻¹)	Références
nylosan blue	pelures d'oranges	65,88	[87]
telon blue	résidus de maïs	47,7	[88]
safranine	résidus de riz	838	[89]
bleu de méthylène	tourbe	238,1	[90]
bleu de méthylène	pelures d'oignons	142,86	[83]
2,4-dichlorophénol	résidus de maïs	17,94	[91]
2,4,6-trichlorophénol	enveloppes de noix de coco	716,1	[81]
huile	pelures d'oignons	385,45	[92]
Hg ²⁺	enveloppes de noix de coco	151,1	[93]
Pb ²⁺	bagasse de canne à sucre	189	[94]
Pb ²⁺	pelures d'oranges	89,77	[95]
Pb ²⁺	résidus de café	63	[96]
Pb ²⁺	résidus de transformation d'olives	19,5	[97]
Pb ²⁺	écaillés de noix, de cacao	6,54	[98]
Cd ²⁺	bagasse de canne à sucre	38,03	[99]
Cd ²⁺	résidus de thé	11,29	[100]
Cd ²⁺	résidus de riz	8,58	[101]
Ni ²⁺	tourbe	32,89	[102]
Cu ²⁺	résidus de betterave à sucre	28,8	[103]
Cr ³⁺	enveloppes de noix de coco	1,08	[104]
Polluants	Rejets de l'industrie forestière	Q_{max} (mg g⁻¹)	Références
phénol	écorces d'arbres	54,6	[105]
NH ⁴⁺	sciures de bois	1,7	[106]
Cu ²⁺	écorces d'arbres	82,63	[107]
Cu ²⁺	sciures de bois	27,43	[108]
Polluants	Déchets et sous-produits industriels	Q_{max} (mg g⁻¹)	Références
vat red 10	boues d'épuration	73,1	[109]
remazol Black B	déchets de coton	35,7	[110]
indigo carmine	boues d'épuration	16,1	[111]
reactive blue MR	déchets de coton	12,9	[112]
Cd ²⁺	boues d'épuration	36,23	[113]
Polluants	Biomasses utilisant des microorganismes	Q_{max} (mg g⁻¹)	Références
bleu de méthylène	levures	52,6	[114]
neodymium	levures	12	[115]
Pb ²⁺	moisissures	373	[116]
Pb ²⁺	moisissures	351	[117]
Pb ²⁺	bactéries	238,08	[118]
Pb ²⁺	bactéries	91,4	[119]
Zn ²⁺	plantes aquatiques	213	[120]
Zn ²⁺	algues marines (C. lentillifera)	2,66	[121]
Cd ²⁺	algues marines (S. muticum)	154	[122]

Cd ²⁺	algues marines (<i>S. vulgaris</i>)	135	[123]
Cd ²⁺	algues marines (<i>G. fisheri</i>)	71	[124]
Cd ²⁺	algues	12,4	[125]
Cd ²⁺	algues	215	[126]
Cr(III)	algues marines (<i>Sargassum</i> sp.)	68	[127]
Cr(III)	algues marines (<i>T. ornata</i>)	31	[128]
Cu ²⁺	algues marines (<i>U. lactuca</i>)	55	[129]
Cu ²⁺	algues marines (<i>U. fasciata</i>)	26,9	[130]

I.5.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles, les zéolites, et les charbons actifs sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

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

En général l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz/solide et liquide/solide. Le solide qui est siège de cette adsorption est appelé «adsorbant» : le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé «adsorbat» [131]. Le phénomène d'adsorption, qui est exothermique, dépend de la température et du couple adsorbant / polluant à traiter. En effet l'adsorbant doit fixer préférentiellement le ou les polluants par rapport à d'autres espèces adsorbables comme la vapeur d'eau et être insensible aux gaz permanents constituant l'effluent (N₂, O₂, CO...).

I.5.3 Les adsorbants

Il existe une grande variété de solides adsorbants, chacun possédant des particularités aussi bien chimiques que structurelles. Ils peuvent être de nature carbonée ou inorganique. En voici quelques exemples:

a) Le charbon actif : Le charbon actif (CA) est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et, ultérieurement, comme catalyseur. L'adsorption sur charbon actif

est mise en oeuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique.

b) Le gel de silice: C'est un adsorbant de composition chimique $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, présentant une distribution assez large de dimensions de pores et dont la surface interne est relativement polaire.

c) Les zéolithes : Le terme de zéolithe, pris au sens large, comprend à la fois les cristaux microporeux d'aluminosilicates et leurs analogues structuraux tels que les borosilicates et les aluminophosphates. La taille des pores est déterminée par la structure cristalline et non par le type de préparation ; ceci leur confère une régularité de la structure poreuse, contrairement aux autres solides microporeux qui possèdent une distribution de taille des pores, les zéolithes associent donc une grande surface spécifique et une dimension de pore uniforme, ce qui leur procure des propriétés telles qu'une sélectivité stérique d'adsorption.

I.5.4 Différents types d'adsorption

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

- Adsorption chimique (Chimisorption).
- Adsorption physique (Physisorption).

I.5.4.1 Adsorption chimique

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalente (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface en formant au mieux une couche moléculaire. Elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement.

Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. On a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée. On parle aussi de complexation de surface (Figure I.9), lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}); ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

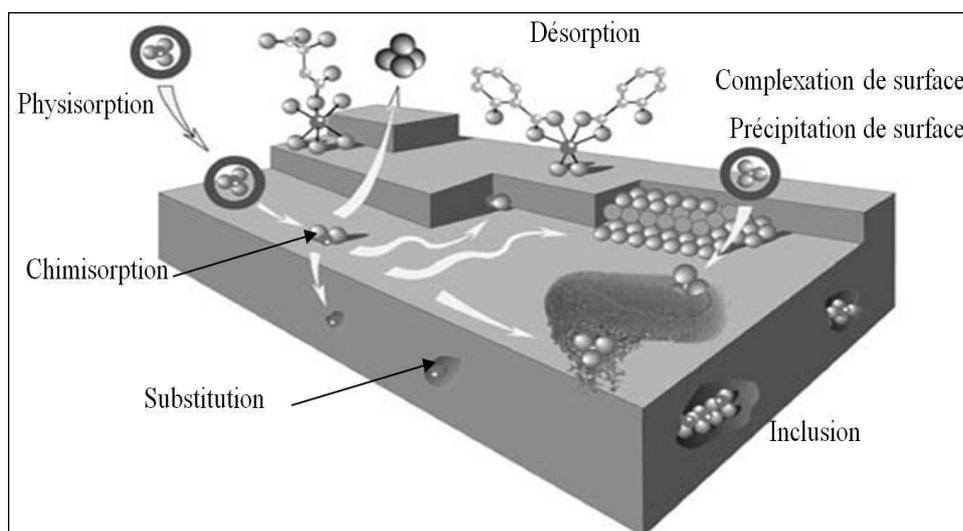


Figure I.9 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

I.5.4.2 Adsorption physique

Adsorption physique : Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est facilement réversible [132], elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent.

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

pression régnant sur l'adsorption. La différence entre la chimisorption et la physisorption se ramène à une différence entre les types de forces, donc ses liaisons qui retiennent les molécules de liquide à la surface du solide. L'adsorption physique peut être illustrée par l'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon actif ou le gel de silice. L'adsorption chimique peut être illustrée par l'adsorption de l'azote par le fer. Ces deux types d'adsorption peuvent d'ailleurs être observés dans l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants. Le tableau I.5 résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.5 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [133].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	Van der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse	Plus élevée
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

I.5.5 Transport dans les adsorbants et cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque [134]. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière aura lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes :

- Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci ;
- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;
- Le transfert de matière interne microporeux: les molécules diffusent dans les micropores.

Chacune de ses étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes batch permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique.

I.5.6 Quelques Modèles de cinétique d'adsorption

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [135, 136]. Deux modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

I.5.6.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [137] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (I.1)$$

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

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (I.2)$$

Avec

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

t : Temps de contact (min).

Q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en monocouche (équilibre expérimental).

Q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $k_1/2,303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log Q_e$.

I.5.6.2 Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de Ho et Mc Kay [138, 139] est le suivant :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{I.4})$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre (g/mg.min).

Q_e : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g).

Q_t : Quantité de soluté adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t.

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

k_2 et Q_e sont déduits de la droite $t/Q_t = f(t)$.

I.5.6.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

La vitesse de diffusion intraparticulaire est déterminée en utilisant l'équation suivante [140] :

$$Q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{I.5})$$

Avec, k_{int} : Constante de la vitesse de diffusion (mg/g min^{1/2})

Le tracé de Q_t en fonction du temps $t^{1/2}$ donnera une droite de pente égale à k_{int} et d'ordonnée à l'origine égale à C. C est une constante dépend de la capacité d'adsorption selon de modèle de diffusion intraparticulaire.

I.5.7 Isotherme d'adsorption

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

I.5.7.1 Les différentes formes des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [141], ces classes sont représentées sur la figure I.10.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [142] :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

Forme C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [141].

Forme L

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [143]. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [141].

Forme H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

Forme S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement, ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [141].

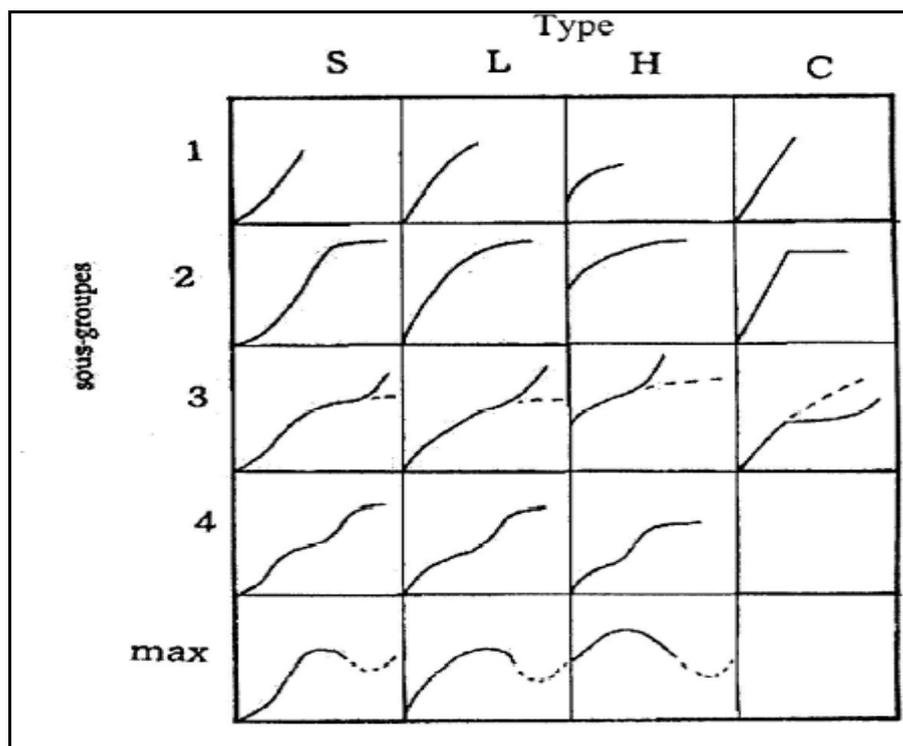


Figure I.10: Classement des isothermes d'après Gilles et Col. [142]

I.5.8 Modèles d'isothermes d'adsorption

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

I.5.8.1 Modèle de Langmuir

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

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante [144,145] :

$$Q_e = \frac{k_L b C_e}{1 + k_L C_e} \quad (I.6)$$

Où

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

Q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

k_L : Constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg)

b : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

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

I.5.8.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante [146] :

$$Q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.7)$$

La constante k_F est égale à la valeur de Q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [147]. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln k_F$. k_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

I.5.8.3 Modèle de Langmuir-Freundlich

Ce modèle a trois paramètres à la forme suivante [148] :

$$Q_e = \frac{k_{LF} b C_e^{1/n}}{1 + k_{LF} C_e^{1/n}} \quad (I.8)$$

Connu aussi par l'équation de Sips [149]. Elle a été utilisée pour l'adsorption du benzène et le toluène des solutions aqueuses sur les charbons actifs granulés [150].

I.5.9 Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu. L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

I.5.9.1 Coefficient de distribution :

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [151, 152] : $K_d = \frac{Q_e}{C_e}$

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

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \text{Ln} K_d \quad (\text{I.9})$$

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

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{I.10})$$

Le tracé de la droite $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative.

I.5.10 Conclusion

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, colorants, métaux lourds ...) ou agricole (pesticides, engrais,...) susceptibles de créer des nuisances importantes. Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de pesticides, de produits colorant constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Pour cela, diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. Parmi les nombreuses techniques de dépollution on peut citer l'adsorption sur des matériaux d'origine naturels comme la biomasse.

Dans les pays d'Afrique, les déchets ménagers comportent autour de 60 % des fractions organiques, et l'Algérie peut être considérée comme un producteur, d'où les grandes quantités de déchets qui en résultent. Ceci a encouragé le test de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination de différents polluants dans la présente étude.

L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un matériau (adsorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques. Les matériaux présentant des capacités d'adsorption importantes ont une structure poreuse très développée ce qui crée une grande surface spécifique.

Cette structure poreuse se caractérise par une distribution de la taille des pores, qui varie selon le type d'adsorbant. Les isothermes d'équilibre d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur l'affinité des molécules pour le matériau et la capacité d'adsorption de ce dernier. Les modèles de Langmuir et Freundlich permettent de représenter la plupart des isothermes d'adsorption en phase liquide dans le cas d'un seul composé. En ce qui concerne le transport de matière dans les procédés d'adsorption, il se divise en plusieurs étapes : le transfert externe, le transfert interne macroporeux et le transfert interne microporeux. La cinétique globale de l'adsorption est contrôlée par les phénomènes de transfert.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DE LA BIOMASSE

CHAPITRE II : CARACTERISATION DE LA BIOMASSE

II.1 INTRODUCTION

L'objectif principal de ce chapitre consiste en une étude quantitative afin de savoir la composition élémentaire de la biomasse utilisée ensuite une préparation à l'échelle laboratoire de nos adsorbants a été effectuée. Pour une bonne compréhension des propriétés correspondantes et afin d'établir d'éventuelles corrélations entre ces matériaux et leurs capacités de rétention envers les polluants choisis, des techniques de caractérisation physico-chimiques ont été considérées, à savoir ; les méthodes de détermination de la surface spécifique, la spectroscopie FTIR, et la microscopie électronique à balayage.

II.2 ETUDE DE LA COMPOSITION ELEMENTAIRE DE LA BIOMASSE

Concernant le choix des déchets ménagers utilisés comme adsorbants dans ce présent travail, on a pris en considération la disponibilité locale de ses substances en grande quantité, c'est pour ça qu'on a rassemblé tout ce qui est résidus végétales, l'ensemble de ce mélange est constitué principalement de :

- Écorce de pomme de terre, l'oignon, fève, pois, carotte, banane, grenade.
- Résidus de tomate, les feuilles de chou, laitue, artichauts.
- Les coques d'amande et de cacahuète.

On a pris uniquement la partie biodégradable du déchet c'est-à-dire qu'on a éliminé tous ce qui est papier, plastique et verre.

Dans cet objectif, nous avons mis en œuvre un ensemble de techniques de déterminations quantitatives, complémentaires, permettant d'atteindre la composition chimique élémentaire de cette biomasse. Nous avons eu recours aux différentes techniques pour la quantification du carbone, de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxygène. Afin de documenter la composante minérale d'intérêt (K, Ca, P, Mg et Na), nous avons développé un protocole faisant appel à la minéralisation de l'échantillon décrit est utilisable pour les dosages de ces minéraux [153].

II.2.1 Dosage de l'azote total (Méthode de Kjeldahl)

a. Principe

L'azote des composés organiques est transformé par minéralisation en azote ammoniacal sous l'action de l'acide sulfurique concentré, qui porté à ébullition, se comporte comme un oxydant. Les substances organiques sont décomposées et le carbone se dégage sous forme de gaz carbonique, l'hydrogène donne de l'eau et l'azote est transformé en azote ammoniacal. Ce dernier est fixé immédiatement par l'acide sulfurique sous forme de sulfate d'ammonium. L'azote ammoniacal a subi un dosage par distillation, après l'avoir déplacé de sa combinaison par une solution de soude en excès.

II.2.2 Dosage de l'azote minéral

a. Principe

L'azote minéral peut se trouver dans notre échantillon à l'état ammoniacal ou nitrique. Pour l'extraction de l'ammonium et des nitrates, on utilise une solution saline (KCl) qui, d'une part déplace le cation de l'ammonium fixé essentiellement sous forme échangeable et d'autre part fait passer les nitrates à l'état dissous. L'azote ammoniacal et l'azote nitrique sont dosés successivement sur la même prise d'essai [154]

II.2.3 Détermination de l'azote organique

La quantité d'azote organique est déterminée par soustraction de l'azote minérale de la quantité d'azote totale.

II.2.4 Dosage du carbone organique (Méthode Anne)

a. Principe

La méthode utilisée dans cette étude pour le dosage de carbone organique est la méthode d'ANNE [155,156]. Elle consiste à oxyder le carbone organique contenu dans l'échantillon par un excès de bichromate de potassium en milieu sulfurique. Selon les réactions chimiques mises en jeu, la quantité de bichromate réduite est proportionnelle à la teneur en carbone organique. L'excès de bichromate de potassium est déterminé par dosage volumétrique à l'aide d'une solution de sel de Mohr.

II.2.5 Dosage de l'oxygène (Méthode de Winkler)

a. Principe

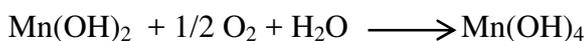
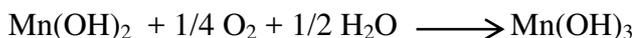
Le principe du dosage est de former un précipité de manganèse Mn(II) et de l'oxyder par l'oxygène dissous Mn(III) et Mn(IV). En milieu acide et en présence d'iodure, le manganèse est réduit, ce qui libère de l'iode. L'iode est alors titré par le thiosulfate [157,158].

Les réactions intervenant dans le dosage sont:

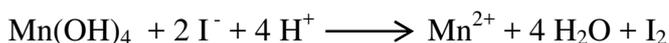
- Formation du précipité de Mn(II) par la soude.



- Oxydation du Mn (II) par l'oxygène.

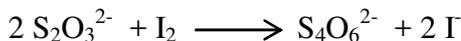


- Réduction du Manganèse par l'iodure en milieu acide.



Donc 1 mole d'oxygène (O₂) libère 2 moles d'iode (I₂).

- Dosage de l'iode par le thiosulfate.



II.2.6 Dosage de l'hydrogène (Chromatographie en Phase Gazeuse)

a. Principe

Ces méthodes d'analyse permettent de déterminer la nature chimique et de quantifier les fractions volatiles issues d'une réaction. Le principe général de la chromatographie en phase gazeuse est basé sur le fait qu'une colonne chromatographique est remplie par un produit appelé phase fixe et est parcourue par un gaz, appelé porteur ou vecteur, représentant la phase mobile [159]. La phase fixe est un adsorbant appelé phase stationnaire et constitué de petits granulés homogènes. Après tassement dans la colonne, ils laissent entre eux des petits canaux semi-réguliers permettant la circulation du gaz porteur. Si on introduit en tête de la colonne un soluté quelconque en phase vapeur, il est entraîné par le gaz vecteur et il s'établit en chaque point un équilibre entre la fraction de soluté retenue par la phase fixe et celle qui subsiste dans la phase mobile. Le temps nécessaire pour qu'un soluté parcoure toute la colonne s'appelle le temps de rétention. Les différences d'affinité des différents solutés avec la colonne permettent leur séparation. Pour analyser les différents gaz recueillis dans le sac d'échantillonnage, nous utilisons deux types de détecteur: un détecteur à ionisation de flamme et un cataromètre.

II.2.7 Dosage des minéraux

II.2.7.1 Technique de minéralisation

Le mode de minéralisation décrit est utilisable pour les dosages de P, K, Na, Ca et Mg de certains oligo-éléments [153].

Le principe consiste en une application à tous les milieux végétaux qui se base sur:

- La destruction des matières organiques ;
- Conservation et solubilisation des éléments minéraux P, K, Na, Ca et Mg;
- Elimination de la silice ;
- Reproductibilité ;
- Simplicité et sûreté d'exécution.

II.2.7.2 Dosage du Phosphore (Spectrophotométrie d'absorption)

Le principe est basé sur le fait qu'en solution acide, en présence d'ions V^{5+} et Mo^{6+} , l'acide phosphorique donne un complexe phosphovanadomolybdique jaune, dont la densité optique est mesurée spectrophotométriquement à 430 nm [153].

II.2.7.3 Dosage du Potassium et du Sodium (Spectrophotométrie de flamme)

Le principe du dosage adopté par tous est la photométrie de flamme. Il ne semble pas nécessaire de rechercher des conditions particulières sur l'appareillage. Une flamme froide d'air-propane est recommandée [153].

Les émissions spectrales du potassium et du sodium résultant de l'introduction de la solution à analyser dans une flamme sont comparées à celles obtenues à partir de solutions synthétiques d'étalonnage.

II.2.7.4 Dosage du Calcium (Méthode Complexométrique)

Le principe de cette méthode est fondé sur un titrage complexométrique du calcium à l'EDTA en présence de l'hydroxy-2 (hydroxy-2 sulfo-4, naphtylazo-1)-1 naphthoïque-3 ou HHSNN, comme indicateur [153].

II.2.7.5 Dosage du Magnésium (Méthode Spectrophotométrique au jaune titane)

L'absorption spectrophotométrique du complexe magnésium-jaune titane permet un dosage spécifique du magnésium à partir des solutions végétales si les autres éléments présents

et gênants (en particulier Ca) sont complexés à l'aide d'acide éthylène glycol bis-(B-amino- thyl ther)-N,N,N',N'-tétracétique (EGTA) [153].

NB: l'estimation des taux des minéraux est déterminée suivant les méthodes références notées sur l'annexe. Finalement nous représentons les résultats de composition élémentaire de notre biomasse étudiée dans le tableau II.1

Tableau II.1: Récapitulatif de la composition élémentaire de biomasse étudiée

Carbone (%)	Azote (%)			O ₂ (%)	H ₂ (%)	Partie Minérale (%)				
	Organique	Ammoniacal	Nitrique			Ca	Mg	K	P	Na
60,07	0,003	0,183	0,05	30,5	4,08	2,30	0,50	1,57	0,15	-

Les résultats obtenus montrent que notre matériau est un composé organique essentiellement constitué de carbone (C) due à sa forte proportion, il renferme aussi de l'hydrogène (H), oxygène (O), azote (N) et matières minérales (MM). Cette biomasse contient très peu d'azote, de l'ordre de 0,23 % environ, ainsi que des fractions faibles dans la composition minérale. La matière minérale se trouve généralement sous forme de sels ou d'espèces inorganiques liées à des espèces organiques.

Les principaux éléments présents dans la matière minérale de notre biomasse sont généralement le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le potassium (K), le sodium (Na) et le phosphore (P).

II.3 PREPARATION DE L'ADSORBANT BRUT

La préparation de notre adsorbant comporte 4 étapes physiques qui sont: le séchage, le broyage, le tamisage et finalement le lavage.

II.3.1 Séchage

Le séchage des déchets a été réalisé au moyen de l'énergie solaire c- -d laissés à l'air libre pendant quelques jours, ensuite séchés dans une étuve, entre 105 et 110 C durant 24 heures en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux.

II.3.2 Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2 mm, pour ces

raisons nous avons entamé le broyage à l'aide d'un robot de cuisine, puis dans un broyeur au niveau de laboratoire (Figure II.1).



Figure II.1 : Broyeur de laboratoire

II.3.3 Tamisage

La taille de particules utilisées pour les essais de caractérisation et de l'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm. Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0,2 mm ont été considérés pour les essais.

II.3.4 Lavage

Le lavage a été effectué par la mise en contact d'une masse de 20 g de matériau obtenu après broyage et tamisage avec 1 litre d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 4 h à une vitesse de 300 tr/min, puis nous avons laissé le mélange en repos jusqu'à l'apparition de 2 phases (solide-liquide), la phase solide a été récupérée puis nous avons commencé l'opération de lavage à nouveau (4 fois de l'ordre de 4 heures pour chacune) jusqu'à ce que la phase liquide soit devenu plus ou moins transparente et sans aucun trouble. Cette opération a permis l'élimination des résidus de broyage en plus la coloration indésirable entraînée. Notre matériau final a été obtenu après séchage à une température de 105 °C (Figure II.2).



Figure II.2: L'adsorbant obtenu à partir des déchets ménagers

II.4 PREPARATION DE L'ADSORBANT TRAITE

L'adsorbant traité a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. La biomasse des déchets ménagers a été calcinée dans un four tubulaire à une température de 700 °C durant 2 heures. Le carbonisât a subi une activation chimique par un agent acide, qui est l'acide phosphorique de concentration 0,1 M. La mise en contact de l'acide avec le carbonisât s'effectue sous agitation durant une heure, puis un séchage convenable de ce matériau dans l'étuve à 100 °C durant 12 heures a été réalisé.

Après séchage, le matériau traité est placé dans le four tubulaire. La calcination a été effectuée à une température de 500 °C durant 1 heure. Finalement, notre adsorbant a été broyé à l'aide d'un mortier afin d'obtenir une granulométrie de 0,2 mm. La figure II.3 schématise la procédure de traitement appliquée au matériau.

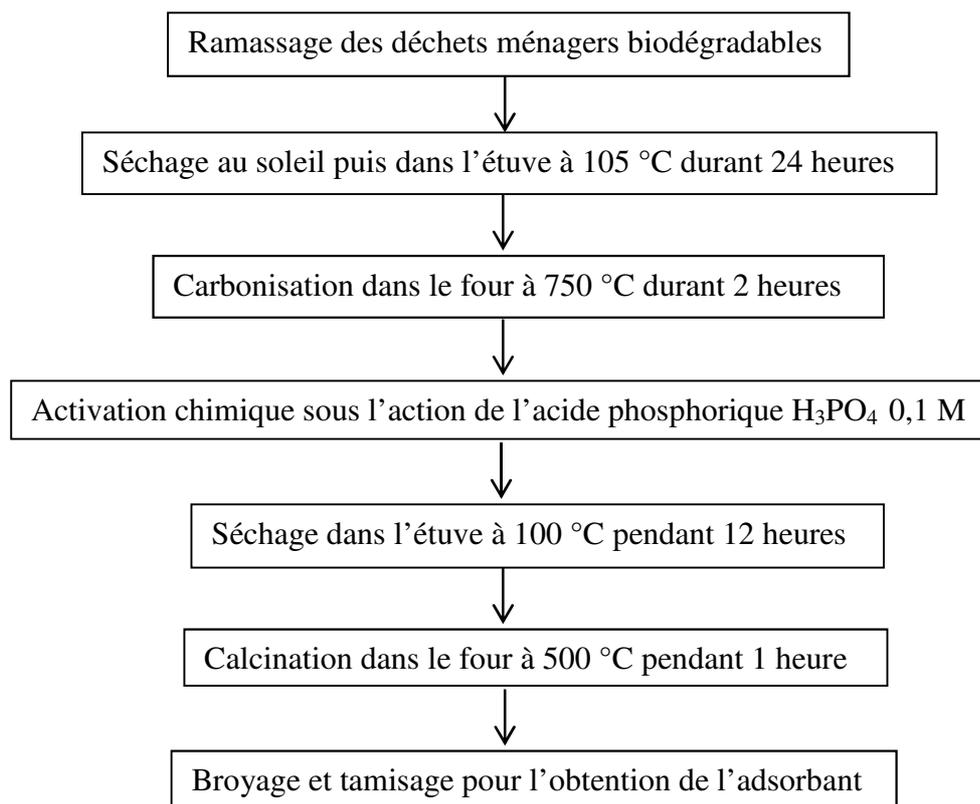


Figure II.3: Méthode de traitement imposée à la biomasse (déchets ménagers)

II.5 CARACTERISATION DE L'ADSORBANT

II.5.1 Perte au feu

La perte au feu appelée aussi matière volatile, représente la fraction de la matière organique contenue dans l'échantillon de laboratoire perdue par calcination à 550 °C. Après avoir pesé la capsule en silice et son contenu de l'échantillon sec, l'ensemble est placé dans un four à 550 °C pendant 2 heures. La différence du poids avant et après calcination correspond à la perte au feu (F) de la prise d'essai. Elle peut être exprimée en (%) par rapport à 100 g de la matière sèche [160]:

$$F (\%) = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

P_1 : Poids de l'échantillon avant calcination.

P_2 : Poids de l'échantillon après calcination.

II.5.2 Taux des cendres

Les cendres sont les résidus de la calcination, elles expriment la quantité globale en matière minérale contenue dans l'échantillon.

Le taux des cendres (Ce) est exprimé par le rapport du poids de l'échantillon calciné sur le poids de la prise d'essai avant calcination. Comme, il peut être calculé, toujours exprimé en (%), par la soustraction du pourcentage de la matière volatile (F) de 100 g de la matière sèche [160] :

$$Ce (\%) = 100 - F(\%) \quad (\text{II.2})$$

Les résultats des essais des pertes au feu et taux de cendres sont regroupés dans le tableau II.2

Tableau II.2 : Taux de cendres et perte au feu de la biomasse.

Matériau	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Perte au feu (%)	Taux de cendres (%)
Biomasse	5	0,438	91,24	8,76

II.5.3 Mesure du pH

a. Principe

La mesure du pH est indispensable pour connaître le caractère de l'échantillon, afin de prendre des précautions en cas d'utilisation. A cet effet, le pH est mesuré en solution de CaCl₂ d'une concentration de 0,01 M avec un rapport de 10/1 (Solution / Prise d'essai).

b. Protocole expérimental

Une quantité de 1g de la prise d'essai est introduite dans un bêcher de 50 mL, à laquelle est ajoutée 10 mL de solution de CaCl₂. Nous agitons énergétiquement la poudre de manière à obtenir une suspension, en utilisant un agitateur magnétique durant 10 minutes. Ensuite, cette solution est laissée au repos durant 2 heures. Juste avant d'introduire l'électrode du pH-mètre (Adwa AD-1200) dans la solution, tout l'échantillon est remis en suspension à l'aide de l'agitateur. Les résultats sont présentés dans le tableau II.3

II.5.4 Conductivité

a. Principe

La mesure de la conductivité permet d'obtenir rapidement une estimation de la teneur globale en sels dissous. Elle peut être déterminée sur une pâte saturée en eau distillée de rapport 20/1 (Eau distillée / Echantillon).

b. Protocole expérimental

On met 1g de prise d'essai dans un bêcher dans lequel un volume de 20 mL d'eau distillée est ajoutée. L'ensemble est agité pendant quelques minutes pour que la solution soit homogène, sa conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre (WTW LF-521). Les résultats sont présentés dans le tableau II.3

Tableau II.3: Les valeurs de pH et de Conductivité à T = 25 °C

Echantillon	pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{Cm}$)
Biomasse brute	4,7	2,07
Biomasse traitée	10	83,8

D'après les résultats obtenus, la valeur du pH de la biomasse à l'état brut est de 4,7 et il est clair que son caractère est acide, tandis qu'à l'état traité, une augmentation du pH a été remarquée en déviant vers le comportement basique à un pH 10, ce qui explique l'effet de la nature de l'activation effectuée sur le matériau, cette constatation a été confirmée suite à l'augmentation importante de la conductivité.

II.5.5 Le Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})

Le pH_{PCZ} est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant [161].

a. Protocole expérimental

Un volume de 20 mL d'une solution de KNO_3 (0,01 M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 3 à 9 en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH 1N) ou l'acide chlorhydrique (HCl 1N). 0,1 g de notre adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de KNO_3 , après 24 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$ en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection de la courbe et l'axe des abscisses est le

pH_{PCZ} de l'adsorbant. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux II.4 et II.5 et montrés dans les figures II.4 et II.5.

Tableau II.4 : Les valeurs du pH initial et final de la biomasse brute

pH initial	3	4	5	6	7	8	9
pH final	4,74	5,95	6,13	6,44	6,53	6,8	7,37
$pH_{fin} - pH_{ini}$	1,74	1,95	1,13	0,44	-0,47	-1,2	-1,63

Tableau II.5: Les valeurs du pH initial et final de la biomasse traitée

pH initial	2	3	4	5	6	7	8	9
pH final	2,23	3,9	5,22	6,02	6,58	7,16	7,56	7,8
$pH_{fin} - pH_{ini}$	0,23	0,9	1,22	1,02	0,58	0,16	-0,44	-1,2

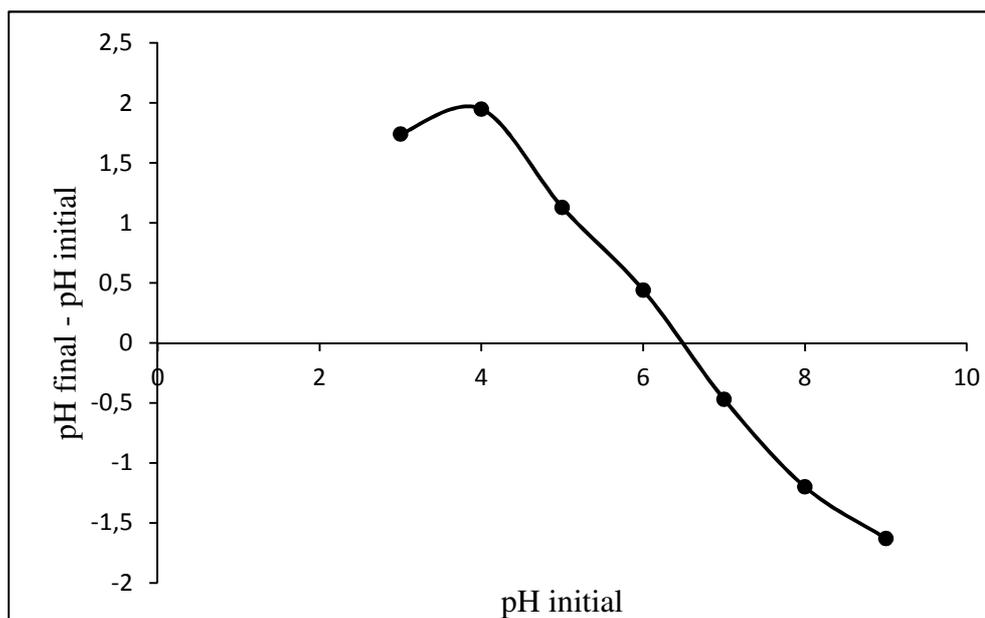


Figure II.4: Représentation du pH_{PCZ} de la biomasse brute.

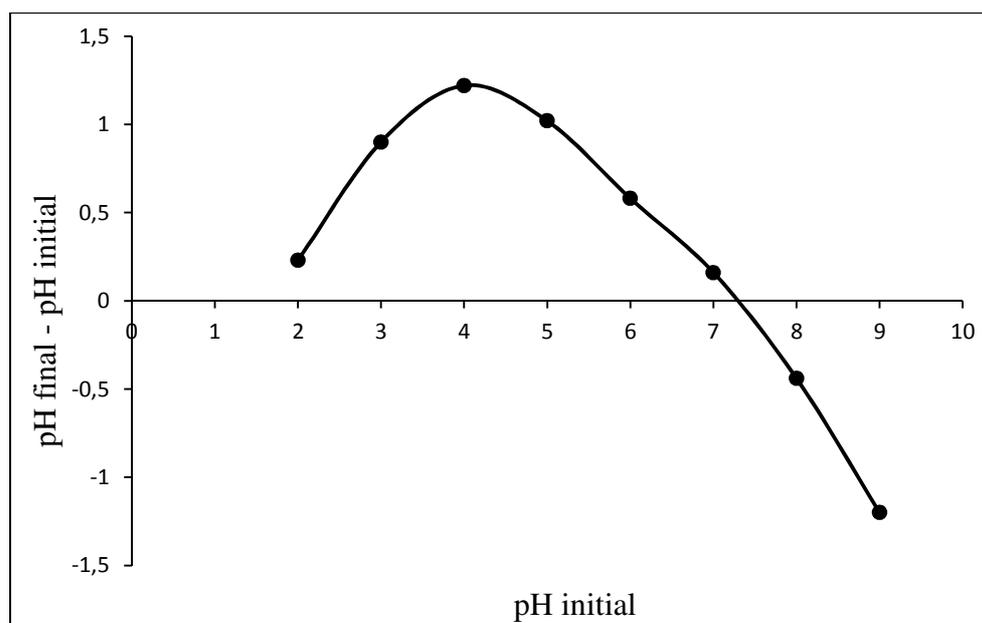


Figure II.5: Représentation du pH_{PCZ} de la biomasse traitée.

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ} . Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond à une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi à une vitesse d'adsorption plus grande.

Les valeurs de pH_{PCZ} sont de 6,5 et 7,3 pour l'adsorbant brut et traité respectivement (Figures II.4 et II.5), au-dessous de cette valeur de pH ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), notre adsorbant développe une charge positive donc l'adsorption de substances chargées négativement est favorisée. A la valeur du pH au-delà du PZC ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$), la surface de l'adsorbant étant chargée négativement, dans ce cas l'adsorption des substances chargées positivement, est favorisée.

II.5.6 Détermination de la surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant un adsorbant donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse d'un adsorbant peut être mesurée par plusieurs méthodes. La taille des différentes substances standards telles que l'azote, ou le bleu de méthylène peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les

pores [162]. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [163].

II.5.6.1 Méthode analytique de SEARS

Parmi les méthodes rapportées, les méthodes de titrage décrites par G.W. Sears [164] dans lesquels les matériaux ont été titrés avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans une opération discontinue, permettent une détermination rapide et précise de la surface spécifique des matériaux adsorbants.

La surface spécifique de notre adsorbant a été estimée en agitant 0,5 g de l'échantillon à analyser dans une solution contenant 40 mL d'acide chlorhydrique HCl 0,1 N et 10 mL d'eau distillée d'un pH compris entre 3 et 3,5. Puis 10 g de chlorure de sodium NaCl ont été ajoutés sous agitation pendant 15 min. La solution a été titrée par pH-métrie avec du NaOH 0,1 N, le volume V_1 nécessaire pour augmenter le pH à 4 a été enregistré, puis le titrage continu jusqu'à l'atteinte d'une valeur de pH 9, dont lequel le volume V_2 est noté.

La surface spécifique S_s (m^2/g) est donnée par l'équation suivante:

$$S_s = 32(V_2 - V_1) - 25 \quad (\text{II.3})$$

Où,

V_1 est le volume de NaOH nécessaire pour un pH 4

V_2 est le volume NaOH pour un pH 9.

Les résultats de la surface spécifique obtenus selon la méthode de Sears sont présentés dans le tableau II.6.

II.5.6.2 Méthode de bleu de méthylène

a. Principe

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté donné [165], la molécule de ce soluté devrait avoir une surface acceptable [166].

Le bleu de méthylène est un type de colorant qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g de notre adsorbant étudié est agitée avec 25 mL de solution de bleu de méthylène à des concentrations différentes, le mélange est homogénéisé pendant 2 heures puis filtré et analysé. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité

d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption (Figures II.9 et II.10) suivant le modèle de Langmuir (Figures II.11 et II.12).

Pour la détermination des surfaces mésoporeuses disponible au bleu de méthylène en (m^2/g), on utilise l'équation de modèle de Langmuir sous la forme linéaire:

$$\frac{C_{eq}}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{K_L \times b} + \frac{1}{b} \times C_{eq} \quad (II.4)$$

La connaissance de b conduit à la détermination de la surface S_{BM} suivant la relation:

$$S_{BM} = b \times s \times \dot{A} \quad (II.5)$$

D'où :

b : la capacité maximale d'adsorption pour une monocouche en mg de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant, déterminée par Langmuir,

$\dot{A} = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (nombre d'Avogadro)

$S = 130 \text{ \AA}^2$ aire occupée par une molécule du bleu de méthylène [167].

b. Etalonnage de la solution du bleu de méthylène

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre (Figure II.6). Nous établissons alors la droite d'étalonnage (Figure II.8) représentant l'absorbance (A) à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$ (Figure II.7) donnée par l'appareil en fonction de la concentration (C).



Figure II.6 : Spectrophotomètre UV visible, Specord 210 plus (Analytik Jena)

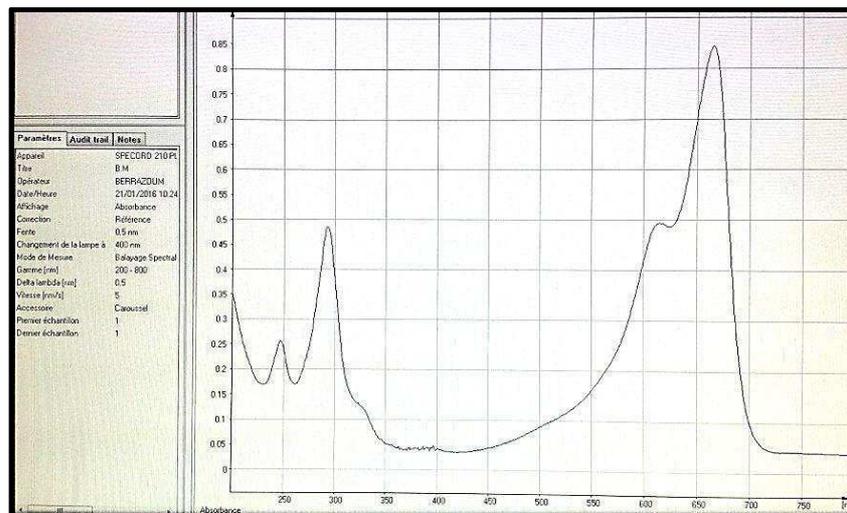


Figure II.7 : Courbe de détermination de la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène

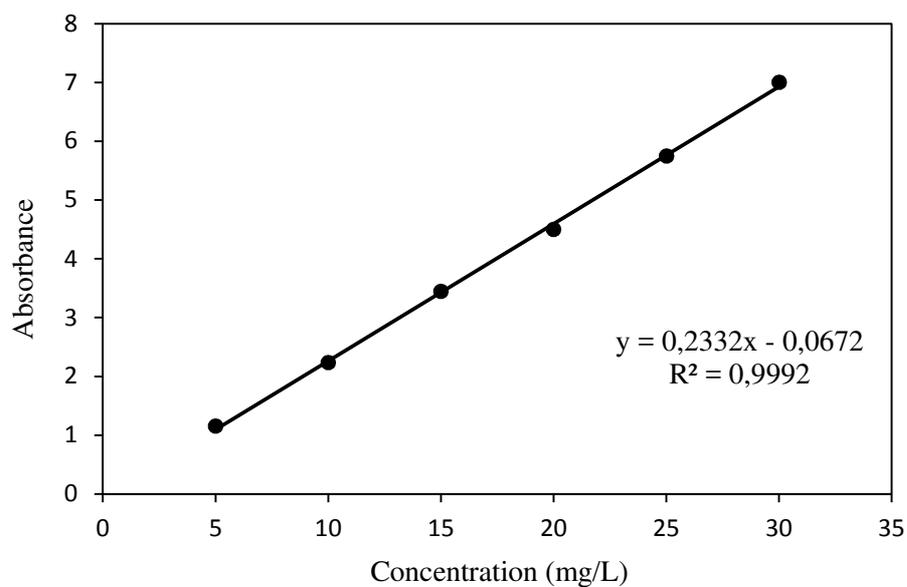


Figure II.8 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$

Les résultats d'essai de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse brute et traitée sont présentés graphiquement dans les figures II.9 et II.10.

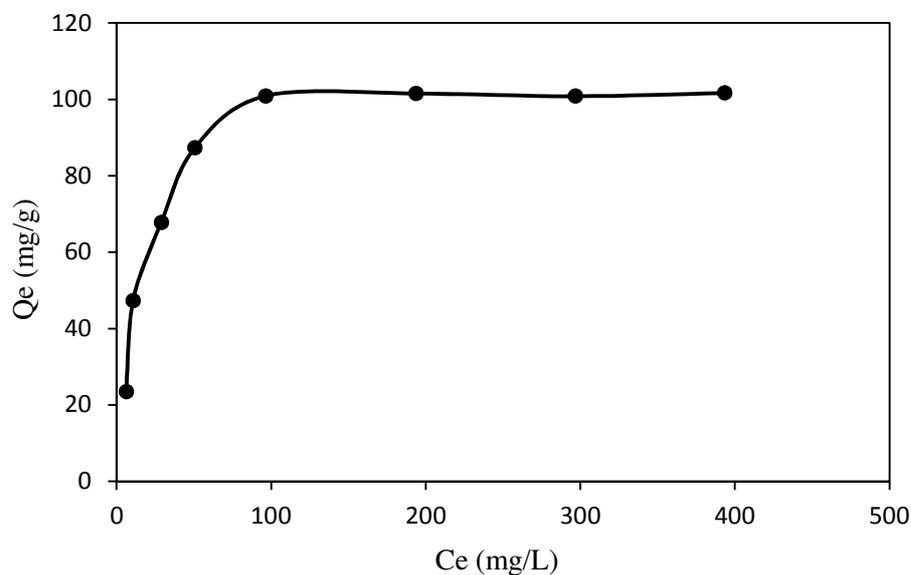


Figure II.9 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse brute

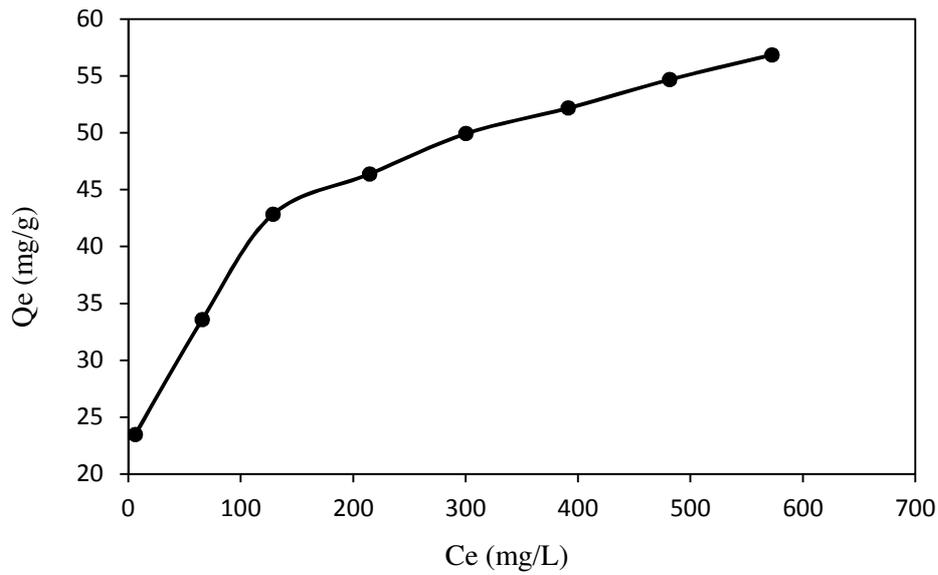


Figure II.10 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse traitée

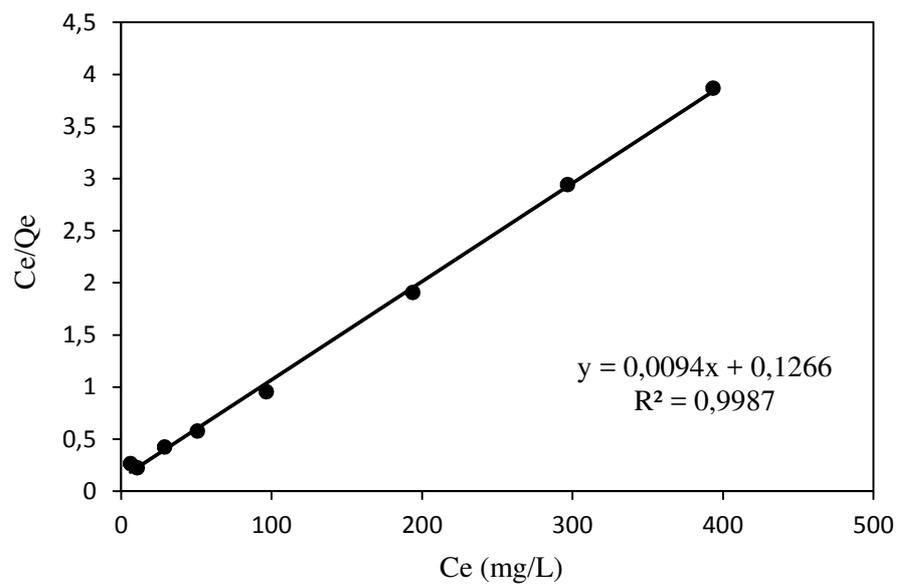


Figure II.11 : Modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse brute.

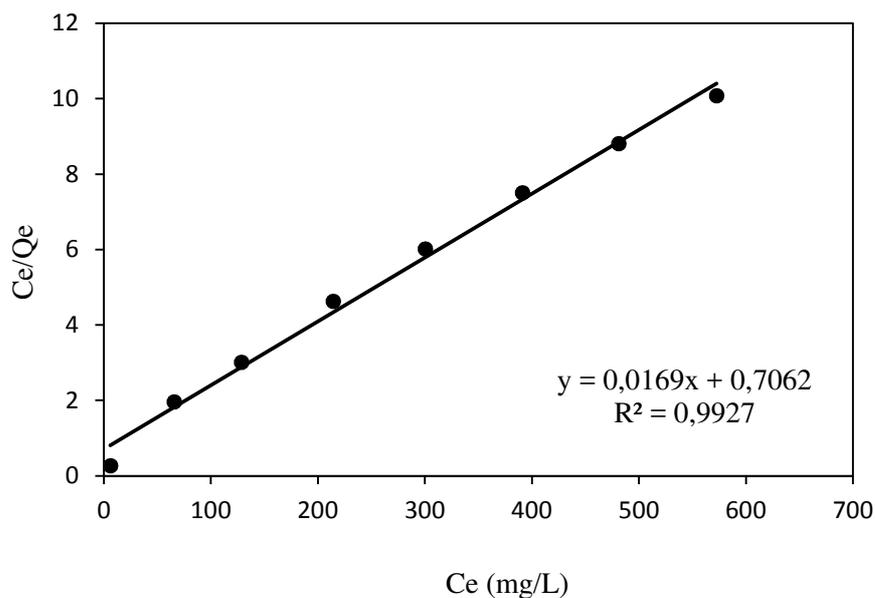


Figure II.12 : Modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la biomasse traitée.

Les résultats de la surface spécifique obtenus suivant la méthode de bleu de méthylène sont présentés dans le tableau II.6

Tableau II.6: Récapitulatif des résultats de la surface spécifique

Adsorbant	S_{BM} (m ² /g)	S_{Sears} (m ² /g)
Biomasse brute	92,76	260,42
Biomasse traitée	144,85	434,2

La détermination de la surface spécifique a été effectuée selon la méthode analytique de Sears et celle de bleu de méthylène. La biomasse traitée a enregistré une surface spécifique de 434,2 m²/g par la méthode de Sears qui comprend une porosité totale.

La surface spécifique vis-à-vis du bleu de méthylène est déterminée pour estimer la mésoporosité d'un adsorbant solide étant donné que la molécule de BM occupe une surface de 130 Å². La surface spécifique selon la méthode de Sears est légèrement supérieure à la valeur trouvée selon la capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène, ceci indique une porosité plus hétérogène où une coexistence de structures microporeuse et mésoporeuse [168].

Cependant, la présence des groupements fonctionnels peut aussi avoir une influence sur la fixation de l'adsorbat en fournissant des sites supplémentaires pour l'adsorption.

II.5.7 Analyse infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2,5 et 25 μm soit ν compris entre 400 et 4000 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter-atomiques qui les composent. L'acquisition des données infrarouge a été effectuée à l'aide de spectromètre à transformée de Fourier de type Spectrometer Agilent Cary 630 FTIR. Les spectres infrarouges des adsorbants brute et traité sont reportés sur les figures II.13 et II.14.

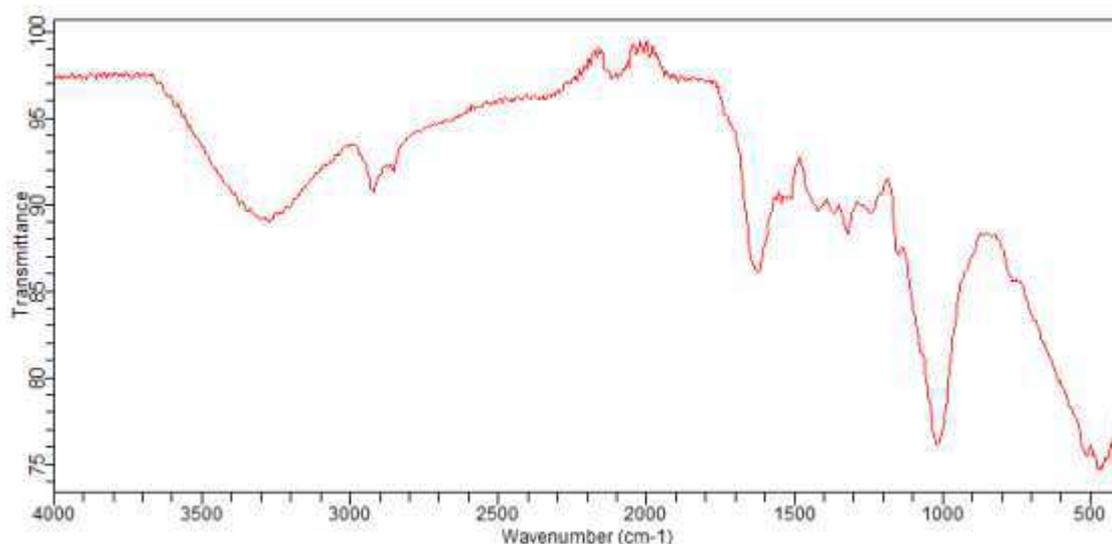


Figure II.13 : Spectre IRTF de la biomasse brute

L'analyse de ces spectres montre la présence de nombreuses fonctions à la surface des adsorbants. Pour la biomasse brute, l'interprétation possible du spectre peut être faite comme suit [169] :

- 1020 cm^{-1} : Groupements alcools C-OH primaire ou éventuellement tertiaires.

- 1150 cm^{-1} : Vibration d'élongation C-O représente des groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques de type C-O-H.
- 1240 cm^{-1} : Correspondant à des liaisons C-O d'éthers aromatiques.
- 1630 cm^{-1} : Correspondant aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons N-H des amides.
- 1380 cm^{-1} : Très faible bande correspondant à des liaisons N-O des composés nitro aliphatiques.
- 1740 cm^{-1} : Correspondant à des liaisons C=O d'un acide ou un ester aliphatique, groupement anhydride, les lactones et cétones saturés.
- $2000 - 2110\text{ cm}^{-1}$: Des faibles bandes, elle t'indique la présence des groupements alcooliques et phénoliques (-OH) ainsi que les groupements diazocétones ($\text{CO-CH=N}^+=\text{N}^-$)
- 2855 et 2920 cm^{-1} : Deux bandes correspondent à la présence des liaisons C-H type SP^3
- 3290 cm^{-1} : Groupement OH liée (liaison hydrogène) des alcools et phénols avec vibration d'élongation.

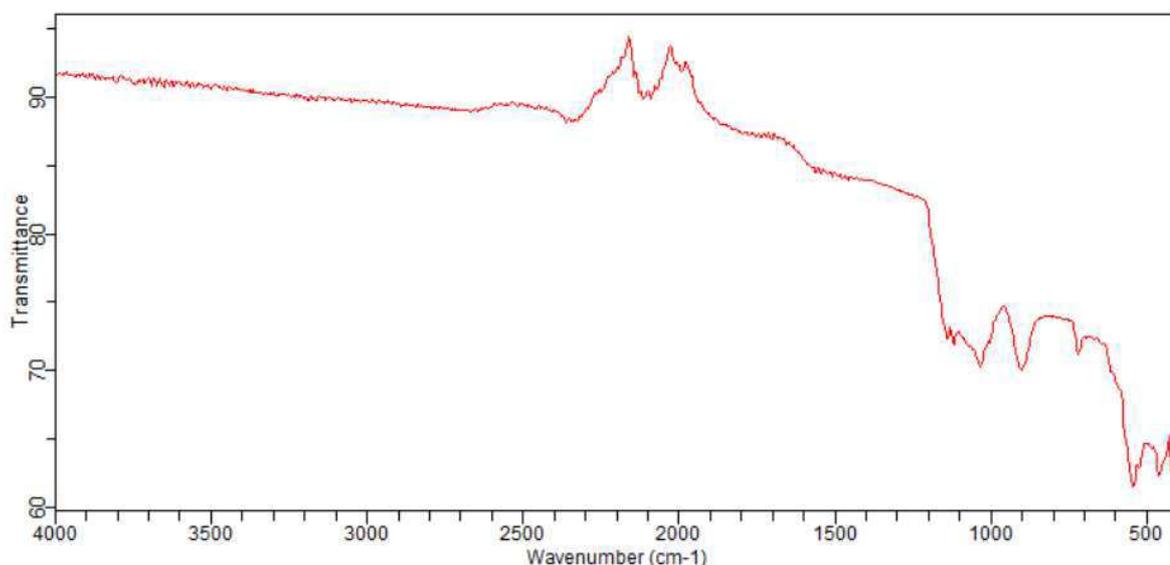


Figure II.14: Spectre IRTF de la biomasse traitée.

Pour la biomasse traitée, une interprétation possible du spectre est [170] :

- 710 cm^{-1} : Groupements alcanes et alcènes, un cycle aromatique monosubstituée (cinq atomes de H voisins. Vibration d'élongation asymétrique (C-Cl) ;
- 900 cm^{-1} : Spectre correspondant aux déformations des liaisons C-O-H dans les acides carboxyliques. Fonction alcènes monosubstitués;

- 1040 cm^{-1} : Vibration d'élongation C-O (-C-OH) de groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques;
- 1110-1120 cm^{-1} : Groupement C-O correspond aux éthers aliphatiques ;
- 1990 cm^{-1} : Groupement alcènes ;
- 2100-2340 cm^{-1} : Fonction alcynes avec vibration d'élongation (C-C).

II.5.8 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

a. Principe

Le microscope électronique à balayage MEB (ou SEM : Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

La préparation des échantillons a été réalisée par séchage (chauffage à 80 °C) des matériaux suivi d'une métallisation (dépôt de couches de carbone) dans un pulvérisateur. Les micrographes ont été réalisés par un appareil type JEOL JSM-6360 avec un voltage de 20 V, du laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET) en France.

b. Interprétation des images MEB

Les images de la microscopie électronique à balayage (SEM) observées sur la figure II.15 montrent que les particules de la biomasse brute ont des formes irrégulières et des tailles différentes. On voit aussi que la morphologie superficielle n'est pas homogène avec l'existence de certains pores. Les images SEM de biomasse traitée présentent des surfaces plus ou moins poreuses relativement hétérogènes comme montré sur la figure II.16, ces images des surfaces indiquent que certaines particules sont principalement disposées en couches, ils ont un aspect feuilleté. Ces micrographies sont en accord avec celles de Rajamma et al. [171] et Gautam et al. [172], qui ont travaillé sur l'activation alcaline de la biomasse des cendres volantes et des fruits de ficus activés, respectivement.

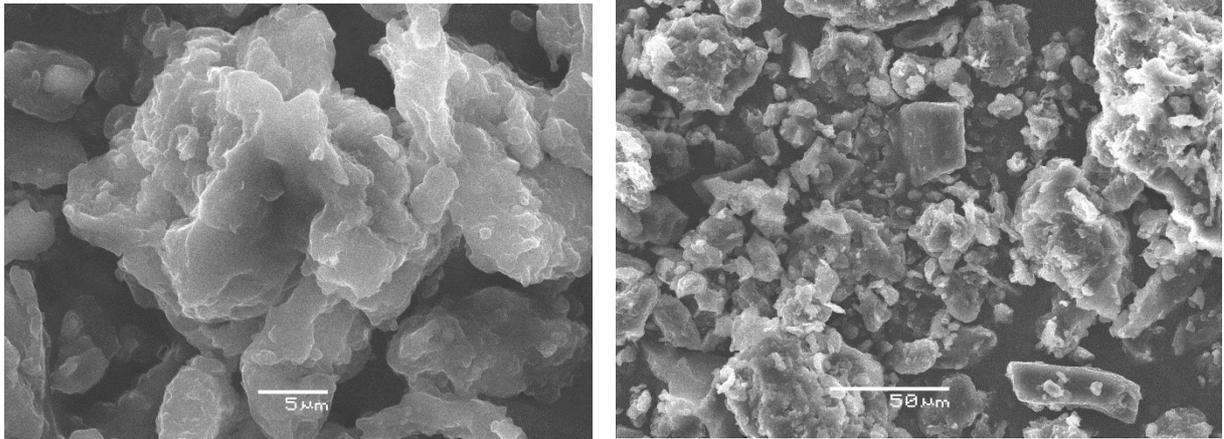


Figure II.15: Micrographes MEB de la biomasse brute, agrandissement $\times 3000$ et $\times 1500$.

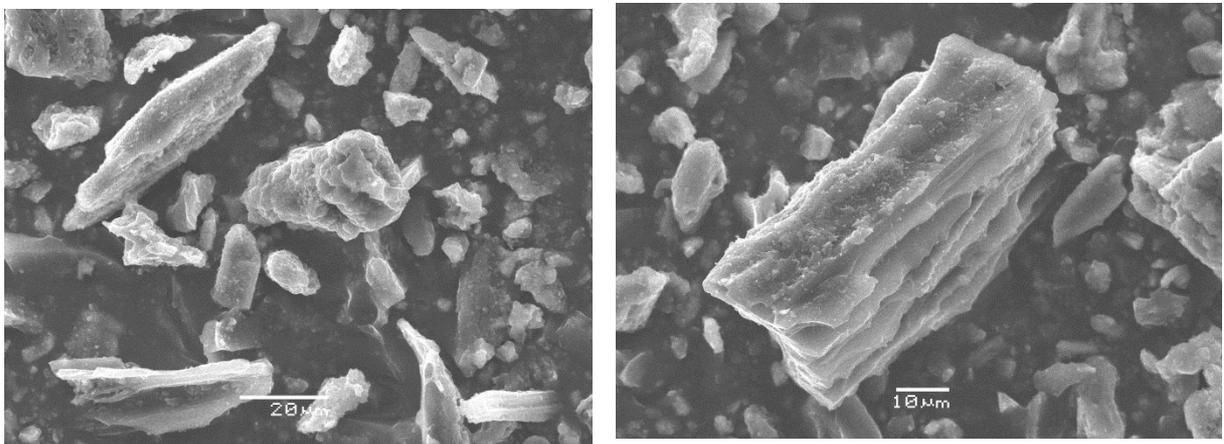


Figure II.16: Micrographes MEB de la biomasse traitée, agrandissement $\times 950$ et $\times 1100$

CHAPITRE III

L'ADSORPTION DU COLORANT MX-3R

CAHAPITRE III : L'ADSORPTION DU COLORANT MX-3R

III.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous avons examiné l'adsorption par nos adsorbants, la biomasse à l'état brute et celle traitée, d'un polluant organique qui est le jaune de procion MX-3R (Figure III.1). Le choix de ce dernier a été motivé, d'une part, par son caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par sa forte solubilité dans l'eau. Le jaune de procion constitue en outre un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des adsorbants.

Le jaune de procion MX-3R c'est un colorant réactif industriel de synthèse destiné à la teinture des textiles chimiques de nature polyamide et qui nous a été fournis par la société SOITEX de Tlemcen.

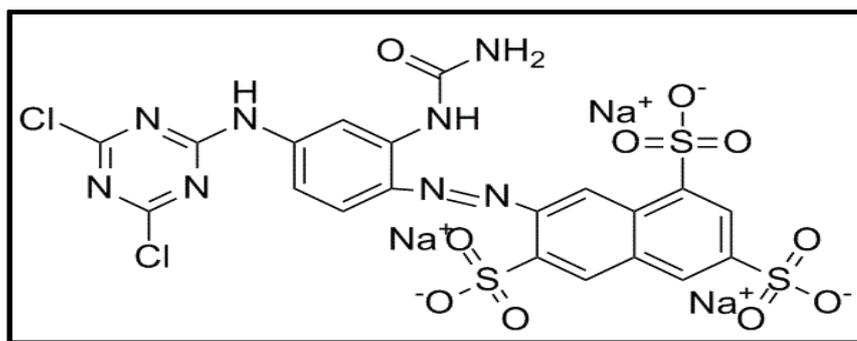


Figure III.1: Structure du jaune de procion MX-3R

Le jaune de procion MX-3R peut avoir un autre nom qui est le Réactive orange 86, sa nomenclature chimique est la suivante : 1,3,6-Naphthalenetrisulfonique acide 7-[[2-[(aminocarbonyl) amino]-4-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl) amino] phenyl] azo]-, trisodium sel.

III.2 PREPARATION DES SOLUTIONS

La préparation de la solution mère a été faite en pesant 1 g du colorant introduit dans une fiole de 1 L. Après dissolution, de l'eau distillée est ajoutée jusqu'au trait de jauge, la concentration correspondante est de 1000 mg/L. A partir de la solution mère, on prépare des solutions filles à des concentrations différentes. Chaque solution a été analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à une longueur d'onde bien déterminée.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. La mesure de λ_{\max} a été faite avec une solution de concentration 50 mg/L en colorant préparé par dilution à partir de sa solution mère.

Donc, la longueur d'onde à laquelle notre solution a été analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie est $\lambda_{\max} = 410$ nm (Figure III.2).

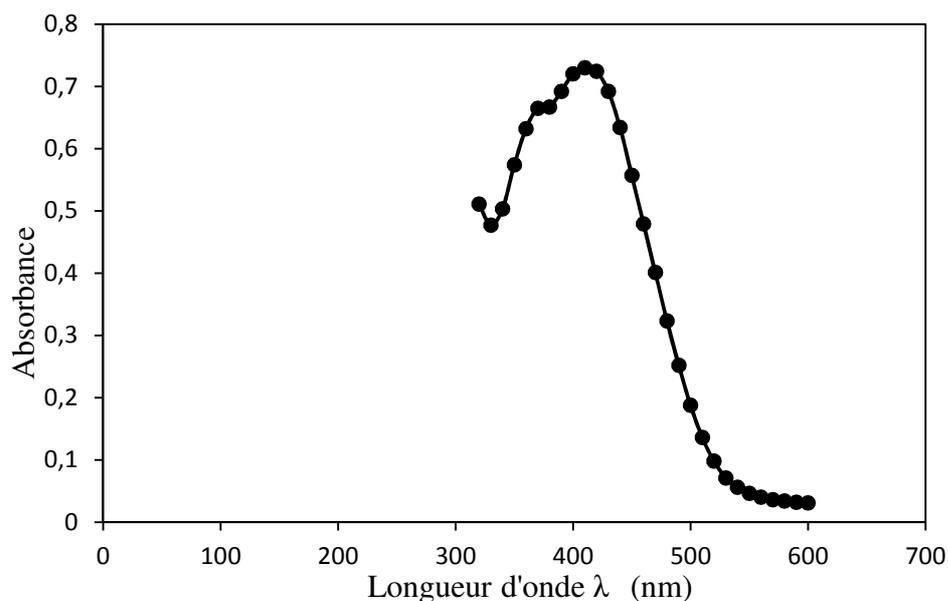


Figure III.2: Courbe de détermination de λ_{\max} de jaune de procion MX-3R

III.2.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

La méthode consiste à préparer une série de solutions filles de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement d'une droite d'étalonnage, à avoir $A < 1,2$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du jaune de procion est : $A = 0,0124 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9992$, (Figure III.3) ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

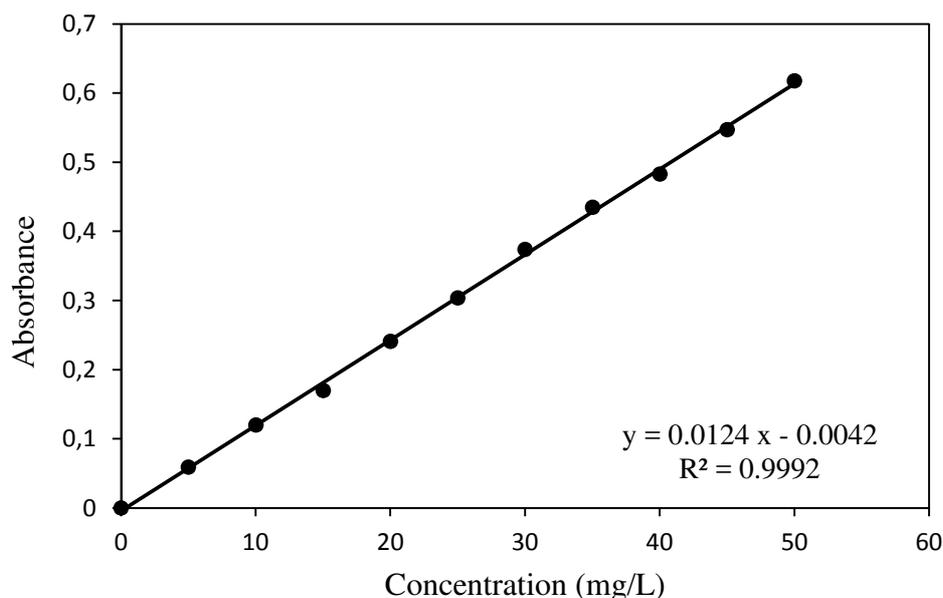


Figure III.3: Courbe d'étalonnage de jaune procion MX-3R à $\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$

III.3 INFLUENCE DU pH SUR L'ADSORPTION

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle de processus d'adsorption. Beaucoup d'études indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques [173-175]. Dans cette étude l'influence de pH de l'adsorption de jaune de procion sur notre adsorbant a été effectuée dans le domaine de pH entre 2 et 9.

III.3.1 Procédure

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 20 mL de la solution du jaune de procion de concentration 50 mg/L avec 0,1 g du solide en ajustant le pH par l'acide chlorhydrique HCl 1N et/ou l'hydroxyde de sodium NaOH 1N. Le mélange est agité pendant 3 heures, puis séparé à l'aide d'une centrifugeuse et analysé par spectrophotométrie. Les résultats d'adsorption du colorant en fonction du pH sont montrés dans les figures III.4 et III.5.

D'après la figure III.4, on constate que la quantité adsorbée du jaune procion par l'adsorbant brut est maximale pour un pH compris entre 2 et 3 puis elle diminue en s'approchant du milieu neutre; c'est-à-dire que ce domaine de pH qui va être établie pour les prochaines expériences de l'adsorption du jaune de procion par la biomasse brute, cette même constatation a été notée pour la biomasse traitée, le fait que le pH optimum est compris entre 1 et 2 (Figure III.5).

L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les différentes charges de nos adsorbants et le colorant. Ces interactions deviennent importantes lorsque le pH s'abaisse car la surface de l'adsorbant devienne de plus en plus chargée positivement lorsque la solution devient de plus en plus acide.

La quantité adsorbée Q_e s'exprime sous la forme suivante :

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (\text{III.1})$$

Où

C_0 : Concentration initiale (mg/L)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'échantillon (g)

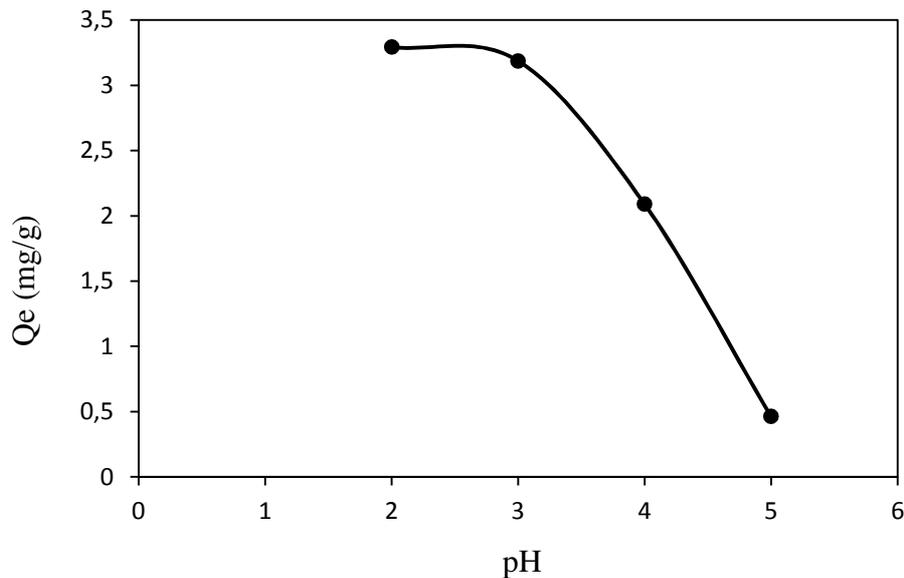


Figure III.4: Influence du pH sur l'adsorption du J-P sur la biomasse brute.

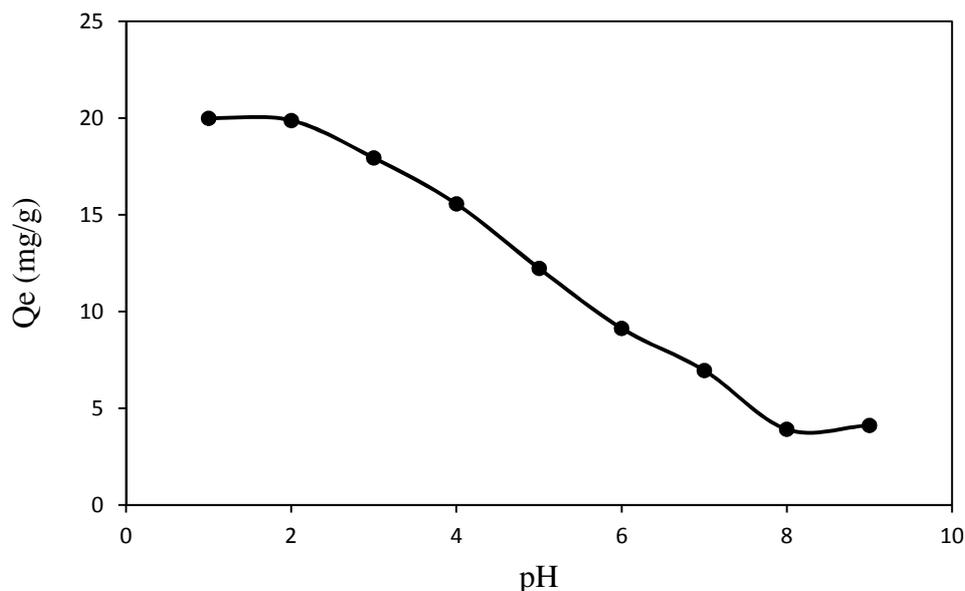


Figure III.5: Influence du pH sur l'adsorption du J-P sur la biomasse traitée

III.4 ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 20 mL prélevés des solutions de concentration fixe en jaune de procion MX-3R à 100 mg/L. Les solutions ont été successivement mises en contact (agitation) avec 50 mg de chacun de nos adsorbants utilisés (biomasse brute et traitée). Les solutions ont été analysées au bout de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 et 60 minutes, le temps a été prolongé jusqu'à 2 heures lors de la mise en contact de l'adsorbat avec l'adsorbant traité. La centrifugation en vue de la séparation de l'adsorbant et de l'adsorbat a été effectuée à 4500 rpm pendant 20 minutes. La manipulation a été réalisée à température ambiante de 19°C et à pH entre 1 et 3. Les résultats obtenus de la quantité adsorbée en fonction du temps sont tracés graphiquement dans les figures III.6 et III.7.

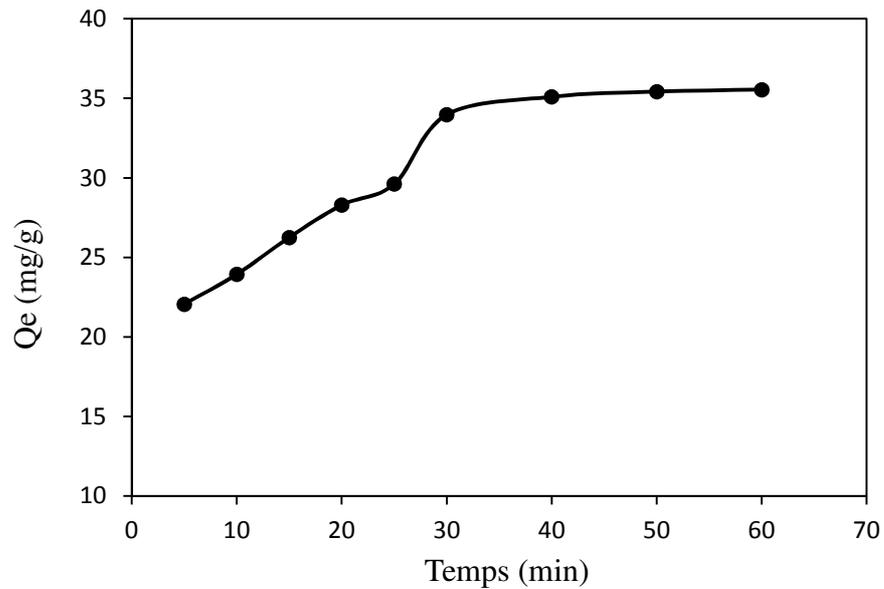


Figure III.6: Etude de la cinétique d'adsorption du J-P sur la biomasse brute.

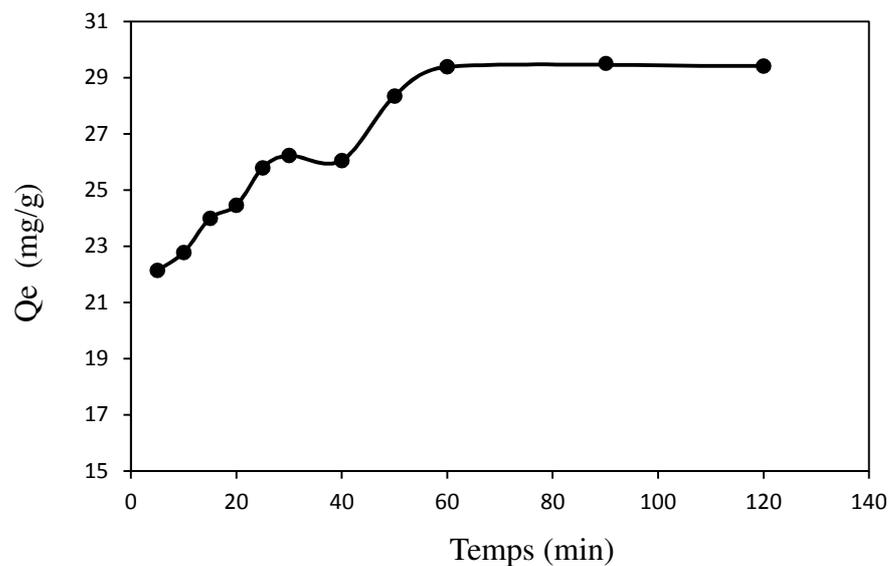


Figure III.7: Etude de la cinétique d'adsorption du J-P sur la biomasse traitée.

On constate d'après les figures ci-dessus que la quantité adsorbée du colorant augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre l'équilibre au bout de 40 minutes pour la biomasse brute, et au bout d'une heure dans le cas de la biomasse traitée. Au-delà de ces temps la quantité adsorbée du

colorant se stabilise à un maximum et forme un palier droit. Cette expérience de la cinétique montre que l'adsorption est intense dans les premiers temps du processus.

III.4.1 Modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre

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

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{III.2})$$

Avec ;

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

Q_t et Q_e : Les capacités d'adsorption à l'instant t (mg/g) et à l'équilibre, respectivement.

L'intégration de l'équation de Lagergren donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (\text{III.3})$$

La constante du pseudo-premier ordre a été déterminée par extrapolation du tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps. Les valeurs de quantité adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 pour la concentration utilisée sont données sur le tableau III.1.

Les valeurs de R^2 trouvés sont relativement faibles, de l'ordre de 0,93 et 0,70 pour la biomasse brute et traitée, respectivement. Cette régression nous mène à dire que l'adsorption du jaune procion sur nos adsorbants n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

III.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Une équation également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre, elle est représentée par la formule suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III.4})$$

L'intégration de cette équation donne

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{III.5})$$

Où,

k_2 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-deuxième ordre [g./mg.min]

Les figures III.8 et III.9 montrent l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du jaune procion sur nos deux adsorbants. Les valeurs de la quantité adsorbée Q_e , les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le tableau III.1. Au vu de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e augmente par rapport à celle obtenue avec le modèle du pseudo-premier ordre, et que les valeurs théoriques de la quantité adsorbée sont proches de celles de l'expérimentale. Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont très élevées, ils sont de l'ordre de 0,99. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

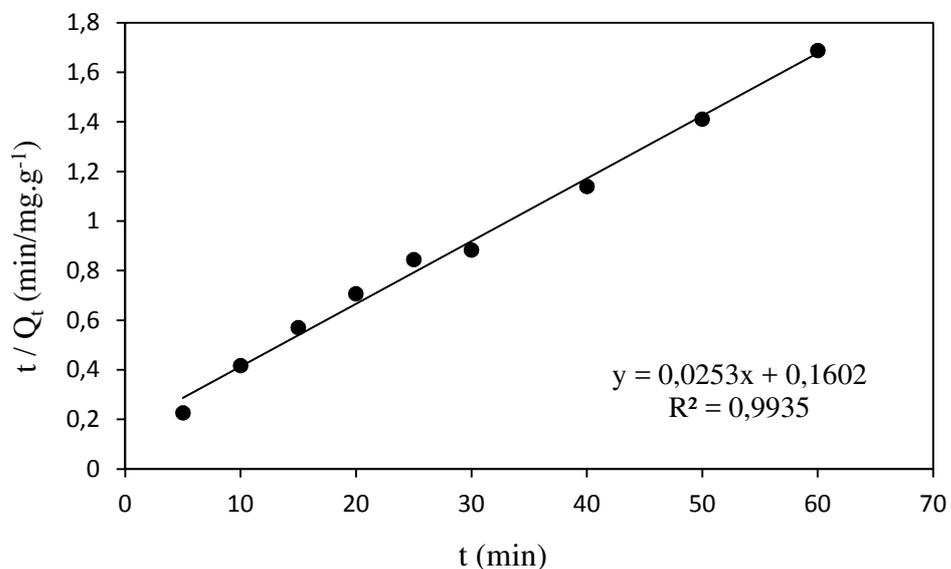


Figure III.8: Cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre de J-P sur la biomasse brute.

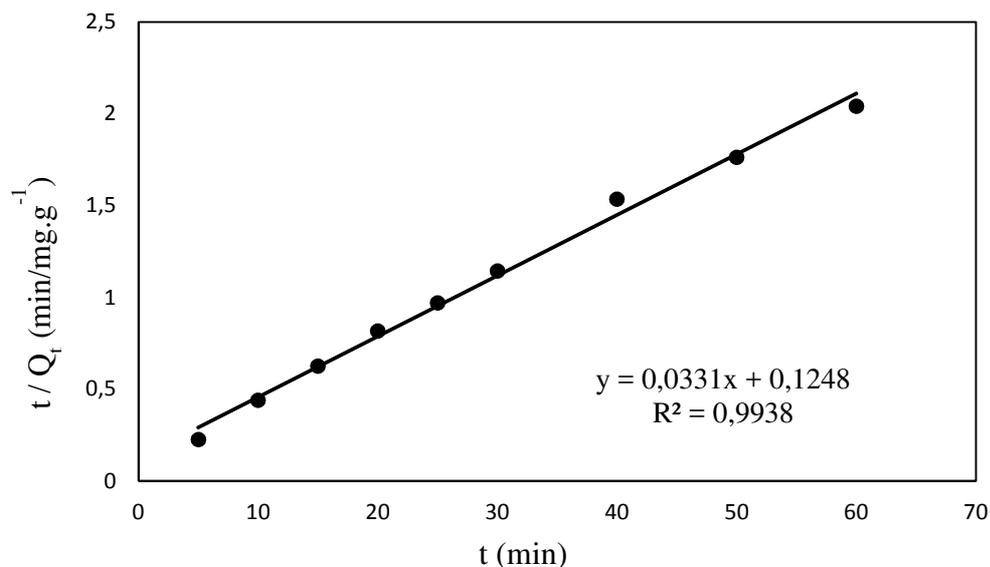


Figure III.9: Cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre de J-P sur la biomasse traitée.

III.4.3 Modèle de la diffusion intra particulaire

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

- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants: diffusion dans les micros et macros pores;
- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Les nombreux articles [176,177] faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif, où ils ont montré que la quantité adsorbée (Q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k_{int}).

Donc ; l'expression cinétique de diffusion intra particulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$Q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{III.6})$$

Les figures III.10 et III.11 présentent le tracé de ce modèle à la concentration utilisée en colorant égale à 100 mg/L. Les valeurs de la constante de diffusion externe k_{int} , ainsi que celles

de R^2 sont données dans le tableau III.1 ci-dessous. À partir de ces figures, il est aisé de voir que la diffusion intra particulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption du jaune procion sur nos adsorbants brut et traité, en particulier après les 40 premières minutes et une heure respectivement. Ces temps de latence peuvent être expliqués par le déplacement des molécules de colorant dans les canaux des fibres cellulosiques de l'adsorbant, avant d'arriver à la surface où elles seront arrangées en couches le long des fibres [178].

Néanmoins, la réaction chimique de surface, qui commence dès les premières minutes de contact et dont les points expérimentaux s'alignent au pseudo-second ordre avec un coefficient de régression R^2 très élevé, indique que l'étape la plus influente dans l'adsorption du colorant sur notre matériau reste le processus de diffusion intra particulaire, puisqu'il peut être considéré comme étape limitante qui contrôle le taux de transfert du colorant à chaque instant t .

Toujours d'après ces figures, il est clair que les courbes qui présentent la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps de contact sont des droites avec des coefficients de régression élevés de 0,96, mais la ligne ne traverse pas l'origine parce que les valeurs des constante C , qui sont les points d'intersection sont différentes de zéro et ils sont égales à 15,92 et 18,93 (biomasse brute et traitée respectivement). Cela signifie que la diffusion dans les pores n'était pas la seule étape qui contrôle le processus d'adsorption [179,180].

Tableau III.1: Constantes de la cinétique de l'adsorption du J-P sur la biomasse brute et traitée.

$C_0 = 100 \text{ mg/L}$		Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Diffusion intra-particule		
Adsorbant	$Q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	Q_e (mg/g)	R^2	k_{int} ($\text{mg/g.min}^{0.5}$)	C	R^2
B. Brute	35,548	0,109	41,850	0,936	0,0039	39,526	0,993	2,729	15,923	0,968
B. Traitée	29,420	0,078	20,901	0,707	0,009	30,211	0,994	1,297	18,932	0,961

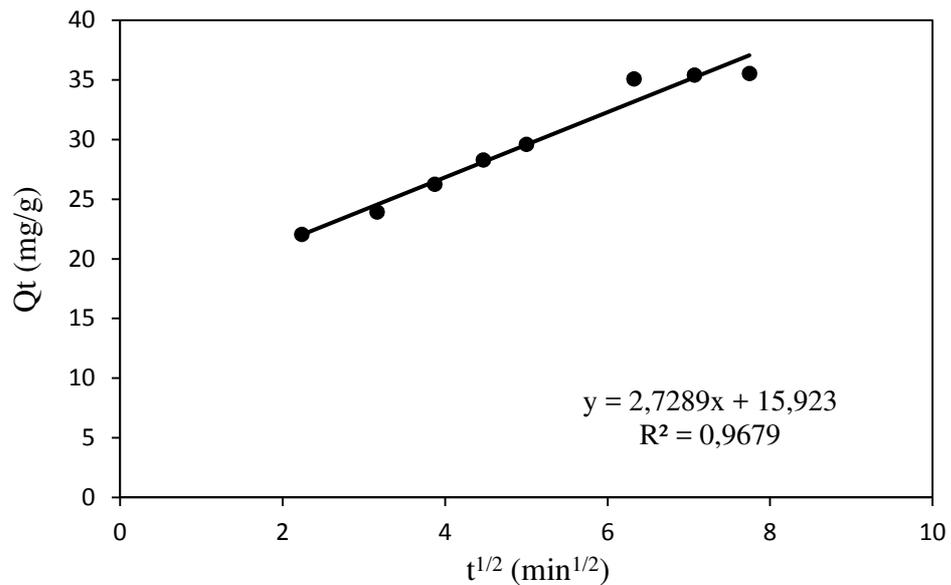


Figure III.10: Modèle de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du J-P par la biomasse brute.

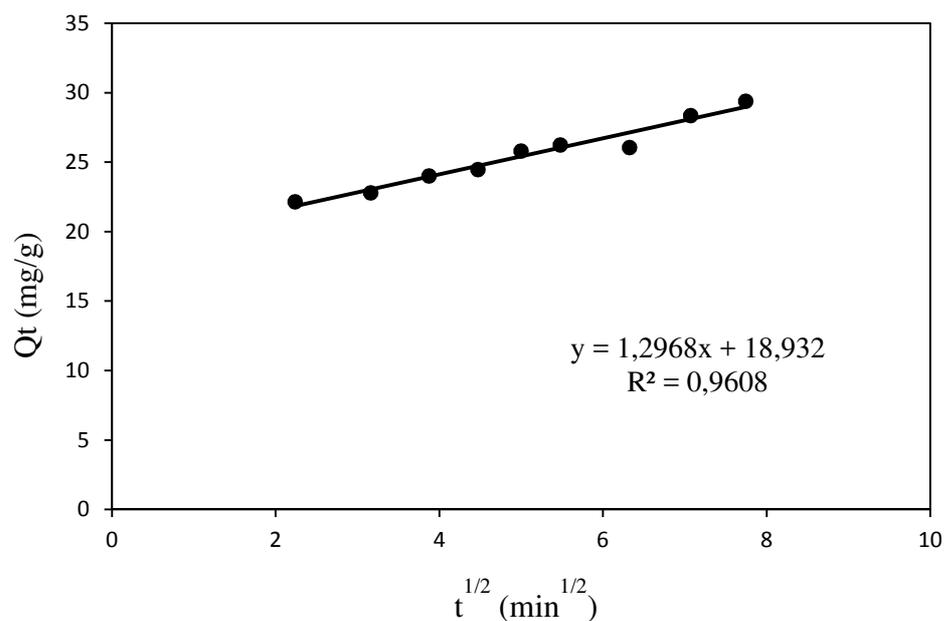


Figure III.11 : Modèle de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du J-P par la biomasse traitée.

III.5 ISOTHERME D'ADSORPTION

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixe, la quantité du jaune de procion adsorbée à la concentration restante en phase aqueuse à l'état d'équilibre. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses

sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

III.5.1 Représentation graphique des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption, caractéristiques de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir, Freundlich et par fois par des équations à trois paramètres telle que le modèle Langmuir-Freundlich (MLF). Le coefficient de corrélation R^2 est le facteur à déterminer l'applicabilité du modèle mathématique, s'il s'approche de l'unité le modèle décrit bien les données expérimentales.

Pour la réalisation des isothermes, une série de concentrations initiales de colorant allant de 50, 70, 100, 120 à 150 mg/L de 20 mL a été préparé, on ajoute 50 mg de la biomasse à chacune de ces solutions. L'ensemble est agité pendant un temps de contact d'une heure à pH fixe à la température ambiante de 20 °C. Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement dans les figures III.12 et III.13.

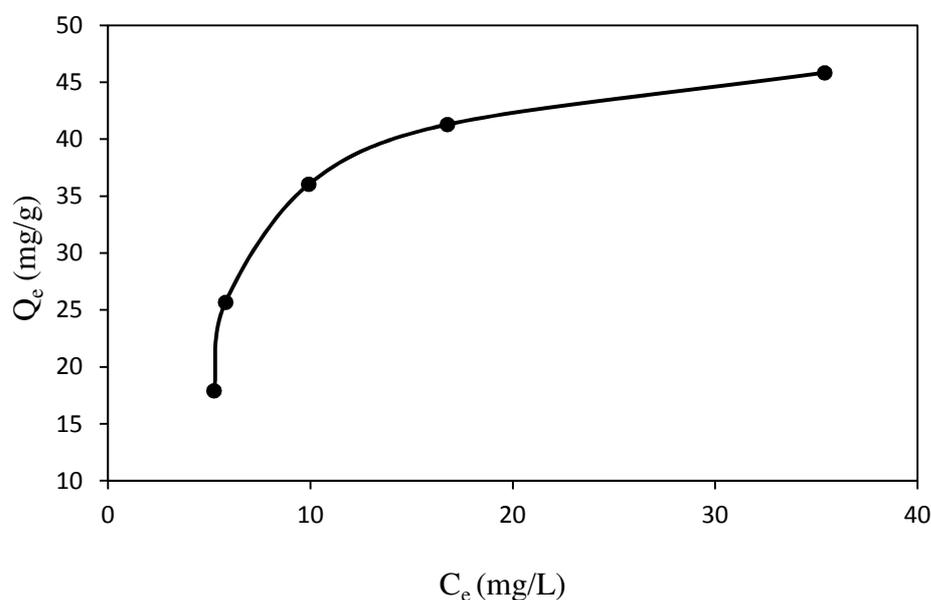


Figure III.12 : Isotherme d'adsorption du jaune procion par la biomasse brute

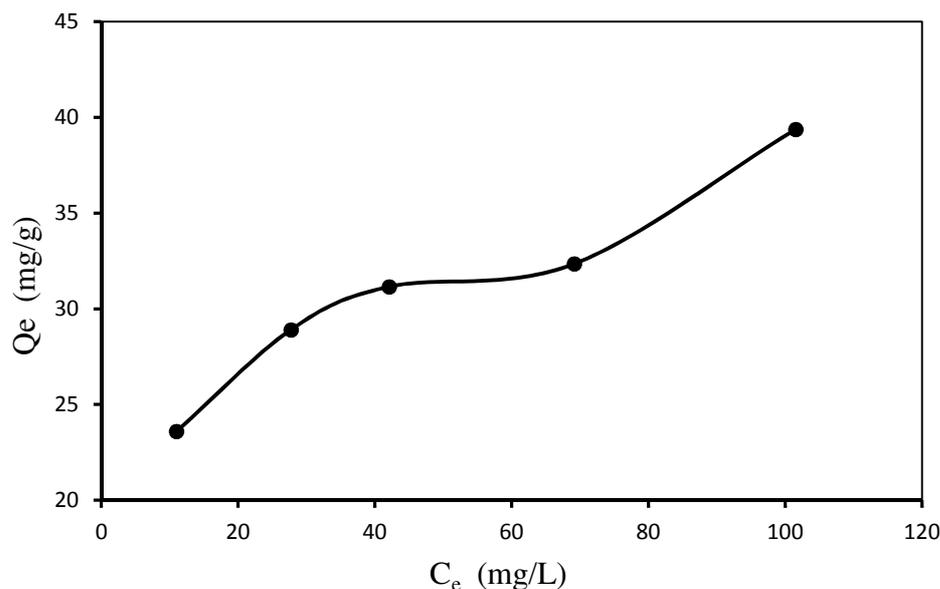


Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du jaune procion par la biomasse traitée.

Les figures III.12 et III.13 présentent les isothermes de l'adsorption du jaune procion en solution aqueuse par la biomasse brute et traitée, respectivement.

Ces représentations graphiques indiquent que la quantité adsorbée de jaune de procion sur la biomasse traitée dans les mêmes conditions opératoires augmente parallèlement aux concentrations d'équilibre. En utilisant la classification de Giles et al. [181], l'isotherme expérimentale obtenue suite à l'adsorption de notre polluant sur la biomasse brute est un sous-groupe (I) de type (L). Ce type d'isotherme suggère une saturation progressive du solide jusqu'à la formation complète d'une seule couche d'adsorbat, tandis que la rétention des molécules du jaune de procion sur l'adsorbant traité présente une allure d'isotherme suivant le sous-groupe (II) de type (L) expliquant que la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire (monocouche), ensuite il se forme une couche multimoléculaire (multicouches) d'épaisseur indéfini. Les isothermes de Langmuir, de Freundlich et celle de Langmuir-Freundlich ont été utilisés pour expliquer les interactions chimiques et / ou physiques (ou les deux) entre l'adsorbat et nos adsorbants.

III.5.1.1 Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir s'exprime comme suit [144,145]:

$$Q_e = Q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{III.7})$$

Où :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_m : Quantité adsorbée à la saturation (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

k_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température.

La linéarisation de l'équation ci-dessus donne la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{III.8})$$

Le tracé de C_e/Q_e en fonction de C_e permet de déterminer Q_m et k_L

Les résultats de ce modèle sont figurés dans le tableau III.2 et représentés graphiquement dans les figures III.14 et III.15.

Tableau III.2: Paramètres de modèle Langmuir de l'adsorption de J-P par deux adsorbants

Adsorbant	Equation de Langmuir	Q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2
Biomasse brute	$y = 0,0174 x + 0,1397$	57,471	0,124	0,967
Biomasse traitée	$y = 0,0238 x + 0,3025$	42,017	0,078	0,977

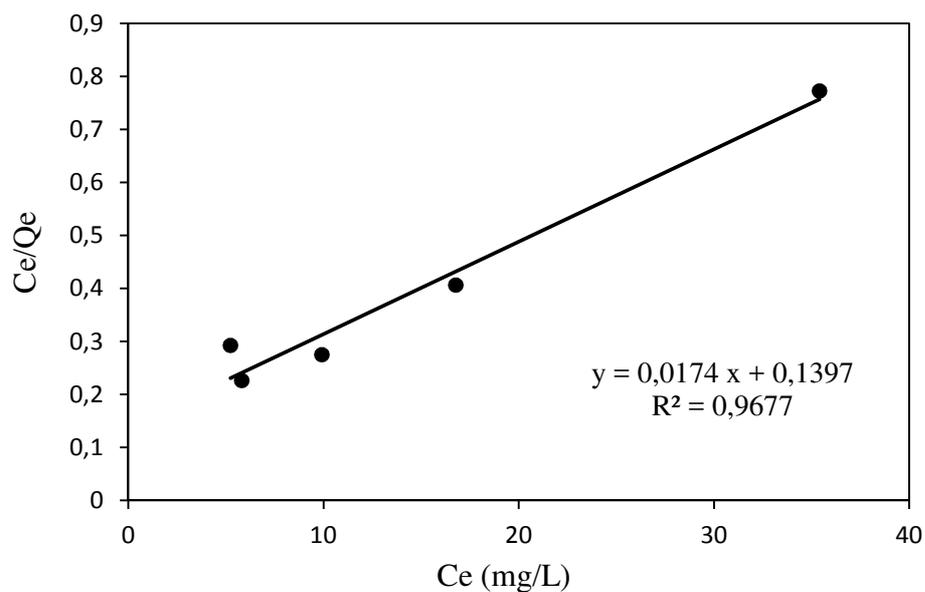


Figure III.14: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du J-P sur la biomasse brute.

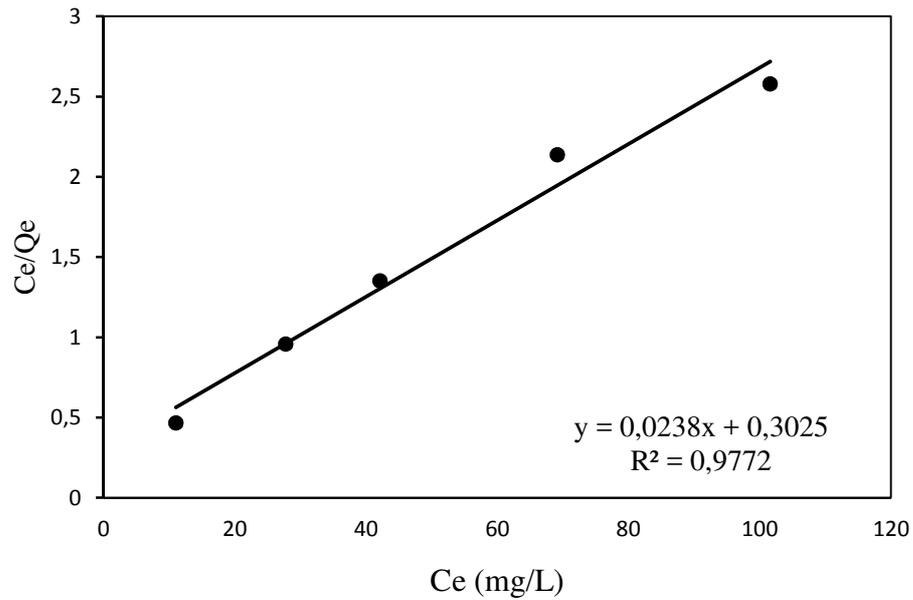


Figure III.15: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du J-P sur la biomasse traitée.

III.5.1.2 Modèle de Freundlich

Le deuxième modèle qui peut représenter nos isothermes, est l'équation de Freundlich, qui s'exprime suivant la relation ci-dessous [146]:

$$Q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{III.9})$$

Où

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

n, k_F : Constantes de Freundlich.

La linéarisation de cette relation donne la forme suivante :

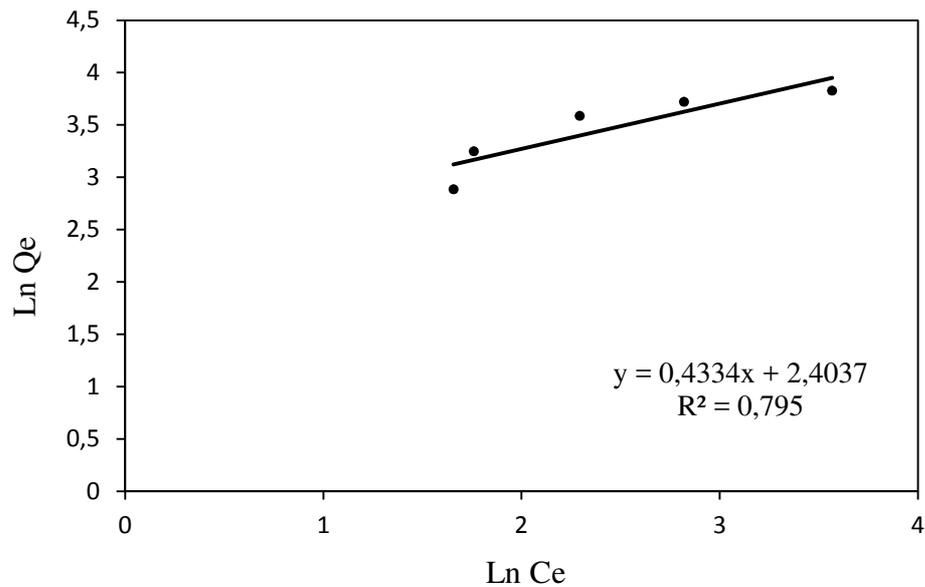
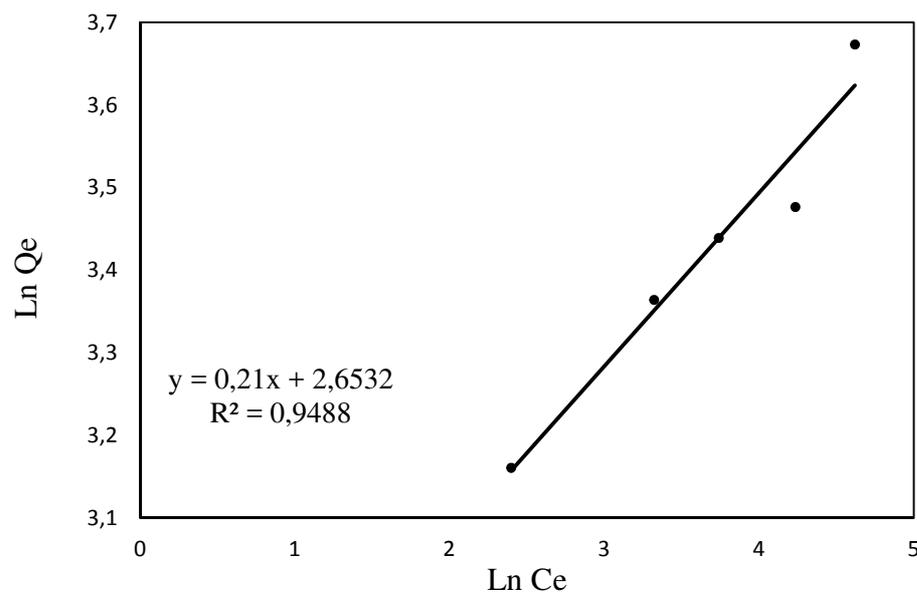
$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } k_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{III.10})$$

Le tracé de $\text{Ln } Q_e$ en fonction de $\text{Ln } C_e$ permet de déterminer $1/n$ et k_F .

Les résultats de ce modèle sont figurés dans le tableau III.3 et représentés graphiquement dans les figures III.16 et III.17.

Tableau III.3: Paramètres de modèle Freundlich de l'adsorption de J-P par les deux adsorbants

Adsorbant	Equation de Freundlich	1/n	k _F	R ²
Biomasse brute	$y = 0,4334 x + 2,4037$	2,307	11,064	0,795
Biomasse traitée	$y = 0,21 x + 2,6532$	0,210	14,199	0,948

**Figure III.16 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du J-P par la biomasse brute.**Figure III.17 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de J-P par la biomasse traitée.

III.5.1.3 Modèle de Langmuir-Freundlich

Le modèle de Langmuir-Freundlich (MLF) est une combinaison des équations de Langmuir et de Freundlich, il se présente par l'expression suivante [148]:

$$Q_e = Q_m \frac{k_{LF} C_e^{1/n}}{1 + k_{LF} C_e^{1/n}} \quad (\text{III.11})$$

Où ;

k_{LF} : Constante de Langmuir-Freundlich (L/mg).

n : Coefficient d'hétérogénéité.

L'isotherme LF est admissible pour les systèmes où les surfaces sont hétérogènes à l'aide d'un indice d'hétérogénéité n , qui est autorisée à varier entre 0 et 1. La valeur de n pour un matériau homogène est de 1, et elle est inférieure à 1 pour les matériaux hétérogènes.

La linéarisation de l'équation ci-dessus a été achevée par une analyse de régression non linéaire. NLREG (Nonlinear regression and Curve Fitting) est un programme d'analyse statistique qui effectue une analyse de régression non linéaire, et l'ajustement de courbes. NLREG détermine les valeurs des paramètres pour une équation, dont la forme que nous spécifions, qui cause l'équation pour répondre au mieux un ensemble de valeurs de données. Les résultats de ce modèle sont figurés dans le tableau III.4 et représentés graphiquement dans la figure III.18.

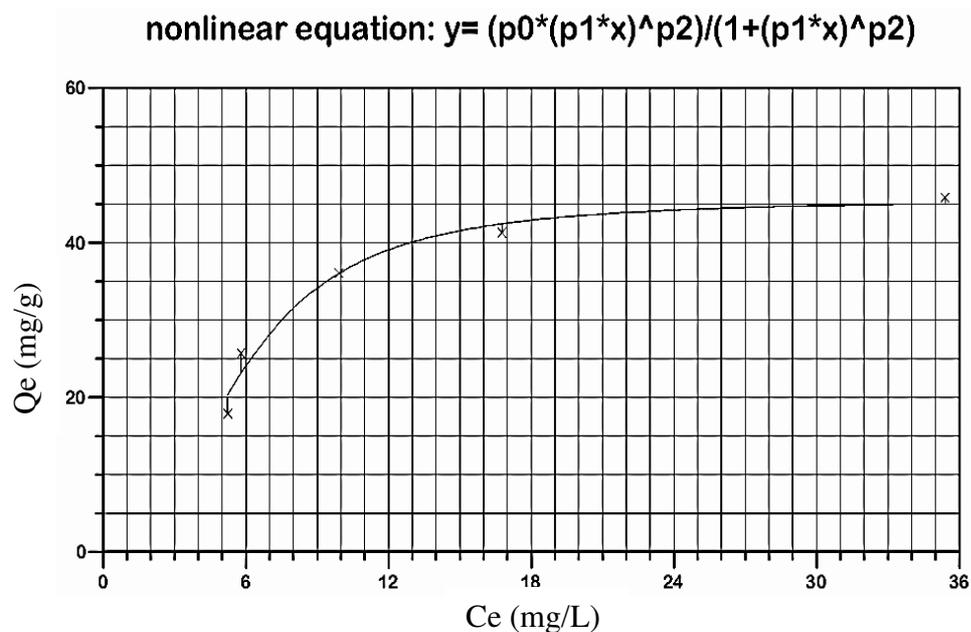


Figure III.18: Isotherme de Langmuir-Freundlich pour l'adsorption de J-P par la biomasse brute suivant la méthode NLREG.

Tableau III.4: Paramètres de modèle LF de l'adsorption de J-P par la biomasse brute.

Adsorbant	Q_m (mg/g)	k_{LF} (L/mg)	n	R^2
Biomasse brute	45,821	0,1802	0,444	0,988

La comparaison entre les quantités adsorbées expérimentalement et celles obtenues suivant le modèle LF sont présentées dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Les quantités adsorbées à l'équilibre

C_0 (mg/L)	Q_e (mg/g)	
	Langmuir-Freundlich	Expérimentale
50	21,452	17,903
70	24,085	25,677
100	36,064	36,032
120	42,311	41,290
150	45,124	45,839

Les tableaux III.2, III.3 et III.4 présentent les valeurs des constantes des modèles de Langmuir, de Freundlich, et de Langmuir-Freundlich extrapolées à partir de ses trois équations. En ajustant les points expérimentaux sur les trois modèles, et en se basant sur les valeurs du coefficient R^2 , il apparaît que celui de Langmuir-Freundlich exprime mieux le type d'adsorption sur la biomasse brute ($R^2 = 0,988$). Ainsi, les molécules du colorant pourraient être adsorbées sur une surface hétérogène. Cette hypothèse est traduite par la valeur du coefficient d'hétérogénéité $n = 0,4445$ ($0 < n < 1$). Les quantités fixées à l'équilibre Q_e pour les concentrations 50, 70, 100, 120 et 150 mg/L sont très proches aux valeurs retrouvées expérimentalement (tableau III.5) où le maximum de la quantité adsorbée de colorant réactif est enregistré à 45,84 mg/g. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption de jaune de procion par la biomasse brute suit l'isotherme de Langmuir-Freundlich.

III.6 ETUDE THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION

Les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat [48, 81, 83, 183].

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du composé organique par nos adsorbants, des flacons contenant 20 mL de solution à différentes concentrations auxquelles nous avons ajouté une masse de 50 mg du solide. Ces flacons sont placés dans un bain marie où la température a été fixée successivement à 30 et 40°C, l'ensemble est agité pendant 1 heure.

Les figures III.19 et III.20 présentent l'influence de la température sur le taux de rétention du colorant sur les différents adsorbants. À partir de ces figures, nous remarquons que ce taux diminue avec l'augmentation de la température du milieu. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction d'adsorption est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement.

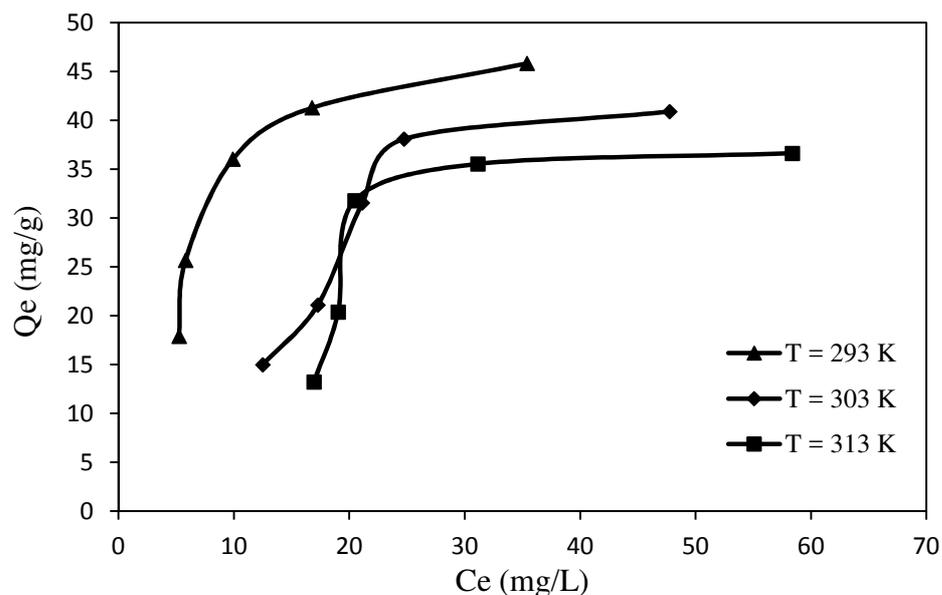


Figure III.19 : Effet de la température sur l'adsorption du J-P par la biomasse brute.

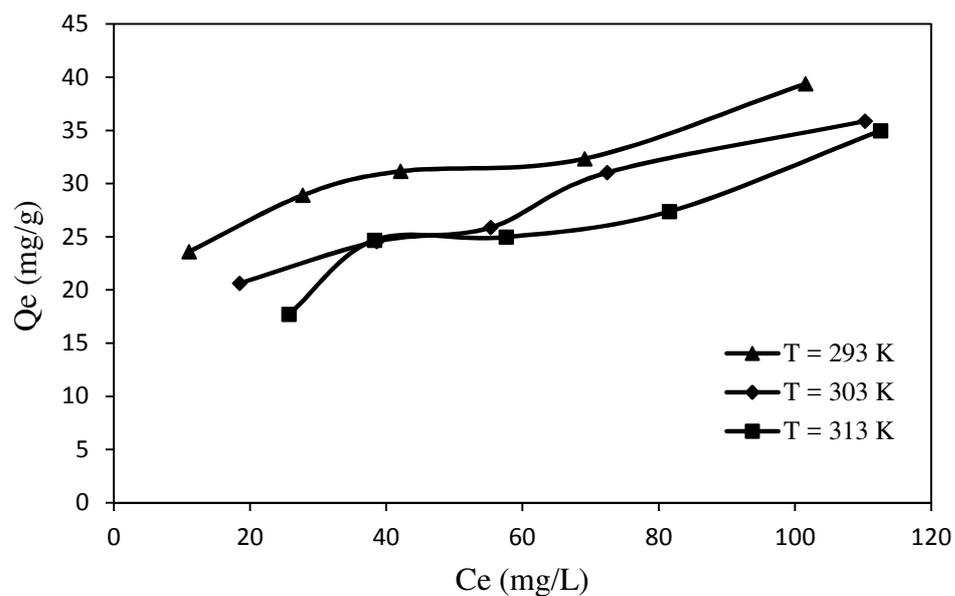


Figure III.20 : Effet de la température sur l'adsorption du J-P par la biomasse traitée.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \text{Ln } K_d$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{III.12})$$

$$\text{Ln } K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{III.13})$$

Où

K_d : Constante de distribution (L/g)

R : Constante des gaz parfaits (J/mol K)

T : Température absolue (K)

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux III.6 et III.7 et représentés graphiquement sur les figures III.21 et III.22.

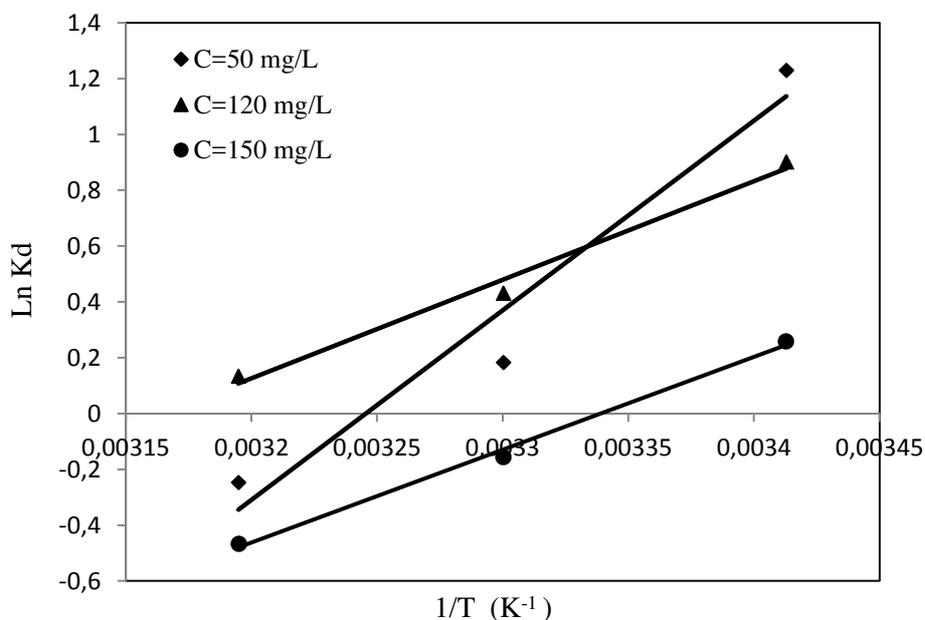


Figure III.21: Linéarisation de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de J-P par la biomasse brute.

Tableau III.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de J-P par la biomasse brute

C (mg/L)	Equation	R^2	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG (kJ/mol)		
					293 K	303 K	313 K
50	$y = 6794,6x - 22,053$	0,953	-56,493	-0,183	-2,769	-0,935	0,897
120	$y = 3529,1x - 11,168$	0,988	-29,342	-0,928	-2,135	-1,207	-0,278
150	$y = 3324,4x - 11,1$	0,996	-27,640	-0,922	-0,599	0,323	1,246

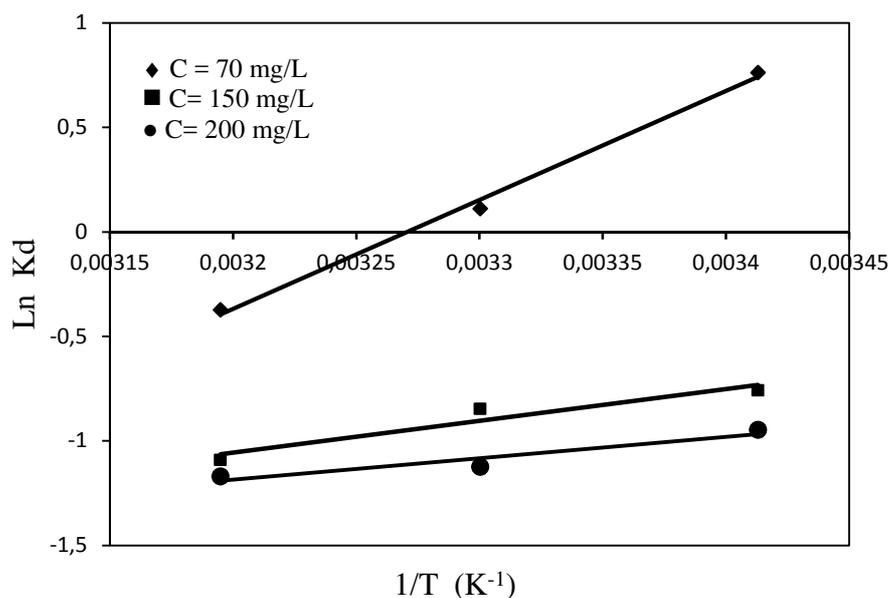


Figure III.22 : Linéarisation de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de J-P par biomasse traitée.

Tableau III.7: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de J-P par la biomasse traitée.

C (mg/L)	Equation	R ²	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG (kJ/mol)		
					293 K	303K	313K
70	$y = 5204,8 x - 17,023$	0,995	-43,275	-0,141	-1,805	-0,389	1,026
150	$y = 1514 x - 5,9$	0,921	-12,588	-0,049	1,785	2,275	2,766
200	$y = 1022,5 x - 4,457$	0,908	-8,501	-0,037	2,357	2,727	3,098

Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) ont été estimés dans la plage des concentrations initiales de colorant 50, 120 et 150 mg/L pour l'adsorbant brut et celles de 70, 150 et 200 mg/L correspond à l'adsorbant traité ont été rapportées dans les tableaux III.6 et III.7 respectivement. Les valeurs négatives de l'enthalpie indiquent que la réaction d'adsorption est exothermique et vue leur grandeurs on peut admettre que la réaction est de nature physique. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs démontrent la spontanéité du processus d'adsorption du colorant par notre biomasse, sauf que cette spontanéité diminue avec l'augmentation de la température, où l'adsorption de jaune de procion sur nos adsorbants est favorable à la température ambiante. Quant aux valeurs négatives des entropies, ceci indique que

le désordre des molécules augmente en phase aqueuse plutôt qu'à l'interface solide/liquide. Ces résultats ont été rapportés par les travaux de Karagoz et al.2008. [184], qui travaillait sur l'élimination du bleu de méthylène par le charbon actif provenant des résidus de tournesols (presseur huile).

Aux alentours de la température ambiante, l'ordre de distribution des molécules du colorant sur nos adsorbants augmente, le rapprochement des molécules de la phase solide à travers les canaux des fibres, crée donc une distribution plus organisée. La diminution de coefficient de distribution suivant l'augmentation de la température conduit semblablement à la réduction de l'affinité de soluté pour l'adsorbant.

CHAPITRE IV

L'ADSORPTION DU TRICHLOROPHENOL

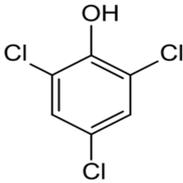
CHAPITRE IV: L'ADSORPTION DU TRICHLOROPHENOL

IV.1 INTRODUCTION

Les chlorophénols font partie des pesticides les plus utilisés en agriculture. Les trichlorophénols sont des dérivés organochlorés du phénol, où trois des atomes d'hydrogène ont été substitués par trois atomes de chlore. Il existe six différents isomères du trichlorophénol, en fonction de la position relative des atomes de chlore tel que le 2,4,6-trichlorophénol.

Le 2,4,6-trichlorophénol (ou 2,4,6-TCP) est un chlorophénol de formule brute $C_6H_3Cl_3O$. C'est un fongicide utilisé pour la conservation du bois ainsi qu'un intermédiaire dans la synthèse de nombreux composés chimiques. Il est obtenu par l'action directe du chlore sur le phénol à une température de 65 à 130 °C, sous une pression de 1,3 atmosphère, en présence d'un catalyseur (chlorure d'aluminium). Il est suspecté d'être un produit dangereux et même cancérigène [185,186]. Ces propriétés physico-chimiques sont mentionnées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques du 2,4,6-TCP.

Structure	
Formule brute	$C_6H_3Cl_3O$
Masse molaire	$197,446 \pm 0,011$ g/mol
pKa	6,21 (25 °C)
Température de fusion	69,5 °C
Température d'ébullition	240 °C
Solubilité	0,8 g·L ⁻¹ à 25 °C
Masse volumique	1,675 g·cm ⁻³ à 25 °C
Point d'inflammation	99 °C
Pression de vapeur saturante	0,035 mbar à 20 °C

IV.2 PREPARATION DES SOLUTIONS

La préparation de la solution mère a été faite en dissolvant 0,5 g de 2,4,6-trichlorophénol dans une fiole de 500 mL de solution de soude (NaOH) à $4 \cdot 10^{-3}$ N. Le choix du solvant alcalin est dû à la faible solubilité du soluté dans l'eau. A partir de la solution mère, on prépare des solutions filles à des concentrations différentes et chaque solution a été analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à une longueur d'onde bien déterminée.

La mesure de λ_{\max} a été faite avec une solution préparée de concentration 50 mg/L en 2,4,6-TCP à l'aide d'un Spectrophotomètre UV visible Specord 210 plus « Analytik Jena », le principe de dosage par la présente méthode a été mentionnée dans le chapitre précédent. La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) a été obtenue par balayage automatique entre 190 et 400 nm, le maximum d'absorbance a été enregistré à $\lambda_{\max} = 310$ nm.

IV.2.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons préparé des solutions diluées à partir de la solution mère de 2,4,6-TCP. L'analyse de ces concentrations a été effectuée par spectrophotométrie visible à une longueur d'onde de 310 nm dans le domaine UV. Les résultats de l'absorbance en fonction de la concentration sont représentés dans la figure IV.1.

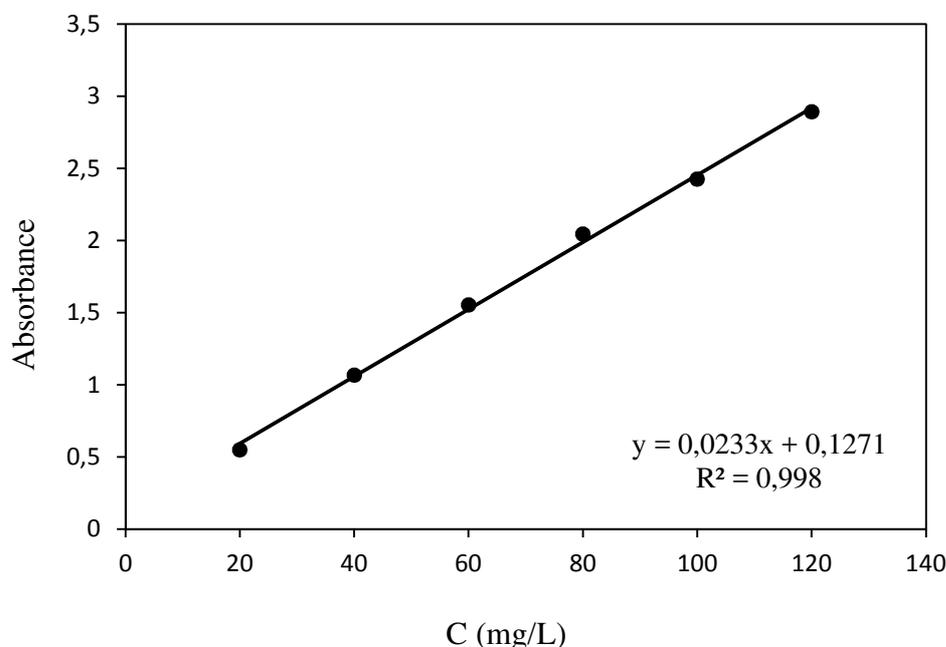


Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du 2,4,6-TCP à $\lambda_{\max} = 310$ nm

L'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration (C) du 2,4,6-TCP est : $A = 0,0233.C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,998$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation sera utilisée dans les prochaines expériences pour le calcul de la concentration.

IV.3 INFLUENCE DU pH SUR L'ADSORPTION

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. D'après la littérature le pH est un facteur qui intervient directement dans la modification de la charge électrique à la surface des solides, ce qui conditionne la performance des adsorbants [187-189].

a. Protocole

Dans une série de béchers, nous avons introduit 20 mL de solution connue de 2,4,6-TCP, mélangée à une masse de 50 mg du solide. Le pH est ajusté avec l'hydroxyde de sodium (0,1 N) et de l'acide chlorhydrique (0,1 N) dans la gamme pH de 2 à 9. Le mélange est agité pendant un temps de 2 heures, puis filtré à l'aide d'un filtre millipores de 0,20 μm . Les résultats d'adsorption du 2,4,6-TCP en fonction du pH sont montrés dans les figures IV.2 et IV.3.

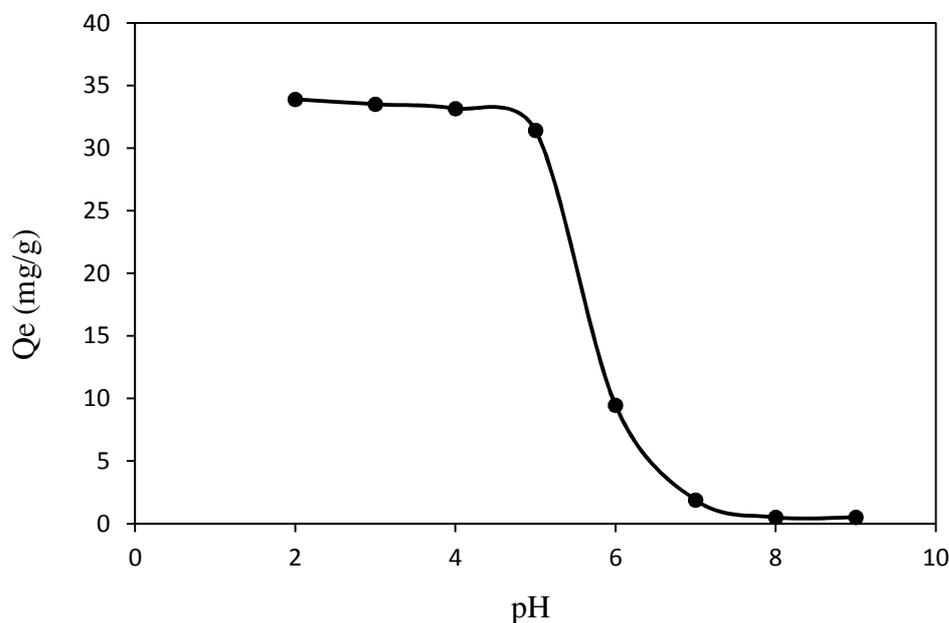


Figure IV.2: Influence du pH sur l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse brute.

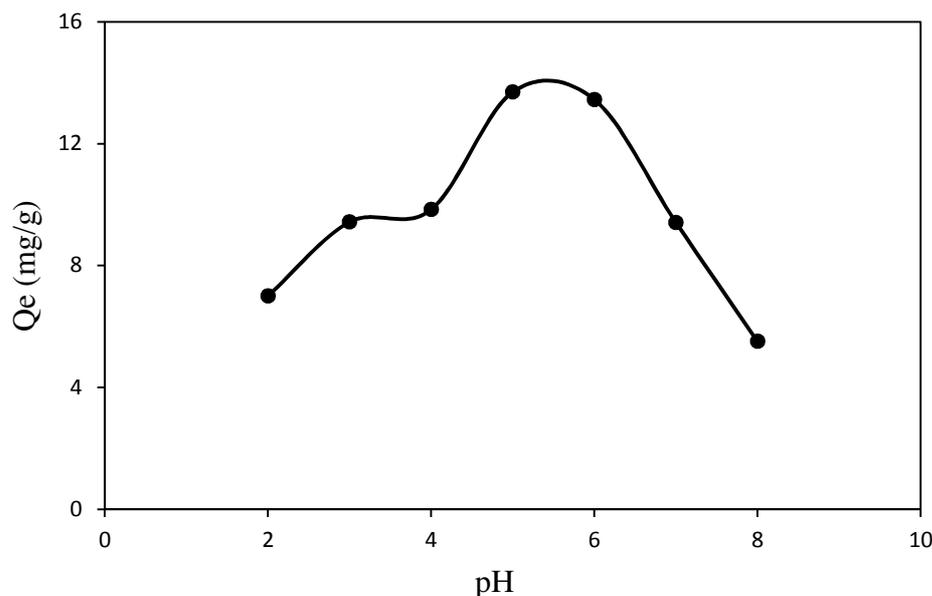


Figure IV.3: Influence du pH sur l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée.

D'après ces figures, on constate que la quantité adsorbée du 2,4,6-TCP par la biomasse brute est la plus élevée pour un pH compris entre 2 et 4, tandis que cette quantité a été importante à un pH de 5 dans le cas de la biomasse traitée. C'est à ce deux pH que va être établie l'étude d'adsorption du 2,4,6-TCP par nos adsorbants.

L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les différentes charges de nos adsorbants et le pesticide. Ces interactions augmentent lorsque le pH s'abaisse car la surface de l'adsorbant devient plus en plus chargée positivement lorsque la solution devient de plus en plus acide. En général, les espèces acides telles que les chlorophénols s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que certains adsorbants avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les adsorbants avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [190].

IV.4 ETUDE DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

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

IV.4.1 Détermination de temps d'équilibre

Pour déterminer le temps optimal, des volumes de 20 mL de la solution de 2,4,6-TCP à concentration de 100 mg/L sont mélangés avec 50 mg de chacun de nos adsorbants à la température ambiante. L'ensemble est agité à des temps allant de 5 min à 2 heures. La séparation est effectuée par le filtre millipore de 0,20 μm . Les concentrations résiduelles ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS à 310 nm. La quantité adsorbée est exprimée selon l'équation III.1. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV.4 et IV.5.

On constate d'après les figures que la quantité adsorbée de 2,4,6-TCP par l'adsorbant de biomasse brute et traitée, augmente avec le temps jusqu'à un palier d'équilibre qui est atteint 50 minutes pour la biomasse brute, tandis que dans le cas de la biomasse traitée, une heure a suffi pour atteindre l'équilibre. Il est important de noter que cette adsorption est un processus rapide qui se déroule dans les premiers temps, ce qui est confirmé par le taux d'élimination de TCP, qui est de 80% enregistré à 30 minutes du début de l'adsorption.

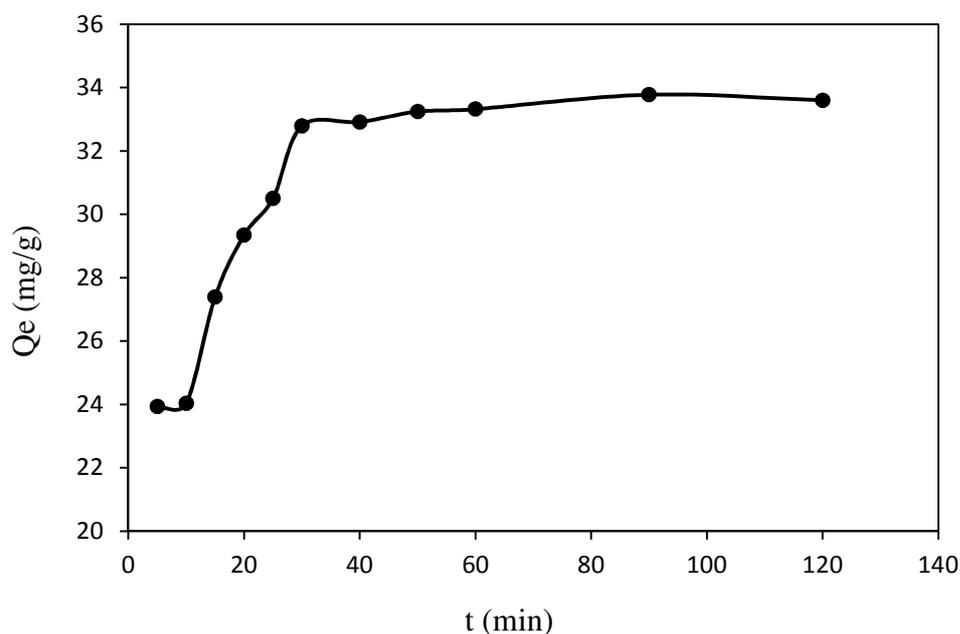


Figure IV.4: Cinétique d'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse brute.

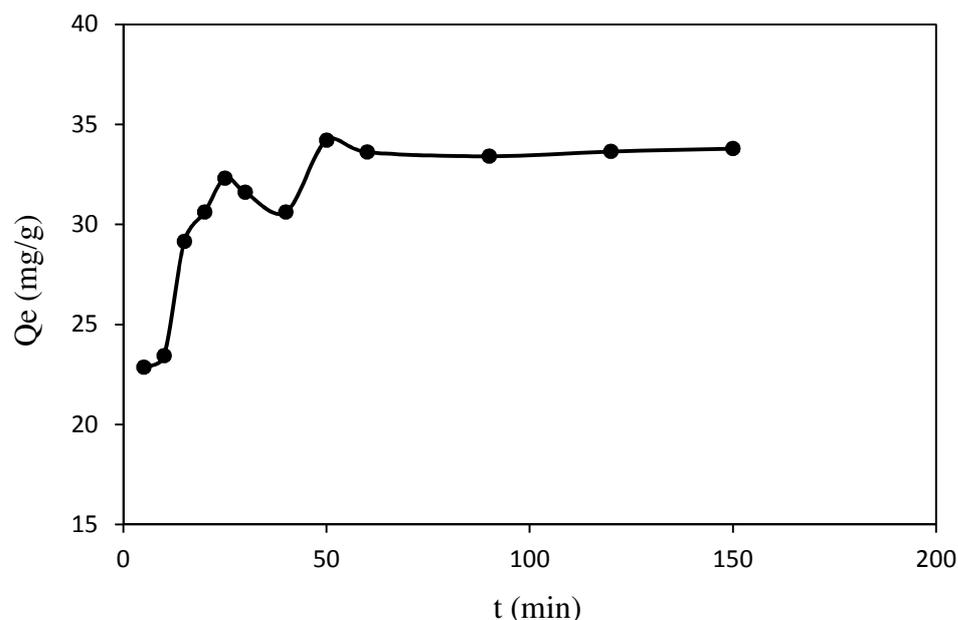


Figure IV.5: Cinétique d'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée.

IV.4.2 Cinétique de pseudo-premier ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation III.2 citée dans chapitre III. Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (Figures IV.6 et IV.7). Les valeurs de la quantité adsorbée Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 pour la concentration utilisée sont données sur le tableau IV.2.

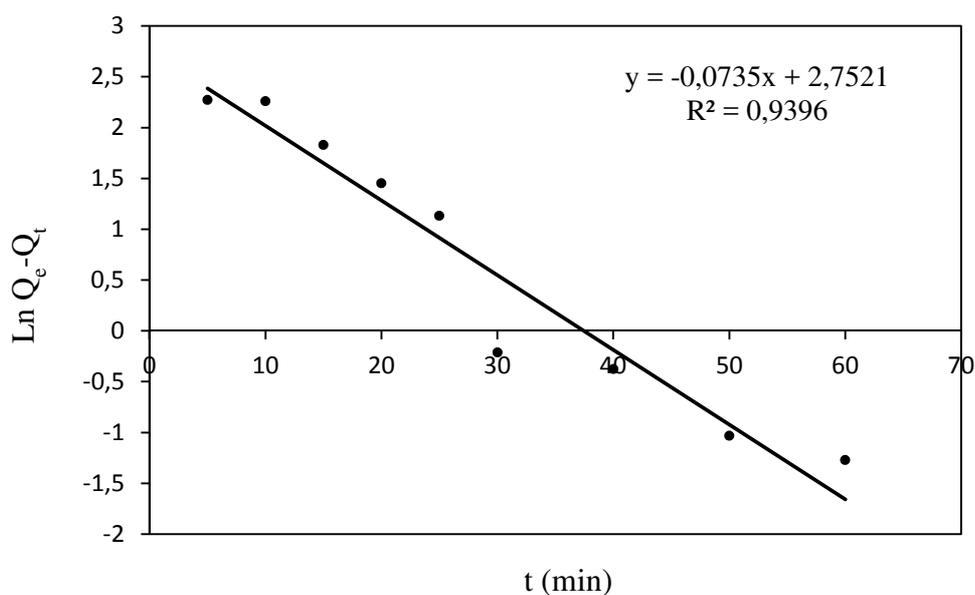


Figure IV.6: Cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre de 2,4,6-TCP par biomasse brute.

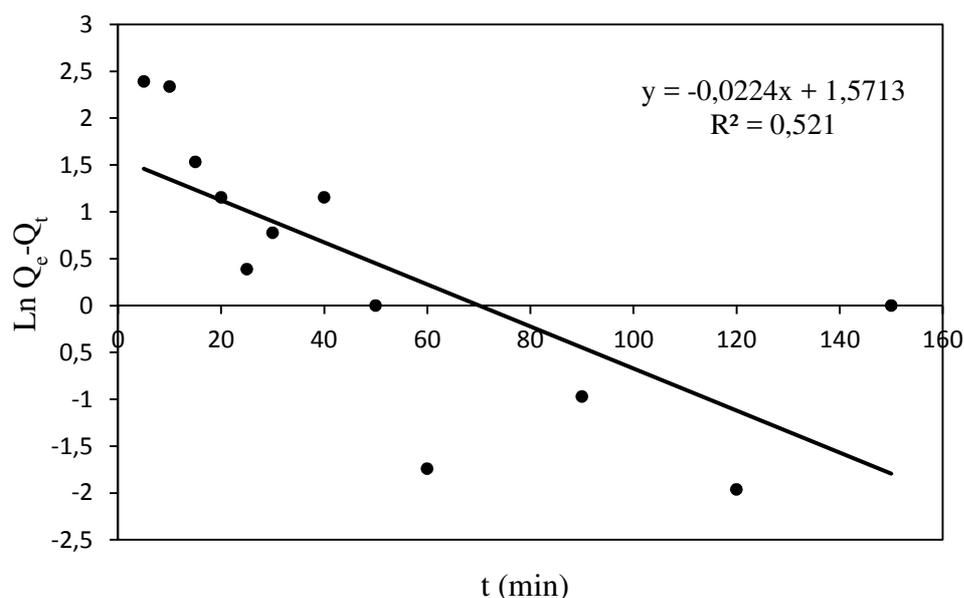


Figure IV.7: Cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre de 2,4,6-TCP par biomasse traitée.

IV.4.3 Cinétique de pseudo-second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre, elle est représentée par la formule III.4 mentionnée dans le chapitre III. Les figures IV.8 et IV.9 montrent l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption de 2,4,6-TCP sur nos adsorbants brut et traité. Les valeurs de la quantité adsorbée Q_e , les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le tableau IV.2.

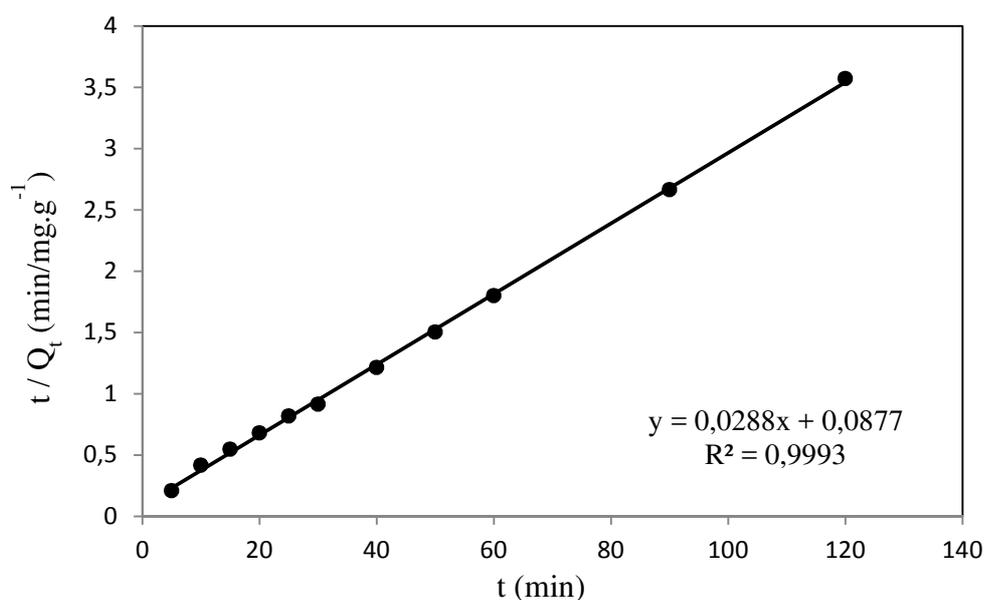


Figure IV.8: Cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre de 2,4,6-TCP sur biomasse brute.

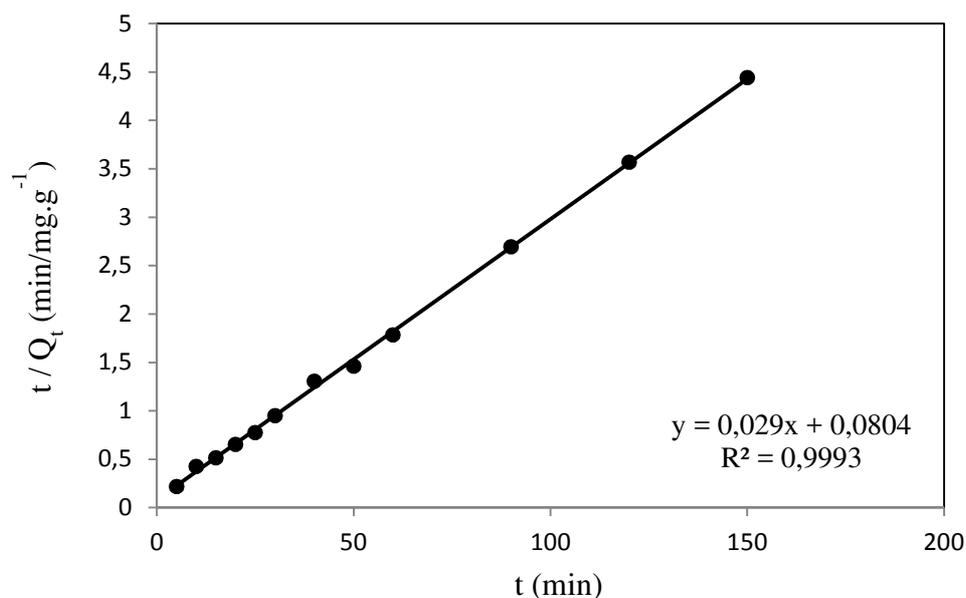


Figure IV.9: Cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre de 2,4,6-TCP sur biomasse traitée.

IV.4.4 Modèle de la diffusion intra particulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif, où ils ont montré que la quantité adsorbée (Q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k_{int}). L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée simplement par l'équation III.6 (Chapitre III).

Les figures IV.10 et IV.11 présentent le tracé de ce modèle pour la concentration utilisée en 2,4,6-TCP de 100 mg/L. Les valeurs de la constante de diffusion externe k_{int} , ainsi que celles de R^2 sont données sur les tableaux IV.2.

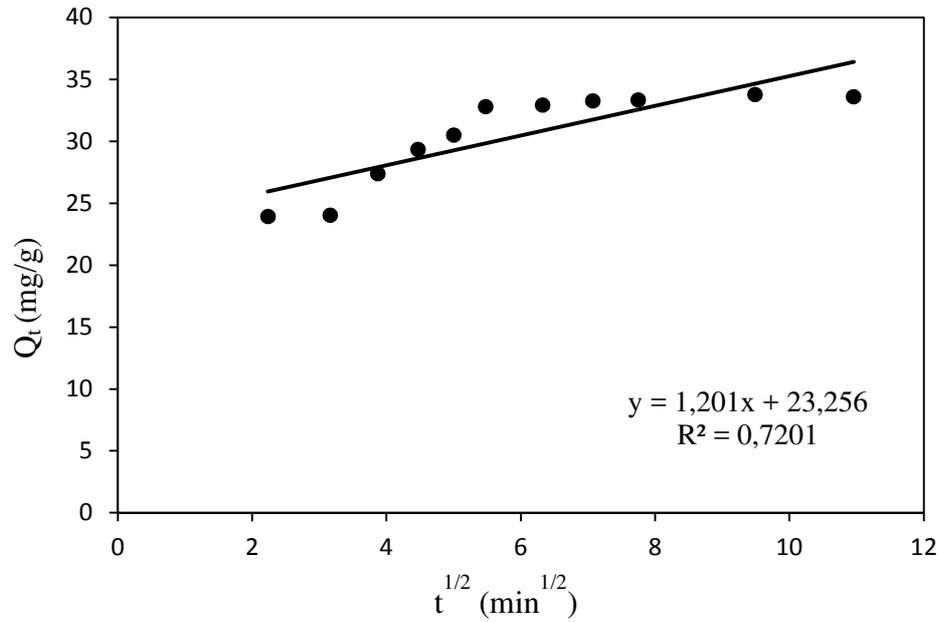


Figure IV.10 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du 2,4,6-TCP par biomasse brute.

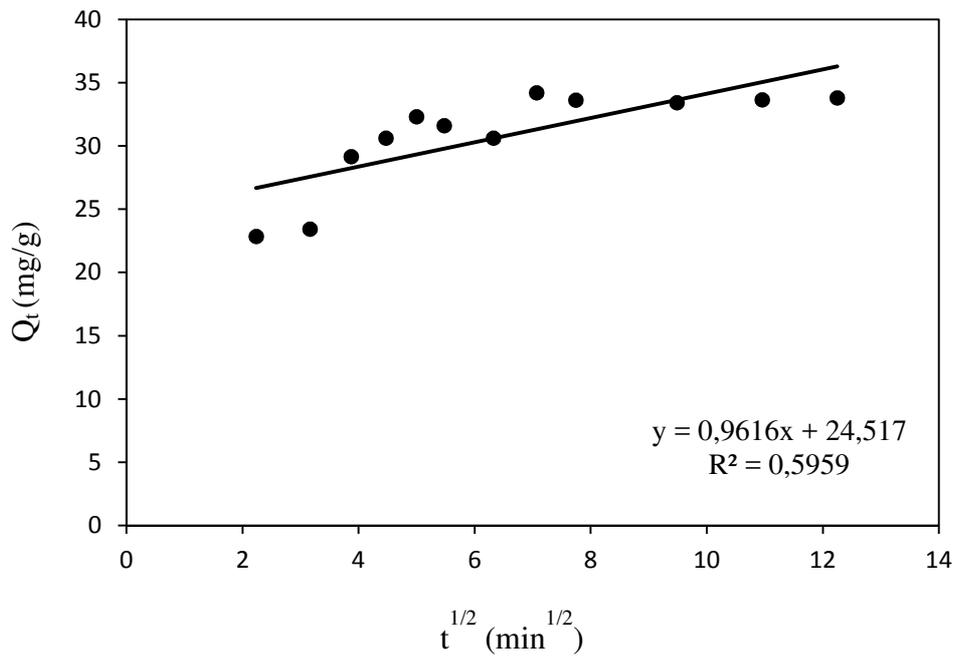


Figure IV.11 : Diffusion intra particulaire pour l'adsorption du 2,4,6-TCP par biomasse traitée.

Tableau IV.2: Constantes de cinétique de l'adsorption du 2,4,6-TCP.

$C_0 = 100 \text{ mg/L}$		Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Diffusion intra-particule		
Adsorbant	$Q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	Q_e (mg/g)	R^2	k_{int} ($\text{mg/g.min}^{0.5}$)	C	R^2
B.Brute	33,776	0,073	15,675	0,939	0,009	34,722	0,999	1,201	23,256	0,720
B.Traitée	33,789	0,022	4,813	0,521	0,011	34,483	0,999	0,962	24,517	0,596

D'après les résultats obtenus, les faibles valeurs du coefficient de régression (R^2) du modèle cinétique du premier ordre, laisse supposer que l'adsorption n'obéit pas à ce type de cinétique. Les capacités d'adsorption viennent confirmer cette hypothèse, puisque leurs valeurs obtenues graphiquement ne correspondent pas à celles trouvées expérimentalement.

D'après les figures IV.8 et IV.9, le pseudo-second ordre est le modèle approprié à l'adsorption du 2,4,6-TCP sur nos adsorbants, puisque les valeurs de coefficient de corrélations R^2 sont très proches de l'unité. Ceci est confirmé par le fait que les valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentales et théoriques sont presque identiques. D'autre part, le modèle intra particule a des coefficients de corrélation (R^2) autour des valeurs de 0,720 et 0,596. C'est résultats montrent que les données expérimentales ne suivent pas le modèle d'adsorption intra particule.

IV.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient à partir d'expériences en batch ou l'on mesure la concentration de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

On introduit successivement une masse optimale de 50 mg d'adsorbant dans des récipients remplis de 20 mL de la solution de 2,4,6-TCP à des concentrations initiales variant de 100 à 300 mg/L. L'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé d'une heure à température ambiante de 20 °C et à pH fixe. Après l'analyse du surnageant, on trace la quantité d'adsorbat Q_e (exprimée en mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbat restante en solution C_e (exprimé en mg/L). Les résultats de calcul sont présentés dans les figures IV.12 et IV.13.

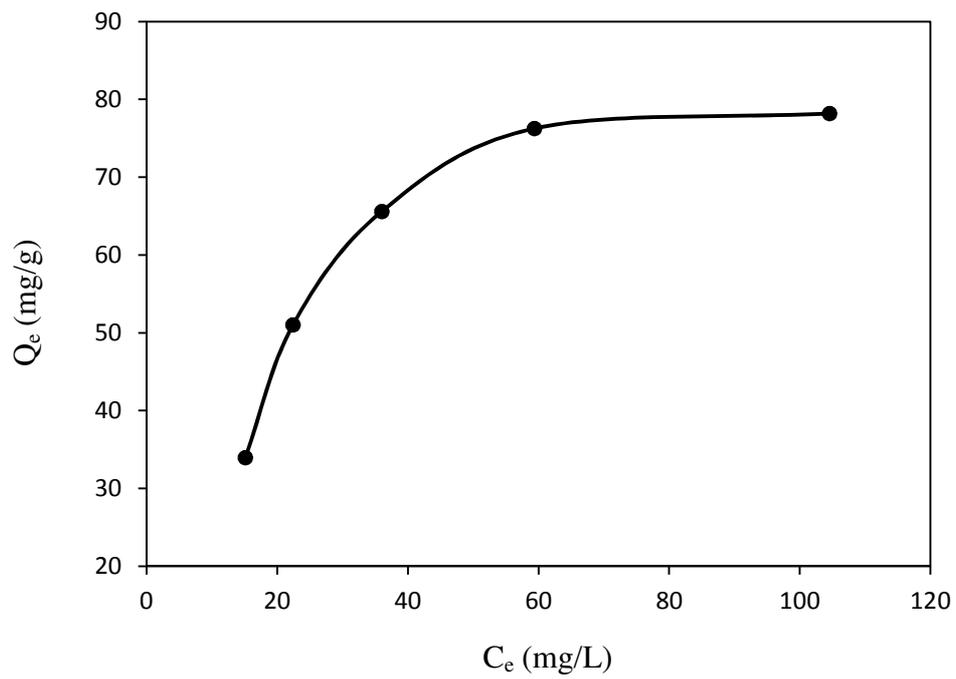


Figure IV.12: Isotherme d'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse brute.

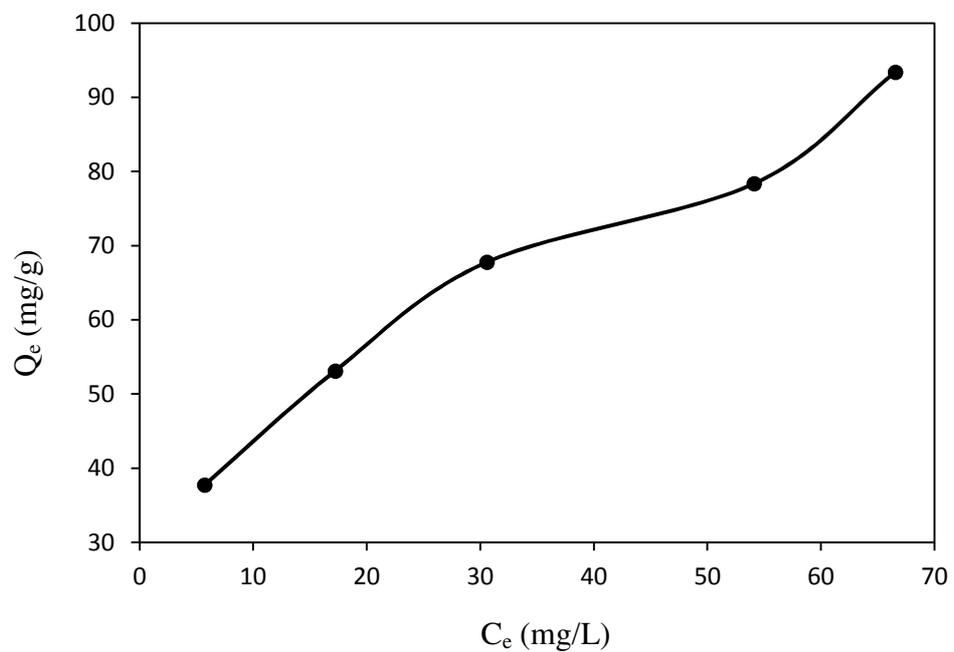


Figure IV.13: Isotherme d'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée.

IV.5.1 Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir s'exprime suivant l'équation III.7. Le tracé de C_e/Q_e en fonction de C_e permet de déterminer Q_m et k_L . Les résultats de ce modèle sont cités dans le tableau IV.3 et représentés graphiquement dans les figures IV.14 et IV.15.

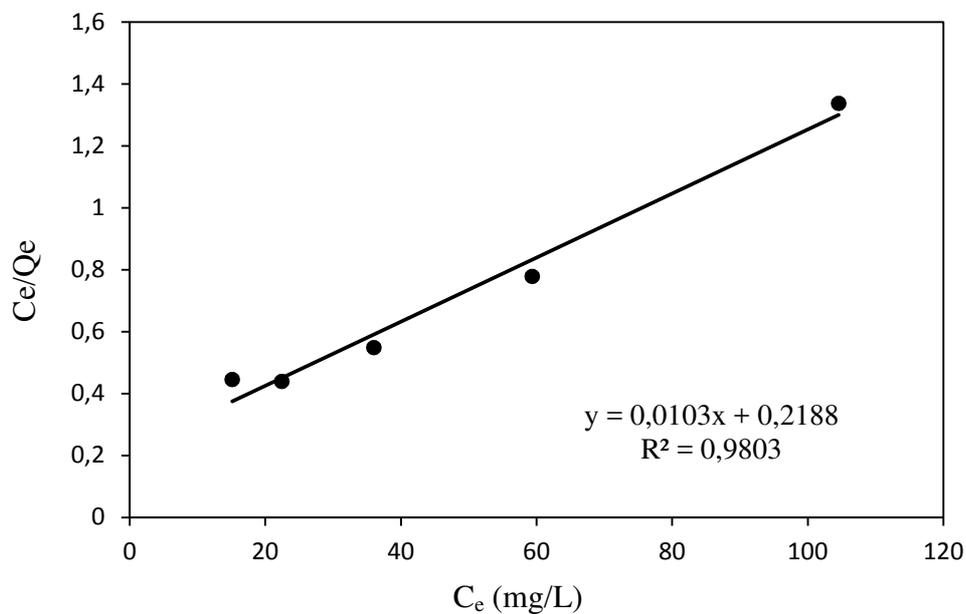


Figure IV.14: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du 2,4,6-TCP sur biomasse brute.

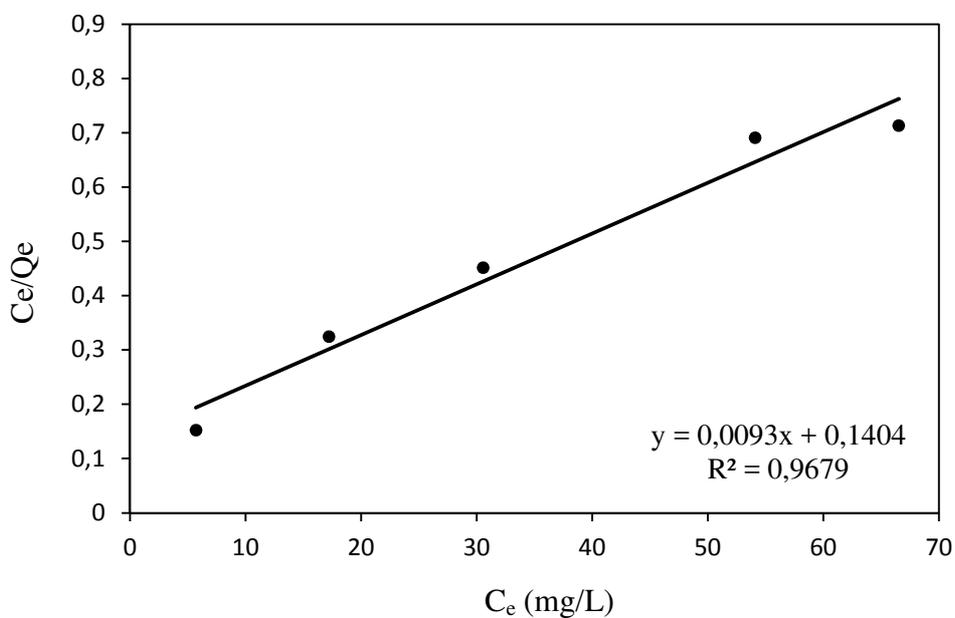


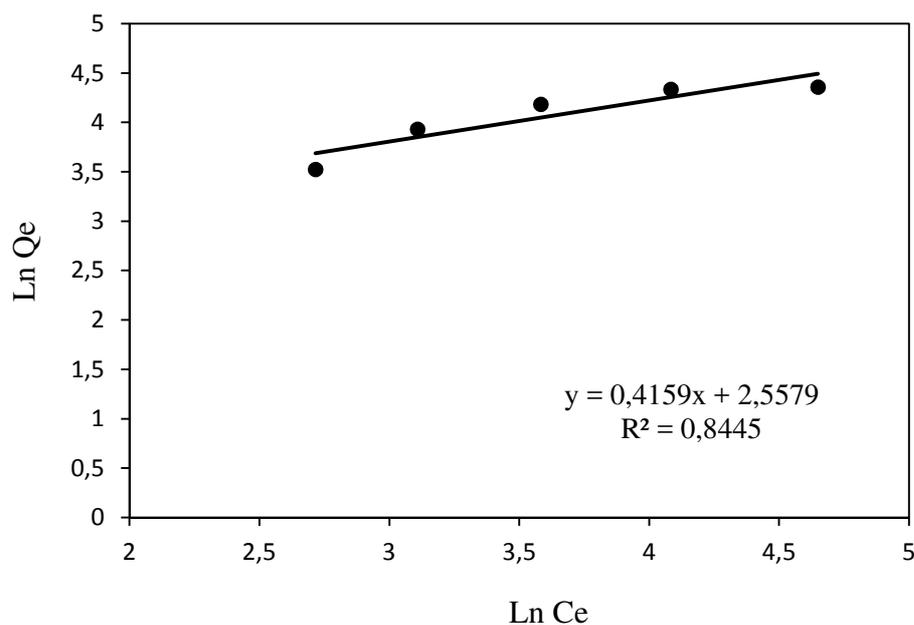
Figure IV.15: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du 2,4,6-TCP sur biomasse traitée.

Tableau IV.3: Paramètres de modèle Langmuir de l'adsorption du 2,4,6-TCP.

Adsorbant	Equation de Langmuir	Q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2
Biomasse brute	$y = 0,0103x + 0,2188$	97,087	0,0471	0,980
Biomasse traitée	$y = 0,0093x + 0,1404$	107,527	0,0662	0,968

IV.5.2 Modèle de Freundlich

Le deuxième modèle qui peut représenter nos isothermes, est l'équation de Freundlich, qui s'exprime suivant la relation III.9. Le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer $1/n$ et k_F . Les résultats de ce modèle sont figurés dans le tableau IV.4 et et représentés dans les figures IV.16 et IV.17.

**Figure IV.16 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du 2,4,6-TCP par biomasse brute.

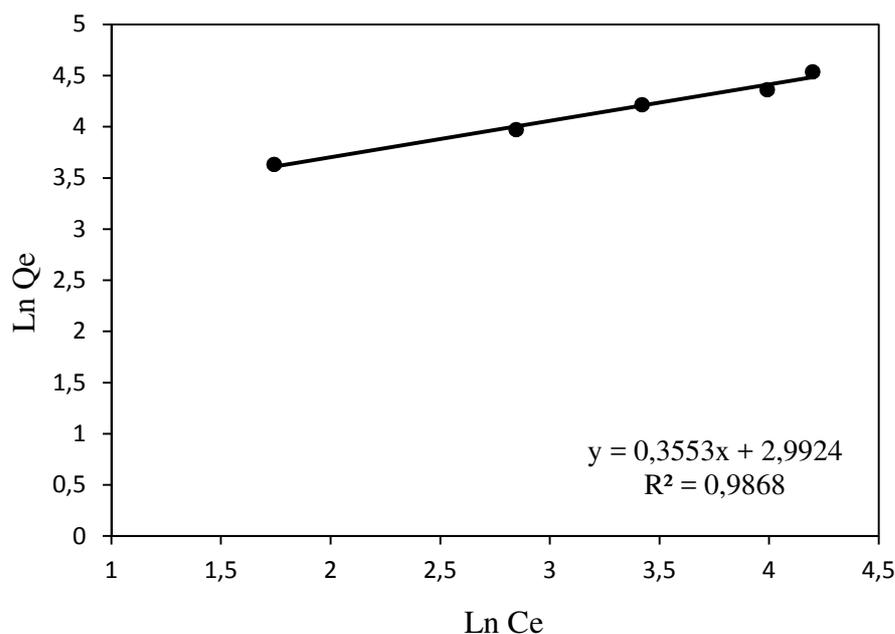


Figure IV.17: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du 2,4,6-TCP par biomasse traitée.

Tableau IV.4: Paramètres de modèle Freundlich de l'adsorption du 2,4,6-TCP.

Adsorbant	Equation de Freundlich	1/n	k _F	R ²
Biomasse brute	$y = 0,4159x + 2,5579$	0,416	12,908	0,844
Biomasse traitée	$y = 0,3553x + 2,9924$	0,355	19,933	0,987

Les résultats expérimentaux ont été représentés par les modèles les plus employés Langmuir et Freundlich. La figure IV.12 montre que l'isotherme d'adsorption du 2,4,6-TCP par l'adsorbant brut présente une allure classique d'isotherme de type (L) sous-groupe (I) selon la classification de Giles et al. [181], la saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation. Le modèle de Langmuir indiqué par la figure IV.14 donne une bonne représentation de l'isotherme de l'adsorption du 2,4,6-TCP par la biomasse brute, où la valeur du coefficient de corrélation R² est de 0,980. Ces résultats indiquent une probable formation de la monocouche sur la surface de biomasse.

Une augmentation rapide de la quantité adsorbée pour les concentrations faibles puis elle se stabilise aux concentrations élevées, jusqu'à une capacité appréciable d'adsorption de 78,18 mg/g pour l'adsorbant brut. Ceci montre que l'adsorption était favorable, suite à la faible valeur de la constante d'équilibre k_L (0,04 L/mg), et que l'adsorbant présente une capacité d'adsorption

limitée (Q_m). Tous les sites actifs sont identiques, ils ne peuvent renfermer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un matériau microporeux [191]. Néanmoins, même si l'équation de Langmuir obtenue ne permet pas de rendre compte précisément des mécanismes d'adsorption, elle présente une relation empirique simple permettant de décrire les courbes expérimentales obtenues.

Pour ce qui est du modèle de Freundlich, la valeur de coefficient de corrélation pour la biomasse traitée, indique une favorisation pour la formation de multicouche, vue la grande capacité d'adsorption enregistrée par rapport à la biomasse brute. L'adsorption du 2,4,6-TCP sur l'adsorbant traité présente une allure d'isotherme de type (L) sous-groupe (II) suivant Giles et al. [181] (Figure IV.13). Le modèle du Freundlich était bon pour décrire les données de l'équilibre de l'adsorption de 2,4,6-TCP sur l'adsorbant traité (Figure IV.17), en impliquant la présence de sites très énergiques, ce qui permet d'obtenir une capacité d'adsorption de l'ordre de 93,38 mg/g [192]. Les valeurs de $1/n$ indiquent la déviation de linéarité d'isotherme de l'adsorption, si $1/n = 1$, l'adsorption est linéaire c.-à-d. les sites de l'adsorption sont homogènes. L'efficacité de l'adsorbant est d'autant plus élevée que le coefficient $1/n$ est petit ($0,1 < 1/n < 0,5$), ce dernier était 0,355 preuve d'une adsorption favorable.

IV.6 ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

Nous avons étudié l'influence de la température sur l'adsorption du 2,4,6-TCP. Cependant, une masse de 50 mg de chaque adsorbant est mise en suspension dans une solution de 20 mL avec des concentrations allant de 100 à 300 mg/L. Les températures des mélanges ont été fixées à 30 et 40 °C à l'aide d'un bain thermostaté. L'agitation magnétique de la suspension assure d'une part la bonne dispersion de l'adsorbant et l'homogénéité thermique dans la solution. La constante de distribution K_d a été calculée suivant la relation III.13.

La quantité adsorbée Q_e est déterminée toujours selon l'équation III.1, les résultats de la constante de distribution K_d sont représentés graphiquement dans les figures IV.18 et IV.19.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les équations III.12 et III.13. Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux IV.5 et IV.6.

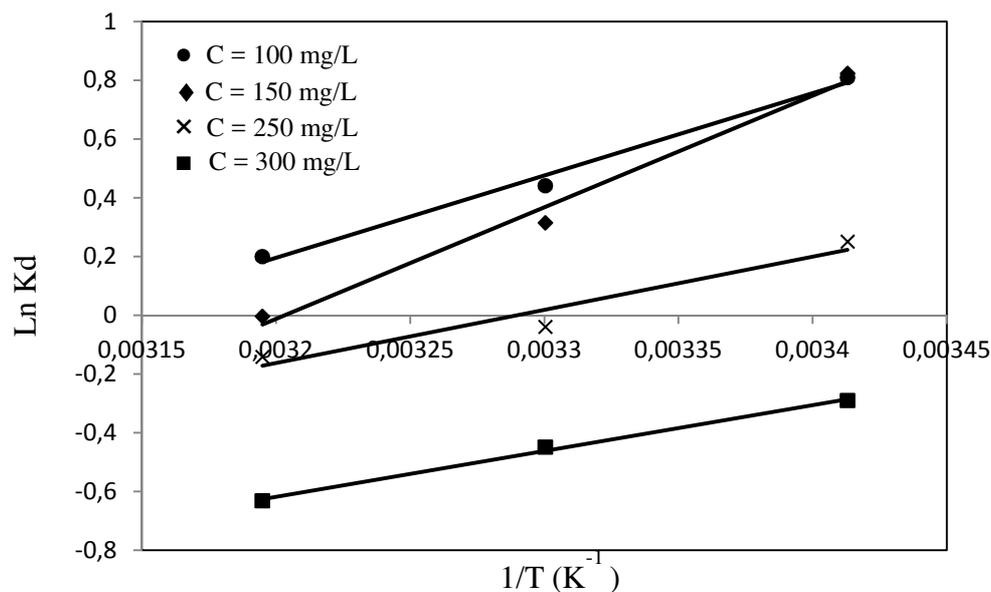


Figure IV.18: Linéarisation de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de 2,4,6-TCP par la biomasse brute.

Tableau IV.5: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse brute

C (mg/L)	Equation	R ²	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG (kJ/mol)		
					293 K	303 K	313 K
100	$y = 2800x - 8,764$	0,989	-23,280	-0,073	-1,929	-1,200	-0,471
150	$y = 3797,2x - 12,16$	0,987	-31,572	-0,101	-1,941	-0,929	0,081
250	$y = 1809,3x - 5,952$	0,939	-15,043	-0,049	-0,542	-0,047	0,447
300	$y = 1559,5x - 5,607$	0,996	-12,966	-0,047	0,694	1,160	1,627

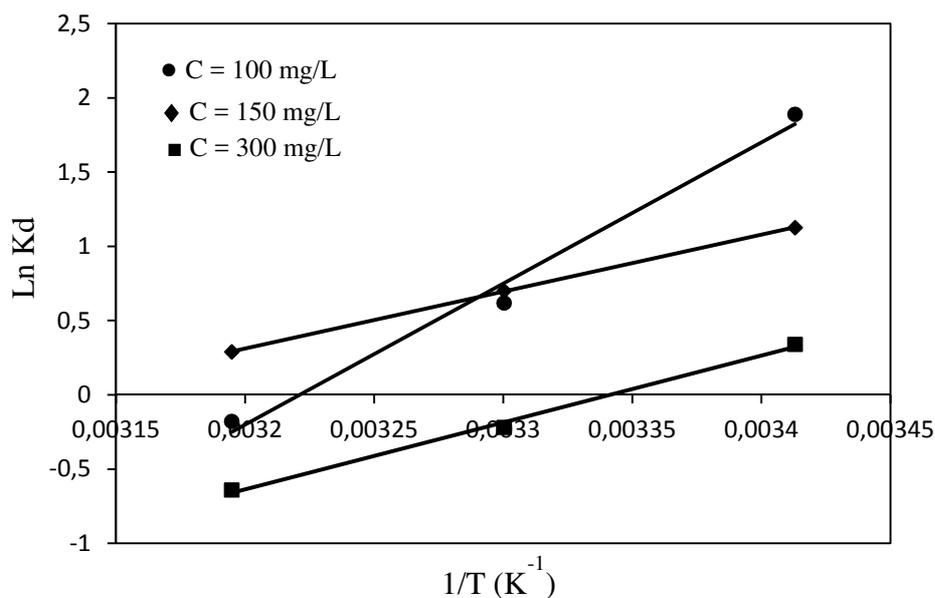


Figure IV.19: Linéarisation de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$ de l'adsorption de 2,4,6-TCP par la biomasse traitée.

Tableau IV.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du 2,4,6-TCP sur la biomasse traitée

C (mg/L)	Equation	R ²	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG (kJ/mol)		
					293 K	303 K	313 K
100	$y = 9500,5x - 30,60$	0,987	-78,991	-0,2545	-4,438	-1,894	0,650
150	$y = 3835,6x - 11,96$	0,999	-31,891	-0,099	-2,747	-1,753	-0,758
300	$y = 4496,7x - 15,02$	0,996	-37,387	-0,125	-0,785	0,464	1,714

On peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption n'a pas amélioré les capacités d'adsorption pour les deux adsorbants, cette constatation est remarquable suite à la réduction de la quantité adsorbé en fonction de l'augmentation de la température (Figures IV.20 et IV.21). Donc la diminution de coefficient de distribution suivant l'augmentation de la température, conduit à la réduction de l'affinité de soluté vis-à-vis l'adsorbant.

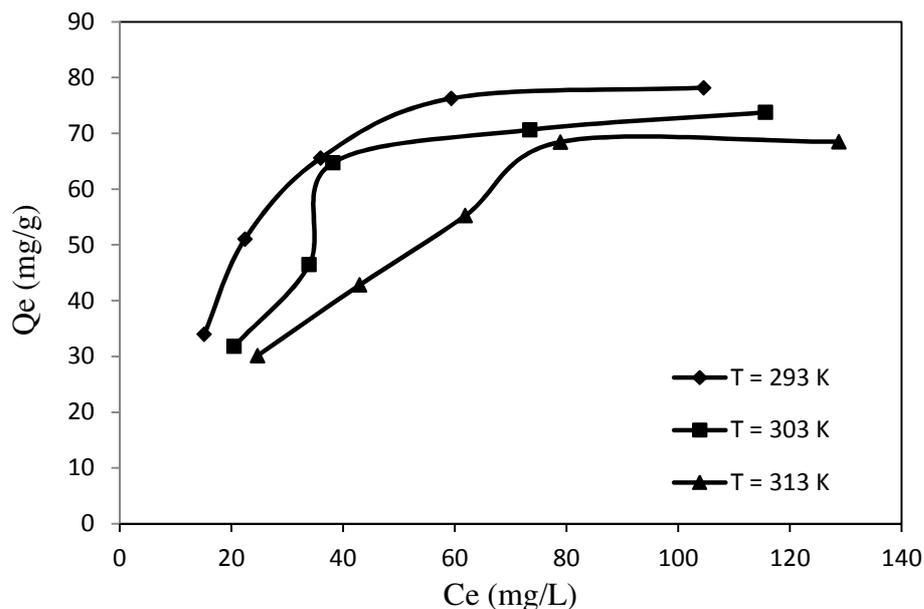


Figure IV.20 : Effet de la température sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par biomasse brute.

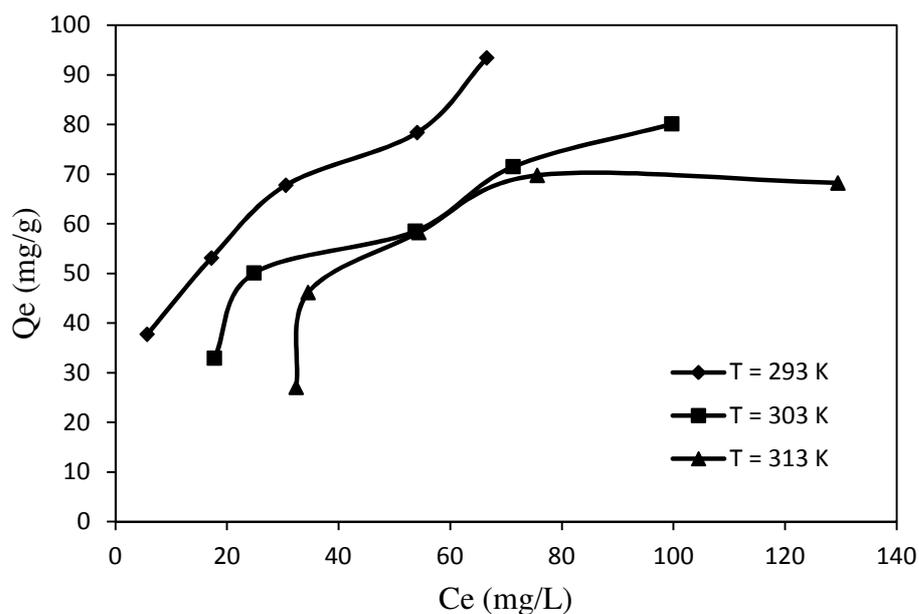


Figure IV.21 : Effet de la température sur l'adsorption de 2,4,6-TCP par biomasse traitée.

Les résultats montrent que le processus d'adsorption sur les deux adsorbants de biomasses, se déroule de façon spontanée et favorable, dû aux valeurs négatives de l'énergie de Gibbs ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs de ΔH négatives, montrent que les réactions sont exothermiques. Les grandeurs des valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos échantillons confirment que les interactions avec le pesticide sont de nature physique pour tous les systèmes ($\Delta H < 50$ kJ/mol). La valeur négative de l'entropie confirme bien que les atomes perdent des degrés de

liberté durant le processus d'adsorption, c'est-à-d en phase aqueuse plutôt qu'à l'interface solide/liquide.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse est l'étude de l'utilisation des déchets municipaux fermentescibles pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques (colorants et pesticides), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Cette opportunité de valorisation de ce type de déchets est aussi une tentative de comprendre le mode de fixation des polluants organiques par ces matériaux en solution aqueuse.

A la lumière des résultats obtenus dans cette thèse, il apparaît que les propriétés de notre matériau sont sensiblement affectées par les activations chimiques et thermiques, parmi les résultats les plus marquants, sont ceux de pH d'équilibre, point de zéro charge et la surface spécifique. Les images de Microscope électronique à balayage des deux matériaux (brut et traité) montrent que l'état de la surface est toujours hétérogène, irrégulier et poreux. Notons que le traitement chimique de la biomasse affecte sensiblement l'état de la surface. Les spectres Infra Rouge montrent une distribution similaire des pics identifiés pour les deux matériaux avec un changement marqué dans la section d'élongation.

Les résultats de l'adsorption du colorant réactif (MX-3R) et le pesticide (2,4,6 trichlorophénol) par les déchets ménagers ont montré que, la rétention de ces molécules est achevée au bout d'un temps d'équilibre égal respectivement à 50 et 60 minutes, pour le support brut et traité. L'étude de l'effet du pH a montré que le taux d'élimination a atteint son maximum à l'intervalle de pH 2 à 4. L'effet de la concentration initiale et de la température ont aussi été examinés.

Les résultats de l'étude cinétique pour l'ensemble des polluants, montrent que la réaction d'adsorption est plus ou moins lente. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle du pseudo second ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque modèle.

Selon les concentrations initiales choisies des deux polluants, les données expérimentales des isothermes sont bien interprétées par les modèles de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich. Pour le colorant, le modèle de Langmuir-Freundlich décrit mieux les données des isothermes d'adsorption sur l'adsorbant brut, par contre dans le cas du solide traité, le modèle de

Langmuir donne de bons ajustements. Par comparaison, l'effet du traitement chimique du bio-adsorbant augmente considérablement l'efficacité de rétention du pesticide.

Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) ont été estimés dans la plage des concentrations initiales de colorant et de pesticide. Les valeurs des trois paramètres thermodynamiques sont généralement négatives, indiquant que la réaction d'adsorption est de nature physique, exothermique et spontanée. La spontanéité diminue avec l'augmentation de la température, où l'adsorption de deux polluants sur nos adsorbants est favorable à la température ambiante.

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

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

ANNEXE

METHODES DE REFERENCE : DETERMINATION DE LA COMPOSITION ELEMENTAIRE DE BIOMASSE

I) Dosage de l'azote total (Méthode de Kjeldahl)

I.1) Mode opératoire

a) Minéralisation

Nous introduisons dans un matras de Kjeldahl 5 g de l'échantillon de laboratoire puis 20 mL de H_2SO_4 concentré avec précaution. Un mélange catalyseur composé de 5 g de K_2SO_4 , 5 g de $CuSO_4$ et 0,25 g de sélénium est ensuite ajouté. L'ensemble est agité soigneusement. Nous portons le matras sur une chauffe ballon (Figure I.1) où le mélange est chauffé d'abord doucement, puis plus fort après la disparition des fumées, en agitant souvent. Lorsque le mélange se décolore et prend une teinte légèrement verdâtre, il reste toujours des résidus de charbon colorés en noir, nous notons l'heure et nous poursuivons l'attaque à ébullition durant une heure. Ensuite, le mélange est laissé en vue d'un refroidissement progressif.



Figure I.1 : Dispositif de minéralisation

b) Distillation

Lorsque la température du mélange est voisine de celle du laboratoire, on dilue la suspension contenue dans le matras. Ensuite, cette liqueur est neutralisée par la soude concentrée en présence de phénolphtaléine. Après, on raccorde le matras à l'appareil de distillation (Figure I.2) pour être chauffé fortement, les vapeurs d'ammoniac et d'eau sont entraînées dans une colonne réfrigérante où elles se condensent. Le distillat riche en ammoniac est recueilli dans

un b cher qui contient 30 mL d'acide borique (4%) et quelques gouttes de Tashiro (100 mg de rouge de méthyle, 60 mg de bleu de méthylène dans 100 mL d'alcool éthylique à 95 ) comme indicateur. On met la distillation en route jusqu'à l'obtention de 100 mL environ de distillat.



Figure I.2 : Dispositif de distillation

c) Titrage

La solution obtenue précédemment est titrée à l'aide d'une solution de H₂SO₄ 0,1N

I.2) Détermination de la teneur en azote total

Dans l'étape de minéralisation, en présence d'acide sulfurique concentré et chaud, le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote des composés organiques se retrouvent sous forme de CO₂, H₂O et NH₃. L'acide sulfurique étant en excès,

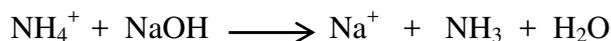


L'azote total est donc obtenu sous la forme minérale NH₄⁺ (ion d'ammonium). Au cours de la minéralisation, l'acide sulfurique est partiellement décomposé et réduit en SO₂ et SO₃ qui forment des fumées blanches irritantes et toxiques.

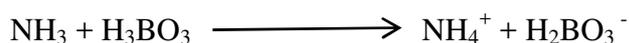
Après minéralisation, l'azote se trouve dans le minéralisât sous forme de NH₄⁺. Le dosage de l'azote total est un dosage acide-base. Les ions ammonium du minéralisât se trouvant dans un excès d'acide sulfurique, on ne peut les doser directement.

Dans un premier temps on va donc déplacer les ions ammonium du minéralisât sous forme de NH₃ (ammoniac), puis il faudra récupérer l'ammoniac seul pour pouvoir le doser à l'aide d'acide sulfurique. Pour isoler l'ammoniac on procède par distillation.

Le minéralisât est ainsi tout d'abord neutralisé puis alcalinisé en ajoutant de soude en excès. On a alors :



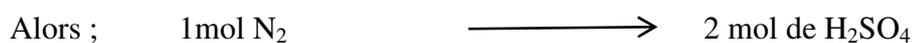
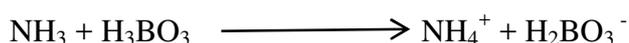
Par distillation du minéralisât alcalinisé, le NH_3 se dégage sous forme de vapeurs que l'on capte, que l'on condense et que l'on recueille pour le dosage. L'ammoniac est recueilli dans une solution d'acide borique (H_3BO_3). L'acide borique est un acide faible qui ne réagit pas avec l'ammoniac, il sert simplement de piège à ammoniac, suivant la réaction :



On effectue un dosage acido-basique d'ammoniac par une solution titrée d'acide sulfurique H_2SO_4 0,1N. Donc un volume de 4,3 mL marqué qui a assuré le virage.

I.3) Calcul des résultats

Nous avons que ;



$$1 \text{ mol } \text{N}_2 = 2 (\text{M}_{\text{acide}} \cdot \text{V}_{\text{acide}})$$

$$n_{\text{N}_2} = 2 \left(\frac{0,1}{2} \right) 4,3 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{\text{N}_2} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{N}_2\% = \frac{n_{\text{N}}(\text{mol}) \cdot \text{M}_m\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{m(\text{g})} \times 100$$

Où :

n_{N_2} : Nombre de mole de l'azote en (mol) ;

M_m : La masse molaire de l'azote en (g/mol) ;

m : la masse de l'échantillon à analyser en (g).

II) Dosage de l'azote minéral

II.1) Mode opératoire

a) Extraction

On verse 20 mL du KCl 1N dans un flacon contenant 5g de l'échantillon de laboratoire puis le tout est mis sous agitation pendant 1 heure. La suspension est filtrée, le filtrat est récupéré dans une fiole jaugée de 200 mL. Le volume est complété avec de l'eau distillée.

b) Dosage de l'azote ammoniacal

On met 20 mL de la solution précédente dans un matras de Kjeldahl, cet échantillon est distillé après alcalinisation du milieu avec MgO en présence de phénolphaléine. Le distillat est recueilli dans 30 mL de H₃BO₄ à 3% en présence de l'indicateur coloré Taschiro. La distillation est suivie par le dosage volumétrique de l'azote ammoniacal, ces deux étapes sont les mêmes que celles décrites dans le dosage de l'azote total.

c) Dosage de l'azote nitrique

Lorsque la distillation de l'azote ammoniacal est achevée, nous enlevons le matras de l'appareil, nous ajoutons 10 mL d'eau distillée et 0,1 g de réactif Dewarda au distillat puis une nouvelle distillation est effectuée.

Le dosage et la distillation sont réalisés comme précédemment.

II.2) Expression des résultats

Comme pour l'azote total, 1 mL de H₂SO₄ à N/70 correspond à 0,1 mg d'azote ammoniacal ou nitrique.

III) Détermination de l'azote organique

La quantité d'azote organique est déterminée par soustraction de l'azote minérale de la quantité d'azote totale.

IV) Dosage du carbone organique (Méthode Anne)

IV.1) Mode opératoire

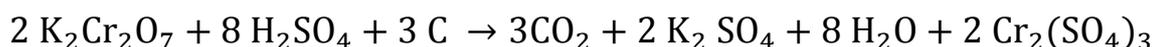
Nous plaçons la prise d'essai de 0,25 g de l'échantillon dans un ballon en verre pyrex de 250 mL, à col rodé adaptable sur une colonne réfrigérante. Nous ajoutons ensuite 10 ml de solution aqueuse de bichromate de potassium à 8% et 15 mL de H₂SO₄ concentré en prenant des précautions car la réaction est exothermique. Le ballon est placé sur une rampe chauffante en le raccordant au réfrigérant ascendant. Après la chute de la première goutte de condensation, nous poursuivons l'ébullition durant 5 mn. Après, le contenu du ballon est transvasé dans une fiole jaugée de 100 mL et ajusté avec de l'eau distillée. Nous prélevons 10 mL de la solution précédente, ce volume est versé dans un bêcher à laquelle 200 mL de l'eau distillée et quelques gouttes de l'indicateur de ferroïne sont additionnés.

L'excès de bichromate est titré à l'aide d'une solution de Mohr 0,2 N. Au cours du titrage la solution change successivement de couleurs ; jaune à jaune verdâtre puis rouge vineux.

Pour chaque analyse, nous procédons au dosage d'un témoin avec un échantillon de laboratoire calciné en suivant le même protocole que la prise d'essai.

IV.2) Calcul des résultats

Le taux du carbone organique peut être calculé en se basant sur la réaction globale suivante:



Le taux du carbone C exprimé en % contenu dans ce dernier est égal à:

$$\text{C \%} = \frac{3 \times 10 \times T \times (Y - X)}{P}$$

Avec:

X est le volume en mL de solution de Mohr versée;

Y est le volume en mL de solution de Mohr versé pour le dosage de témoin;

P est le poids en g de la prise d'essai;

T est le titre de sel de Mohr.

V) Dosage de l'oxygène (Méthode de Winkler)

V.1) Réactifs

- (1) Solution de manganèse 3M: dissoudre 600 g de MnCl_2 ou 670 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou 560 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou 510 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau déionisée, compléter à 1 L.
- (2) Solution de KI 4M et NaOH 8M: dissoudre 320 g de NaOH dans 400 ml d'eau déionisée. Dissoudre, en chauffant si nécessaire, 600 g de NaI dans 300 mL d'eau déionisée en agitant continuellement. Mélanger les deux solutions lorsqu'elles sont froides et compléter à 1 L.
- Solution de thiosulfate de sodium 0,01 M: à préparer à partir de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Solution d'iodate de potassium 0,0017 M: dissoudre 0,3567 g de KIO_3 (séché à 105° pendant 1 heure) dans 300 mL d'eau déionisée. Chauffer légèrement pour dissoudre. Laisser refroidir. Compléter à 1 L. Cette solution est stable indéfiniment à condition de l'agiter avant l'utilisation et de reboucher le flacon immédiatement après.
- Amidon 1% : dissoudre 1 g d'amidon soluble dans 100 mL d'eau déionisée en chauffant jusqu'à ce que la solution devienne claire, ajouter quelques gouttes de chloroforme et conserver au réfrigérateur. Elle se conserve plusieurs mois. La solution d'amidon est à jeter quand la couleur du virage évolue vers le vert ou le brun ou si un trouble s'y développe.
- Acide sulfurique concentré 5 M: diluer 280 mL d'acide sulfurique concentré ($d=1,84$) à 1 L d'eau déionisée.

V.2) Mode opératoire

Remplir un erlenmeyer avec environ 100 mL d'eau déionisée. Ajouter 1 mL d'acide sulfurique concentré, puis 1 mL de réactif (2) (Solution de KI, NaOH) et agiter. Ajouter 1 ml de réactif (1) et agiter de nouveau. La solution est prête pour la détermination du blanc puis l'étalonnage du thiosulfate. La détermination du blanc et l'étalonnage du thiosulfate se font sur la même solution.

a) Détermination du blanc

Ajouter l'amidon:

- Si la solution se colore, doser par le thiosulfate 0,01 M jusqu'à décoloration : soit V_b ce volume.

- Si la solution reste incolore, doser par la solution de KIO_3 0,0017 M à l'aide d'une pipette graduée jusqu'à la première apparition d'une coloration jaunâtre; si $V_{b'}$ est ce volume, le blanc sera $V_b = -V_{b'}$
- Si la coloration apparaît dès la première goutte de KIO_3 versée, $V_b = 0$.

b) Étalonnage du thiosulfate

Ajouter précisément 10 mL de la solution étalon de KIO_3 0,0017 M à la solution précédente. Laisser la réaction se poursuivre à l'obscurité entre 2 et 5 min. Titrer par le thiosulfate. Soit V_s le volume versé. La molarité (ou titre ou concentration) de la solution de thiosulfate est:

$$C_{\text{Thio}} = \frac{6 \cdot C_I \cdot V_I}{V_{\text{Thio}}}$$

C_{Thio} : titre du thiosulfate ;

C_I : titre de l'iodate utilisé pour la standardisation (0,0017 M) ;

V_I : volume d'iodate utilisé pour la standardisation ;

V_{Thio} : volume de thiosulfate utilisé pour la standardisation Remarque : le dosage de l'iodate par le thiosulfate a lieu selon la réaction suivante :



c) Titrage

Effectuer le dosage immédiatement en respectant les règles suivantes:

Titrer en agitant lentement, pour homogénéiser, jusqu'à décoloration quasi totale, ajouter quelques gouttes de solution d'amidon, terminer le titrage au goutte à goutte avec une agitation plus rapide, jusqu'à décoloration complète persistant 20 secondes. Procéder rapidement mais en attendant l'homogénéisation de la solution après chaque ajout. Ne pas tenir compte de la recoloration lente se produisant après l'équivalence (oxydation de I^- à l'air).

Soit V_e , le volume de thiosulfate utilisé pour doser l'échantillon.

V.3) Expression des résultats

Le nombre de moles de thiosulfate utilisé pour doser un échantillon est :

$$n_{\text{Thio}} = C_{\text{Thio}}(V_e - V_b)$$

D'après les réactions de la méthode de Winckler, à 1 mole de thiosulfate correspond 1/4 mole d'oxygène. Le nombre de mol d'oxygène que contient l'échantillon est de :

$$n_{O_2} = C_{Thio}(V_e - V_b)/4$$

La concentration en oxygène de l'échantillon en mol.L⁻¹ est de :

$$[O_2] = \frac{C_{Thio} (V_e - V_b)}{4 V_t} \cdot \frac{V_t}{(V_t - v)}$$

Avec:

V_t : volume d'eau de mer prélevée (volume du flacon) sur lequel est fait le titrage

v : volume des réactifs (1) et (2)

VI) Dosage de l'hydrogène (Chromatographie en Phase Gazeuse)

VI.1) Gaz détectés et étalonnage en FID

Il a été montré (Tranchant, 1982) que, pour les hydrocarbures en général, la réponse du détecteur (c'est-à-dire l'aire intégrée par l'intégrateur) en fonction de la masse de soluté injecté est une même droite pour les hydrocarbures saturés, non saturés et aromatiques. Cette droite est déterminée à l'aide de quelques solutions étalons d'hydrocarbures saturés. Les résultats obtenus pour les différents étalons donnent la formule suivante :

$$\text{Masse de gaz (Kg)} = (1,037 \cdot 10^{-14}) \times \text{Aire intégrée}$$

Cette formule sera utilisée dans les bilans de matière. Elle sera appliquée pour tous les hydrocarbures, y compris pour ceux dont la nature n'a pas été déterminée. Pour éviter les erreurs dues à une dérive possible du chromatographe (principalement colonne et détecteur), un étalonnage est effectué chaque jour d'expérience. Le facteur multiplicatif de la formule au-dessus peut ainsi être parfois légèrement modifié (mais il reste du même ordre de grandeur).

VI.2) Gaz détectés et étalonnage du cataromètre

Le gaz vecteur est l'argon, comme le gaz inerte utilisé dans les expériences réalisées au four à image. Les capacités calorifiques (C_p en J mol⁻¹ K⁻¹) des différents gaz qu'il est probable de trouver sont les suivants (Tranchant, 1982) :

Ar: 20,8	CO: 29,2
CO ₂ : 36,8	H ₂ : 28,9
N ₂ : 29,2	O ₂ : 29,3

Malgré les précautions prises pour la récupération des gaz, il est possible qu'une certaine quantité d'air ait pénétré dans le sac d'échantillonnage. C'est la raison pour laquelle sont données les capacités de l'azote et de l'oxygène. Tous les gaz étudiés ont un C_P supérieur à celui de l'argon, suffisamment pour avoir une sensibilité moyenne au niveau du détecteur. Les hydrocarbures détectés par le FID ne sont pas détectables par le catharomètre car ils ne sont pas assez concentrés.

Les étalonnages, dont les courbes sont enregistrées, doivent être réalisés pour les différents types de gaz. Comme pour le détecteur FID, un nouvel étalonnage est effectué chaque jour d'expérience pour éviter une dérive des résultats.

VI.3) Mode opératoire

Le chromatographe utilisé est un Fisons « GC 8000 series». La colonne associée à ce détecteur est une colonne remplie de type carbosphère (2 x 2 10⁻³ m). Le gaz vecteur est de l'argon qui circule avec un débit de 25 mL.min⁻¹. La température de l'injecteur est fixée à 100 °C. Le programme de température du four est le suivant : isotherme à 40 °C pendant 5 min, puis augmentation de la température de 40 °C.min⁻¹ jusqu'à une isotherme à 190 °C pendant 20 min. Le bloc catharomètre est à une température de 250 °C et le filament à une température de 400 °C. L'analyse ne porte que sur les composés gazeux intéressants pour notre étude, c'est-à-dire, l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone. Cette analyse de gaz effectuée par l'injection de la solution obtenue par la minéralisation de notre matériau.

VI.4) Calcul des résultats

L'hydrogène possède un temps de rétention de 0,9 min et le monoxyde de carbone, un temps de rétention de 2,42 min. Il n'y a pas de pic de CO₂, probablement car il n'est pas assez concentré pour la sensibilité du catharomètre. Les relations obtenues pour chaque gaz sont données ci-dessous :

$$\text{Masse H}_2 \text{ (mg)} = 2 \cdot 10^{-9} \times \text{Aire intégrée}$$

$$\text{Masse CO (mg)} = 2 \cdot 10^{-7} \times \text{Aire intégrée}$$

VII) Dosage des minéraux

VII.1) Technique de minéralisation

Le mode de minéralisation décrit est utilisable pour les dosages de P, K, Na, Ca et Mg de certains oligo-éléments.

VII.1.1) Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré $d = 1,19$.
- Acide fluorhydrique FH.
- Eau distillée.

VII.1.2) Mode opératoire

Homogénéiser la poudre végétale finement broyée et la sécher seize heures à $70-80^{\circ}\text{C}$; refroidir trente minutes au dessiccateur. Peser 2 g d'échantillon en capsule de platine. Disposer la capsule au four froid, élever la température à 450°C en deux heures et la maintenir deux heures, refroidir (les cendres obtenues sont généralement claires). Humecter les cendres par 2 à 3 mL d'eau et 1 mL d'acide chlorhydrique concentré, lentement ajouté. Chauffer sur plaque chauffante jusqu'à apparition des premières vapeurs, ajouter quelques millilitres d'eau. Filtrer sur filtre sans cendre, dans une fiole jaugée de 100 mL, rincer trois ou quatre fois à l'eau tiède. Incinérer le papier filtre et son contenu pendant une demi-heure à 550°C au maximum. Reprendre par 5 mL de FH. Aller à sec sur plaque chauffante douce ou sur bain-marie, sans dépasser 250°C . Reprendre par 1 mL de HCl concentré. Laver à l'eau tiède puis filtrer. Amener à 100 mL, compléter au trait de jauge après refroidissement.

VII.2) Dosage du Phosphore (Spectrophotométrie d'absorption)

VII.2.1) Réactifs

- Réactif nitrovanadomolybdique préparé en mélangeant :
 - a) 100 mL de molybdate d'ammonium à 5 % ;
 - b) 100 mL de vanadate d'ammonium à 2,5 % : dissoudre 25 g de vanadate d'ammonium dans 500 mL d'eau chaude, ajouter 20 mL NO_3H ($d = 1,33$). Après refroidissement, amené à 1 L;
 - c) 67 mL de NO_3H ($d = 1,33$) ;

d) Eau, quantité suffisante pour faire 500 mL.

- Solution étalon de phosphore à 1 mg P/mL : peser 0,439 g de phosphate monopotassique pur (pour analyses) $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ et le dissoudre dans 100 mL d'eau.
- Solution à 20 μg P/mL : diluer cinquante fois la solution précédente.

VII.2.2) Mode opératoire

Introduire une prise d'essai de 5 à 10 mL suivant la concentration présumée en phosphore de la solution de cendres dans un ballon jaugé de 25 mL. Ajouter 5 mL de réactif nitrovanadomolybdique. Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée. Attendre une heure avant de passer au spectrophotomètre ensuite mesurer la densité optique à 430 m μ . La coloration reste stable pendant plusieurs heures.

Remarque : il est possible d'utiliser un photocalorimètre avec filtre bleu (468 m μ).

VII.2.3) Etalonnage

Les lectures sont comparées à celles données par une gamme étalon de phosphore traitée dans les mêmes conditions et qui comprend généralement les teneurs suivantes:

0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 μg P/mL

VII.2.4) Calcul des résultats

Soit p la prise d'essai en grammes, V le volume de solution minéralisée, n la concentration de P en $\mu\text{g}/\text{ml}$ dans la solution photométrée (10 mL de solution initiale étendue à 25 mL).

La teneur de phosphore en % de matière sèche est donnée par :

$$\text{P \%} = \frac{n \times 25 \times V}{10^5 \times p}$$

VII.3) Dosage du Potassium et du Sodium (Spectrophotométrie de flamme)

VII.3.1) Réactifs

- Acide chlorhydrique, d = 1,19.
- Acide chlorhydrique à 2 % (en volume).
- Eau distillée.

- Solution étalon de base de potassium à 1 mg K/mL: dissoudre 1,907 g de KCl pur (pour analyses) et séché une heure à 400° C dans un litre d'acide chlorhydrique à 2 % (K = 1.000 µg/ml).
- Solutions d'étalonnage de potassium: préparer à partir de la solution précédente une gamme contenant 0, 50, 75, 100, 125, 150, 175 et 200 µg K/mL en milieu HCl 2 %.

Remarque: il est souvent nécessaire d'utiliser des solutions complexes, c'est-à-dire contenant à côté du potassium, des concentrations moyennes des autres éléments (Ca, Mg, P). C'est en particulier le cas lorsque le potassium est faible par rapport aux autres éléments.

- Solution de base de sodium à 1 mg Na/mL : dissoudre 2,5413 g de NaCl chimiquement pur sec dans un litre d'acide chlorhydrique à 1 %.
- Solution d'étalonnage de sodium: préparer à partir de la solution précédente une gamme contenant 0, 10, 25, 50, 75, 100 µg Na/mL en milieu HCl 1 % et en présence de concentrations moyennes de K, Ca, Mg correspondant à la composition minérale du milieu analysé.

VII.3.2) Mode opératoire

a) Mesure spectrophotométrique du potassium

Diluer la solution de l'échantillon convenablement (deux à dix fois) pour avoir K (entre 50 et 200 µg/mL en milieu HCl à 2 %). Utiliser de préférence un spectrophotomètre équipé d'une flamme air-propane ou air-acétylène. Régler la sensibilité du spectrophotomètre sur l'émission K 760 mµ pour avoir toute l'étendue de l'échelle avec la solution étalon à 200 µg K/mL et le zéro de l'échelle avec l'eau distillée ou l'étalon 50 µg K/mL. Photométrer successivement les solutions étalons, les solutions d'analyses et à nouveau les solutions d'étalons.

b) Mesure spectrophotométrique du sodium

Utiliser la solution préparée, sans dilution. Régler la sensibilité du spectrophotomètre sur la raie Na 590 mµ pour avoir toute l'étendue de l'échelle avec la solution étalon Na 100 µg/mL et le zéro avec l'eau distillée. Photométrer les solutions étalons et les solutions d'analyses comme pour le potassium.

VII.3.3) Calcul des résultats

Tracer la courbe d'étalonnage et déterminer la concentration en potassium de solutions inconnues, soit n en µg/mL la valeur trouvée.

Soit p le poids de la prise d'essai en g, V le volume de la solution des cendres en mL, D la dilution de la solution à photométrer.

La teneur de potassium en % de matière sèche est donnée par :

$$K\% = \frac{n \times D \times V}{10^4 \times p}$$

VII.4) Dosage du Calcium (Méthode Complexométrique)

VII.4.1) Réactifs

- Solution EDTA 0,01 M: 3,72 g de sel disodique de l'acide éthylène-diamine tétracétique cristallisé avec $2H_2O$ dans un litre d'eau.
- Solution d'acide ascorbique à 5 %.
- Agent masquant : dissoudre à l'eau 3 g de KCN, ajouter 25 mL de triéthanolamine, étendre à 100 mL à l'eau.
- Solution d'hydroxyde de sodium 2 N.
- Indicateur HHSNN: mélanger et pulvériser intimement 0,500 g d'indicateur et 100 g NaCl.
- Solution de magnésium 0,05 M: soit 10,165 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dans un litre de solution.
- Solution étalon de calcium 0,005 M: dissoudre 0,500 g $CaCO_3$ pur (pour analyses) dans un litre HCl 2 %.

VII.4.2) Mode opératoire

a) Etalonnage de l'EDTA

Dans un bécher de 100 mL, introduire successivement: 5 ml de solution étalon de Ca, 0,5 mL de solution de Mg, 50 mL d'eau, 3 gouttes d'acide ascorbique, 1 mL d'agent masquant, 5 mL d'hydroxyde de sodium, 50 à 100 mg d'indicateur. Ajouter la quantité nécessaire d'EDTA pour obtenir le virage au bleu.

Dans deux autres béchers de 100 mL, introduire : 5 mL de solution étalon de Ca, 0,5 mL de solution de Mg, 50 mL d'eau, 3 gouttes d'acide ascorbique, 1 mL d'agent masquant, puis 95 % du volume d'EDTA précédemment déterminé, 5 mL d'hydroxyde de sodium. Agiter exactement deux minutes sur agitateur magnétique.

Ajouter 50 à 100 mg d'indicateur et déterminer le dosage en ajoutant la quantité utile complémentaire d'EDTA en s'arrêtant au premier virage au bleu.

b) Dosage du calcium de l'échantillon

Dans un premier bécher de 100 mL, introduire successivement: 5 mL de solution à analyser ou plus si $\text{Ca} < 0,004 \%$ de matière sèche, 1 mL d'agent masquant, 50 mL d'eau, 3 gouttes d'acide ascorbique, 5 mL d'hydroxyde de sodium, 50 à 100 mg d'indicateur. Titrer à l'EDTA jusqu'au premier virage au bleu.

Dans deux autres béchers de 100 mL, introduire successivement: 5 mL de la solution à doser (ou plus si nécessaire), 1 mL d'agent masquant, 50 mL d'eau, 3 gouttes d'acide ascorbique, 95 % du volume d'EDTA déterminé précédemment, 5 mL d'hydroxyde de sodium. Agiter exactement, deux minutes sur agitateur magnétique.

Ajouter 50 à 100 mg d'indicateur et terminer le dosage à l'EDTA au premier virage au bleu. La teneur en calcium est calculée d'après la moyenne des deux derniers titrages, le premier étant généralement plus fort. Soit n le nombre de ml l'EDTA utile (valeur moyenne des deux titrages).

VII.4.3) Calcul des résultats

Soit t le titre de l'EDTA déterminé ci-dessus, valeur voisine de 0,01 M sachant que 1 ml EDTA 0,01 M correspond à 2 mL de calcium 0,005 M (0,0004008 g de Ca). Soit p la prise d'essai en grammes de matière sèche, V le volume en mL de solution de cendres, v la valeur en mL de la prise d'essai destinée au titrage.

La teneur de calcium en % de matière sèche est donnée par :

$$\text{Ca \%} = \frac{n \times V \times t \times 4,008}{v \times P}$$

VII.5) Dosage du Magnésium (Méthode Spectrophotométrique au jaune titane)

VII.5.1) Réactifs

a) Solution de compensation: dissoudre 10 g de EGTA dans le volume minimum de KOH 6 N (environ 11 mL) et neutraliser à pH 7 avec HCl N.

Ajouter ensuite: 20 mL de triéthanolamine, 0,0813 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,0894 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (ces sels étant dissous à l'avance dans une petite quantité d'eau distillée), et 10 mL de solution standard de Mg. Compléter à un volume de 400 mL. Cette solution de compensation peut être conservée un mois.

b) Solutions étalons de magnésium à 100 et 10 $\mu\text{g/mL}$: dissoudre 0,495 g de sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4) dans de l'eau distillée, amener à 1,000 mL. diluer dix fois cette solution pour faire Mg 10 $\mu\text{g/mL}$.

Remarque: le sulfate de magnésium anhydre est préparé en chauffant au four à 600° C pendant quatre heures le sulfate de magnésium hydraté $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la montée en température doit être lente jusqu'à 250° C (100° par heure).

c) Ajouter à 10 mL d'une solution aqueuse 0,1% de jaune titane 5 mL d'alcool polyvinylique à 1% dans l'eau distillée, puis 25 mL d'une solution aqueuse à 1,75 % de H_2KPO_4 , et 50 mL de glycérine. Compléter à 100 mL, préparer une solution fraîche chaque jour.

d) Mélange de réactifs: Mélanger le réactif (c) avec un volume égal de la solution de compensation (a).

e) Hydroxyde de potassium 6 N : 33,66 g de KOH dans 100 mL.

f) Hydroxyde de sodium 4 N : 16,00 g de NaOH dans 100 mL.

VII.5.2) Mode opératoire

La solution végétale préparée selon la méthode décrite est diluée cinq fois à l'eau distillée (2 mL de solution et 8 mL d'eau), cette dilution convient pour les teneurs en magnésium entre 0 et 0,5 % de matière végétale.

La solution spectrophotométrée est préparée comme suit: Effectuer une prise d'essai de 2 mL de la solution précédente. Ajouter 2 mL du mélange des réactifs (d) et 1 mL de NaOH 4N en agitant à chaque addition. Maintenir la solution une heure à l'obscurité. Spectrophotométrer à 550 m μ et comparer la densité optique à une gamme d'étalon.

VII.5.3) Etalonnage

A partir de la solution étalon Mg 10 $\mu\text{g/mL}$, effectuer des prélèvements de 0, 4, 8, 12, 20 $\mu\text{g/Mg}$, soit : 0, 0,4, 0,8, 1,2, 1,6, 2 mL. Compléter chaque prise à 2 mL à l'eau distillée. Ajouter les réactifs comme pour les solutions d'analyse, spectrophotométrer et tracer la courbe d'étalonnage, la densité optique à 550 m μ en fonction de la quantité de magnésium.

Remarque: en général, l'étalon zéro présente une absorbance de 0,250 à 0,280 par rapport à l'eau distillée. Certaines fabrications d'EGTA sont contaminées en Mg. On doit adapter la quantité de Mg introduit dans la solution de compensation de telle façon que l'extinction de l'étalon zéro atteigne 0,25-0,28 par rapport à l'eau distillée.

VII.5.4) Calcul des résultats

Soit p la prise d'essai de substance végétale en g, V le volume de solution minéralisée en ml, n la quantité de magnésium en µg dans le prélèvement photométré.

La teneur de magnésium en % de matière sèche est donnée par :

$$\text{Mg \%} = \frac{n \times V}{4.000 \times p}$$

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] R. Desjardins. Le traitement des eaux, 2^{ème} édition revue et enrichie, presse internationales polytechnique, Canada (1997).
- [2] W. Stumm, Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems, John Wiley & Sons, Inc, New York. (1992).
- [3] H.D. Burrows, M.L. Candle, J.A. Santaballa, S. Steenken. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, volume 67, issue 2, 71-108. (2002).
- [4] Prammer B. Directive 98/83/CE relative to the quality of waters for human use. Official Bulletin of the EC, European Union, Brussels. 32. (1998).
- [5] World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, Geneva: WHO. (1993).
- [6] Crini G.,P.M. Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Ed.: Press universitaire de Franche-Comté, Besançon.353 p. (2007).
- [7] Renault F. Développement et evaluation environnementale d'un procédé innovant de décontamination chimique des eaux papetières. Thèse de Doctorat de l'université de Franche-Comté. (2010).
- [8] Volesky B. Sorption and Biosorption. Ed.: BV Sorbex, Montréal, Canada, 136 p. (2003).
- [9] Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentialliy low-cost sorbents for heavy metals. Water Research 33 2469-2479. (1999).
- [10] Wase D.A.J., Forster C. Biosorbents for Metal Ions. Ed.: Taylor and Francis, Londres, UK, 238 p. (1997).
- [11] McKay G. Use of Adsorbents for the Removal of Polluants from Wastewaters. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, 186 p. (1996).
- [12] Gérard Groscaude. L'eau. Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975 (1999).
- [13] F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter. Les eaux résiduaires industrielles, 2^{ème} édition MASSON (1977).
- [14] Olivier Atteia. Chimie et pollution des eaux souterraines, Tec et Doc Lavoisier, (2005).
- [15] Guy Pierre Martineau. Maladies d'élevage des porcs. France agricole éditions, (1997).
- [16] C.YONGQIAN. Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China. (2005).
- [17] Bedos, C., Flura, D., Rousseau, M.F., Masson, S., Cellier, P., Barriuso, E., 2001. Pesticide volatilization flux : a semi-field system. The eight Symposium on the Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Danemark, (Août 2001).

-
- [18] Bliefert, C., Perraud, R. Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets. De Boeck Université. (2001).
- [19] Briand, O., Millet, M., Bertrand, F., Cellier, P., Bedos, C., Seux, R. Atmospheric concentrations and volatilisation fluxes of two herbicides applied on maize. Fresenius Environmental Bulletin 12, 675-679. (2003).
- [20] Gunnell, D. & Eddleston, M, Suicide by intentional ingestion of pesticides: a continuing tragedy in developing countries. International Journal of Epidemiology, 32, 902-909. (2003).
- [21] Chebli, D. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Tèse doctorat en sciences, Génie Chimique. Université Ferhat Abbas 1 p. (2012).
- [22] R.PERRIN, J.PSCHARFF. Chimie industrielle, 2^{ème} Edition Dunod, pp : 661-679, Paris. (1999).
- [23] M. HEDAYTULLAH. Les colorants synthétiques, Presses Universitaires de France, pp : 166, Paris. (1976).
- [24] K. WINNACKER, L.KUCGLER. Chimie organique 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, pp: 5-17, Paris. (1968).
- [25] J.BANDARO. Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanisme and flow reator studies, these de doctorat, University of Peradeniya , Sir Lanka de nationalité ceylanaise. (1999).
- [26] M.R. GHEZZAR. Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels, thèse de doctorat, Université de Mostaganem. (2007).
- [27] M. CAPON, V.COURILLEAU, C.VALTE. Chimie des couleurs et des odeurs, Edition FOF, Berlin Springer, ISBN 2-9502444-2-4, pp : 14-16. (1999)
- [28] E.Z. GUIVARCH. Traitement des polluant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée. (2004).
- [29] M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ. Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique, Tome 2, 2^{ème} édition Masson, p : 211-222, Paris. (1982).
- [30] J.D. ROBERTS, M.C. CHSERIO. Chimie organique moderne, Interdiction, Paris. (1977).
- [31] S. E. MANAHAN. Environmental chemistry, 6^e Ed: Lewis publisher, U.S.A. (1994).
- [32] N. J. WILLMOTT, J. T. GUTHRIE, G. NELSON. The biotechnology approach to color removal from textile effluent, 114, 38-41, JSDC. (1998).

- [33] S. BARCLAY, C. BUCKLEY. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, Water Research Commission, South African. (2000).
- [34] T. KURBUS, Y.M. SLOKAR, A.M. LE MARECHAL. The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II, *Dyes Pigments*, 54, 67-78. (2002).
- [35] Irace-Guigand, S., Aaron, J., Scribe, P., Barceló, D. A comparison of the environmental impact of pesticide multi residues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. *Chemosphere* 55, 973-981, CNRS UMR 7086, Université Paris 7. (2004).
- [36] Zhang, Z., Huang, J., Yu, G., Hong, H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing,. *Environmental Pollution* 130, 249-261, China (2004)
- [37] Worrall, F., Parker, A., Rae, J., Johnson, A. A study of the adsorption kinetics of isoproturon on soil and subsoil. *Chemosphere* 34, 71-86, University of Durham. (1997)
- [38] Benoit, P. Fonctions environnementales des dispositifs enherbés en vue de la gestion et de la maîtrise des impacts d'origine agricole, cas des pesticides, UMR INRA/INAPG Environnement et Grandes Cultures, Thiverval-Grignon. (1999).
- [39] Cullington, J.E., Walker, A. Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by a soil bacterium. *Soil Biology and Biochemistry* 31, 677-686. (1999)
- [40] Fogg, P., Boxall, AB., Walker, A. Degradation of pesticides in biobeds: the effect of concentration and pesticide mixtures. Cranfield Centre for EcoChemistry, Shardlow Hall, Shardlow, Derby, United Kingdom. (2003).
- [41] El Aissaoui,A., Ait Ounejjar, A., El gharras, O., Tanji, A., Krimi,A., Cherkaoui, K. Conception et évaluation d'un prototype de pulvérisateur agricole motorisé et roulant, Bultin mensuel d'information et de liaison du PNTTA, Laboratoire de Machinisme Agricole, Centre Régional de la Recherche Agronomique de Settat, Maroc. (2004).
- [42] Tsogas, GZ., Giokas, DL., Nikolakopoulos, PG., Vlessidis, AG., Determination of the pesticide carbaryl and its photodegradation kinetics in natural waters by flow injection-direct chemiluminescence detection, *Anal Chim Acta*, Laboratory of Analytical Chemistry, Greece. (2006).
- [43] A. Periquet, Toxicologie des résidus de pesticides, In R Derache (Ed), toxicologie et sécurité des aliments. 1^{ère} édition, Technique et documentation, Paris. (1986).
- [44] G. Vettorazzi, B. Radaelli-Benbenuti, International Regulatory Aspects for Pesticides Chemicals. Vol II: Toxicological data profiles. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida. (1982).

- [45] MF. Bouchard, J. Chevrier, KG. Harley, K. Kogut, M Vedar, N. Calderon, et al, prénatale l'exposition aux pesticides organophosphorés et QI 7 ans les enfants. *Environ Health Perspect* 119 (8): 1189-1195, California, USA. (2011).
- [46] F. Janie Shelton, Estella M. Geraghty, Daniel J. Tancredi, Lora D. Delwiche, Rebecca J. Schmidt, Beate Ritz, Robin L. Hansen, et Irva Hertz-Picciotto, Neurodevelopmental Disorders and Prenatal Residential Proximity to Agricultural Pesticides: The charge study, *Environ Health Perspect*; DOI: 10.1289 / ehp.1307044, 122 (10), California, USA.(2014).
- [47] Générations Futures, enquête EXPPERT 3 Exposition aux pesticides perturbateurs endocriniens, Paris. Avril (2014).
- [48] El Bakouri, H. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaadi, Faculté des sciences et technique, Tanger, Maroc. (2006).
- [49] S. Paterson, D. Mackay, D. Tam, W. Y. Shiu, Uptake of organic chemicals by plants. a review of processes, correlations and models. *Chemosphère* 21, 297-331. Canada. (1990).
- [50] Brunner, PH., Ernst, WR. Alternative methods for the analysis of municipal solid waste. *Waste Management & Research* 4: 147–160, Dübendorf, Switzerland (1986).
- [51-a] Aloueimine S., Matejka G., Zurbrugg C. et Sidi Mohamed M.E. Caractérisation des Ordures Ménagers à Nouakchott : Partie I : Méthode d'Echantillonnage, article en Presse, 7 p. Nouakchott, Mauritanie. (2005).
- [51-b] Aloueimine, S., Matejka, G., Zurbrugg, C. et Sidi Mohamed M.E. Caractérisation des Ordures Ménagers à Nouakchott : Partie II : Résultats en Saison Sèche et en Saison Humide, article en Presse, 8 p. Nouakchott, Mauritanie. (2005).
- [52] Charney, F. Compostage des déchets urbains dans les Pays en Développement : élaboration d'une démarche méthodologique pour une production pérenne de compost. Thèse de Doctorat. Université de Limoge, France. (2005).
- [53] Hafid, N., Elhadek. Compostage et mise en décharge des déchets urbains : bilan de l'expérience d'une région semi-aride ; *The First International Symposium on the Management OF Liquid and Solid Residues (MALISORE)*, 26 – 27, 372 p, Mohammedia, Morocco. (2004).
- [54] Achankeng, E. Globalization, Urbanization and Municipal Solid Waste Management in Africa, *African Studies Association and the Pacific Conference Proceedings - African on a Global Stage*; 22 p. Australasia (2003).
- [55] Guermoud, N., Ouadjnia, F., Abdelmalek, F., Taleb, F., Addou, A. Municipal solid waste in Mostaganem city (Western Algeria). *Waste Management* 29, 896–902. Mostaganem. (2009).

- [56] Gourine, L. Country report on the solid waste management: Algeria. The regional solid waste exchange of information and expertise network in Mashreq and Maghreb countries. <http://www.sweep-net.org/content/algeria>. (2010).
- [57] SWEEP NET. Profil du pays sur la situation de la gestion des déchets solides au Maroc. http://www.sweep-net.org/ckfinder/userfiles/files/country_profiles/CountryreportMorocco-Fr-mai2011.pdf. (2012).
- [58] Djemaci, B. La gestion des déchets municipaux en Algérie. Analyse et prospective et éléments d'efficacité. Thèse de doctorat. Université de Rouen, France. (2012).
- [59] Alouemine, S. O. Méthodologie de caractérisation des déchets ménagers à Nouakchott (Mauritanie) : Contribution à la gestion des déchets et outils d'aide à la décision. Thèse de doctorat. Université de Limoge, France. (2006).
- [60] ADEME. Campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères : que trouve-t-on aujourd'hui dans nos poubelles ?, Résultats de la campagne MODECOM 2007-2008. <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=62275&ref=23117&p1=B>. (2008).
- [61] OCDE. Données sur l'environnement, compendium 2006-2008, déchet. www.oecd.org/dataoecd/22/58/41878186.pdf. (2008).
- [62] Hafid, N. Etude du compost de l'UPAO, des refus de compostage et des anciens dépotoirs d'ordures ménagères de la ville d'Agadir. Thèse de doctorat. Université Ibn Zohr. Agadir, Maroc. (2002).
- [63] Skordilis, A. Modelling of integrated solid waste management systems in an island. Ministry for the Environment, Physical Planning and Public Works. Resource, Conservation and Recycling 41, 243-254. Athens, Greece. (2004).
- [64] Yuan, H., Wang, L. A., Su, F. W., & Hu, G. Urban solid waste management in Chongqing: Challenges and opportunities. Waste Management, (in press). doi: 10. 1016/j. wasman. 2005. 09. 005. Department of Resource and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing (2005).
- [65] Talyan, V., Dahiya, R.P., Sreerishnan, T.R. State of municipal solid waste management in Delhi the capital of India. Waste Management 28 (7), 1276-1287. Indian Institute of Technology, Delhi, India. (2008).
- [66] Mezouari, F. Conception et exploitation des centres de stockage des déchets en Algérie et limitation des impacts environnementaux. Thèse de Doctorat. Ecole Polytechnique d'architecture et d'urbanisme et l'université de Limoge, France. (2011).
- [67] Ben Ammar, M. Cannabinoids in medicine: A review of their therapeutic potential, Journal of Ethnopharmacology 105 1–25, University of Montreal, Canada. (2006).

- [68] Mbuligwese, G., Kassenga, R. Feasibility and Strategies for anaerobic digestion of solid Waste for energy production in Dar es-salaam City," Resources, conservation – and Recycling 42", Tanzania. (2004).
- [69] Meou, N., Le Clerc, F. Identification de sources des métaux lourds dans les OM ; Creed. (1999).
- [70] Hassen, A., Belguith, K., Jedidi, N., Cherif, A., Cherif, M. & Boudabous, A. Microbial characterization during composting of municipal solid waste. Bioresource Technology 80, 217-225. (2001).
- [71] Aina, M.P. MSW Landfills Techniques in Developing Countries: Methodology and Experimental Applications. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France. (2006).
- [72] Gadd G.M. Biosorption : critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 84,13-28. University of Dundee, Scotland, UK. (2009).
- [73] Guibal, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents : A review. Separation and Purification Technology 38, 43-74, Ecole des Mines d'Alès, France. (2004).
- [74] Muzzarelli R.A.A. Natural Chelating Polymers. Pergamon Press (Ed.), Oxford, Grande Bretagne. (1973).
- [75] Gabriela Huamán Pino, Luciana Maria Souza de Mesquita, Mauricio Leonardo Torem, Gustavo Adolfo Saavedra Pinto. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, Minerals Engineering 19, 380–387. (2006).
- [76] Donghee Park, Seong-Rin Lim, Yeoung-Sang Yun, Jong Moon Park. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction, Chemosphere 70, 298–305. (2007).
- [77] Mokhtar Arami, Nargess Yousefi Limaee, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Nooshin Salman Tabrizi. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, Journal of Hazardous Materials B135, 171–179. (2006).
- [78] Amit Bhatnagar, A.K, Minocha. Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 76, 544–548. (2010).
- [79] Kailas L. Wasewar, Mohammad Atif, B. Prasad, I.M. Mishra. Batch adsorption of zinc on tea factory waste, Desalination 244, 66–71. (2009).
- [80] Tarun Kumar Naiya, Ashim Kumar Bhattacharya, Sailendranath Mandal, Sudip Kumar Das. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash, Journal of Hazardous Materials 163, 1254–1264. (2009).

- [81] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste, *Journal of Hazardous Materials* 158, 499–506. (2008).
- [82] Mohd. Rafatullah, Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, Anees Ahmad. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review , *Journal of Hazardous Materials* 177, 70–80. (2010).
- [83] B. H. Hameed, A. A. Ahmed. Batch adsorption of methylene blue aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials* 164, 870–875. (2009).
- [84] Adriana S. Franca, Leandro S. Oliveira, Mauro E. Ferreira. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination* 249, 267–272. (2009).
- [85] Emmanuel I. Unuabonah, Gilbert U. Adie, Lora O. Onah, Olalere G. Adeyemi. Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted Carica papaya seeds, *Chemical Engineering Journal* 155, 567–579. (2009).
- [86] M.C. Ncibi, A.M. Ben Hamissa, A. Fathallah, M.H. Kortas, T. Baklouti, B. Mahjoub, M. Seffen. Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp, *Journal of Hazardous Materials* 170, 1050–1055. (2009).
- [87] Benaissa. H. Removal of acid dyes from aqueous solutions using orange peel as a sorbent material. *International Journal of Environment and Pollution* 34, 71-82. (2008).
- [88] El-Geundi M.S. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. *Water Research* 25, 271-273. (1991).
- [89] McKay G., Porter J.F., Prasad G.R. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low cost materials. *Water, Air, and Soil Pollution* 114, 423-438. (1999).
- [90] Neyes Fernandes A., Policiano Almeida C.A., Debacher N.A., de Souza Sierra M.M. Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat. *Journal of Molecular Structure* 982. 62-65. (2010).
- [91] Sathishkumar M., Binupriya A.R., Kavitha D., Selvakumar R., Jayabalan R., Choi., L.G., Yun S.E. Adsorption potential of maize cob carbon for 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics modeling. *Chemical Engineering Journal* 147, 265-271. (2009).
- [92] Sayed S.A., Zayed A.M. Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups. *Desalination* 194, 90-100. (2006).
- [93] Zabihi M., Ahrnadpour A., Haghighi A. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials* 167, 230-236. (2009).
- [94] Karnitz Jr O., Vinicius Alves Gurgel L., César Penn de Melo., Roberto Botaro V., Marcia Sacrennto Melo T., Pereira de Freitas Gil R., Frédéric Gil L. Adsorption of heavy metal ion

- from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* 98, 1291-1297. (2007).
- [95] Liang S., Guo X., Feng N., Tian Q. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 170, 425-429. (2009).
- [96] Boudrahem F., Aissani-Benissad F., Alt-Amar I-I. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management* 90, 3031-3039. (2009).
- [97] Doyurui S., Celik A. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *Journal of Hazardous Materials B* 138, 22-28. (2006).
- [98] Meunier N., Laroulandie J., Blais J.F., Tyagi R.D. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. *Bioresource Technology* 90, 255-263. (2003).
- [99] Mohan D., Singh K.P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Research* 36, 2304-2318. (2002).
- [100] Çay S., Uyanik A., Özasik A. Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and Purification Technology* 38, 273-280. (2004).
- [101] Kurnar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology* 97, 104-109. (2006).
- [102] Bulgariu L., Bulgariu D., Macoveanu M. Kinetics and equilibrium study of nickel removal using peat moss. *Environmental Engineering and Management Journal* 9, 667-674. (2010).
- [103] Pehlivan E., Cetin S., Yanik B.H. Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash. *Journal of Hazardous Materials B* 135, 193-199. (2006).
- [104] Ahmad R., Hasany S.M., Chaudhary M.H. Adsorption characteristics of Cr(III) ions onto coconut husk from aqueous solution. *Adsorption Science and Technology* 23, 467-477. (2009).
- [105] Edgehill R.U., Lu G.Q. Adsorption characteristics of carbonized bark for phenol and pentachlorophenol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 71, 27-34. (1998).
- [106] Ali Wahab M., Salah J., Naceur J. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis. kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology* 101, 5070-5075. (2010).
- [107] Talhi M. F., Cheriti A., Belboukhari N., Agha L., Roussel C. Biosorption of copper ions from aqueous solutions using the desert tree *Acacia raddiana*. *Desalination and Water Treatment* 21, 323-327. (2010).

- [108] Ofomaja A.E. Biosorption studies of Cu(II) onto *Mansonia* sawdust: Process design to minimize biosorbent dose and contact time. *Reactive & Functional Polymers* 70, 879-889. (2010).
- [109] Dhaouadi H., M'Henni. Vat dye sorption onto crude dehydrated sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 164, 448-458. (2009).
- [110] Tunç O., Tanaci H., Aksu Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Rernazol Black B reactive dye. *Journal of Hazardous Materials* 163, 187-198. (2009).
- [111] Gutierrez-Segura E., Solache-Rios M., Colin-Cruz A. Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 170, 1227-1235. (2009).
- [112] Thangamani K.S., Sathishkumar M., Sameena Y., Vennilarnani N., Kadirvelu K., Pattabhi S., Yun S.R. Utilization of modi Wed silk cotton hull waste as an adsorbent for the removal of textile dye (reactive blue MR) from aqueous solution. *Bioresource Technology* 98, 1265-1269. (2007).
- [113] Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Das S.K. Removal of Cd(II) from aqueous solutions using clarified sludge. *Journal of Colloid and Interface Science* 325, 48-56. (2008).
- [114] Yu J.X., Li B.H., Sun X.M., Jun Y., Chi R.A. Adsorption of methylene blue and rhodamine B on Baker's yeast and photocatalytic regeneration of the biosorbent. *Biochemical Engineering Journal* 45, 145-151. (2009).
- [115] Vlachou A., Symeopoulos B.D., Koutinas, A.A. A comparative study of neodymium sorption by yeast cells. *Radiochimica acta* 97, 437-441. (2009).
- [116] Brierley J.A., Goyak G.M., Brierley C.L. *Immobilisation of Ions by Biosorption*, Ed.: Horwood, Chichester, UK. (1986).
- [117] Holan Z.R., Volesky B. Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Applied biochemistry and biotechnology* 53, 133-146. (1995).
- [118] Sannasi P., Kader J., Ismail B.S., Salmijah S. Sorption of Cr(VI), Cu(II) and Pb(II) by growing and non growing cells of a bacterial consortium. *Bioresource Technology* 97, 740-747. (2006).
- [119] Wierzba S., Latala. Biosorption lead (II) and nickel (II) from an aqueous solution by bacterial biomass. *Polish Journal of Chemical Technology* 12, 72-78. (2010).
- [120] Lee C.L., Wang T.C., Hsu C.H., Chiou A.A. Heavy metal sorption by aquatic plants in Taiwan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 61, 497-504. (1998).
- [121] Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., T. F. Marhaba T.F. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource. Technology* 97, 2321-2329. (2006).

- [122] Lodeiro P., Cordero B., Grille Z., Herrero R., Sastre de Vivento M.E. Physicochemical studies of cadmium (II) biosorption by the invasive alga in Europe *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering* 88, 237-247. (2004).
- [123] Ofer R., Yerachmiel A., Shmuel Y. Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water. *Water Environ. Res.* 75, 246-253. (2003).
- [124] Chaisuksant Y. Biosorption of cadmium (II) and copper (II) by pretreated biomass of marine alga *Gracilaria fisheri*. *Environmental Technology* 24, 1501-1508. (2003).
- [125] Mar Areco M., dos Santos Afonso M. Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 81, 620-628. (2010).
- [126] Holan Z.R., Volesky B., Prasetyo I. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering* 41, 819-825. (1993).
- [127] Cossich E.S., Da Silva E.A., Tavares C.R.G., Filho L.C., Ravagnani T.M.K. Biosorption of chromium (III) by biomass of seaweed *Sargassum* sp. in a fixed-bed column. *Adsorption* 10, 129-138. (2004).
- [128] Aravindhan R., Madhan B., Rao J.R., Nair B.U. Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 1251-1258. (2004).
- [129] Lau T.C., Ang P.O., Wong P.K. Development of seaweed biomass as a biosorbent for metal ions. *Water Science Technology* 47, 49-54. (2003).
- [130] Kurnar Y.P., King P., Prasad V.S.R.K. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp. A marine green algae. *Journal of Hazardous Materials* 137, 367-373. (2006).
- [131] Louis Robert. Adsorption. *Technique de l'ingénieur, Génie de procédé, Opération unitaire*, J 2730. (2003).
- [132] Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428. (2002).
- [133] Mackay, D.M., and Roberts, P.V. The dependence of char and carbon on lignocellulosic precursor composition. *Carbon* 20, 2, 87-94. (1982).
- [134] Ruthven, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, New York. (1984).
- [135] Acemioglu, J. *Colloid Interface Sci.* 274, 371-379. (2004).
- [136] P. K, Malik. *Dyes pigments*, 56, 239-249. (2003).

- [137] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73, 373-380. (1951).
- [138] Y.S.HO, G. Mc Kay. Chem. Eng. J. 70, 115-124. (1998).
- [139] Y.S.HO, G. Mc Kay. Process Biochem, 34, 451-465. (1999).
- [140] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint. Eng Div. Am Soc Civil Eng. (1963).
- [141] Suzuki, M. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam. (1990).
- [142] Joroslow, Os'cik. Adsorption, Ellis Horwood limited, England. (1982).
- [143] 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, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes. (2006).
- [144] Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 1361– 1403. (1918).
- [145] M.F. Sawalha, J.R. Peralta-Videa, J. Romero-Gonzalez, J.L. Gardea-Torresdey. Biosorption of Cd(II), Cr(III), and Cr(VI) by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass: thermodynamic and isotherm studies, J. Colloid Interface Sci. 300 100 – 104. (2006).
- [146] H.M.F. Freundlich. Über die adsorption in lösungen, Z. Phys. Chem. 57 385 – 470. (1906).
- [147] Cooney, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment, Lewis Publishers, Boca Raton, FL. (1999).
- [148] O.Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters, J. Hazard. Mater. 147 401– 411. (2007).
- [149] Sips, R. J. Chem. Phys. 16, 490-495. (1948).
- [150] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. Journal of Chemical Engineering Data, 46: 788-791. (2001).
- [151] Q.H. Fan, D.D. Shao, J. Hu, W.S. Wu, X.K. Wang. Comparison of Ni^{2+} sorption to bare and ACT-graftattapulgites: effect of pH, temperature and foreign ions, Sur. Sci. 602 778 – 785. (2008).
- [152] X.K. Wang, C.L. Chen, W. P. Hu, A. P. Ding, D. Xu, X. Zhou. Sorption of $^{243}\text{Am}(\text{III})$ to multiwall carbon nanotubes, Environ. Sci. Technol. 39 2856–2860. (2005).
- [153] PINTA, M., I, Coll. Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux, Les laboratoires membres du Comité Inter-Instituts, t, 24, n° 8-9, 497-504 p Séville. (1968).

- [154] Kjeldahl, J. Méthode de dosage de l'azote dans les substances organiques, Résumé du compte-rendu des travaux du Laboratoire de Carlsberg, Copenhague, en commission chez H. Hagerup, Imprimerie de Thiele. (1983)
- [155] ANNE, P. Dosage rapide du carbone organique des sols. *Ann. agron.*, 15^e année, n° 2, pp. 161-172.
- [156] WALKLEY, A., BLACK, A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Sci.*, 37, pp. 29-38. (1934).
- [157] Carpenter, J.H. The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis. *Limnol Oceanogr.* 10, 135-140. (1965).
- [158] Carritt, D.E., J.H., Carpenter. Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in sea water; a NASCO Report. *J. Mar. Res.* 24, 286-318. (1966).
- [159] Tranchant, J. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 3^{ème} édition, Masson (Ed.) Paris. (1982).
- [160] S. Preethi, A. Sivasamy. Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorption onto corncob activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 7627–7632. (2006).
- [161] V. Zoes, H. Dinel, T. Pare, A. Jaouich. Growth substrates made from duck excreta enriched wood shavings and source separated municipal solid waste compost and separates: physical and chemical characteristics, *Bioresour. Technol.* 78 21–30. (2001).
- [162] Michele Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. *Magister Ingenieriae*, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F. (2002).
- [163] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [164] G.W. Sears, Jr., *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1981.
- [165] H.J. Van Deu Hul, J. Lyklema. Determination of specific surface areas of dispersed materials comparison of the negative adsorption method with some other methods. *J. Am. Chem. Soc.*, 90. 3010-3015. (1968).
- [166] Amleych, E. Srasra and A. Cheref. Adsorption of heavy metals by natural clays of Borj Chekir, SW of Tunis, INR ST; BP-95-Hammam-Lif 2050. 7-10J (EPCOWM) p:533-546. Tunisie. (2002).
- [167] Pham Thi Hang., G. W. Brindley. Methylene Blue Absorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies XVIII) *Clays and Clay Minerals* 18, 203-212. (1970).

- [168] A. BELAYACHI. Traitement de charbon actifs par l'hydroxyde de potassium, la carbonate de potassium et l'acide sulfurique cas: Elimination du Nickel et du Bleu de Méthylène; These Magister. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.(2007).
- [169] C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand, J.-P. Bellat. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82 70– 77. (2008).
- [170] Richard, Giasson. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, CHM 1312, université de Montréal, Canada. (2002).
- [171] R. Rajamma, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira. Alkali activation of biomass fly ash–metakaolin blends, *Fuel* 98 265 –271.(2012).
- [172] R.K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, M.C. Chattopadhyaya. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration, *J. Environ. Chem. Eng.*2, 239 – 259. (2014).
- [173] Cooney, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. (1999).
- [174] Sips, R. J. *Chem. Phys.* 16, 490-495. (1948).
- [175] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 46: 788-791. (2001).
- [176] M.S. Ur Rehman, I. Kim, J.I. Han, Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass, *Carbohydr. Polym.* 90 1314– 1322. (2012).
- [177] Y. Safa, H.N. Bhatti, Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk , *Desalination* 272, 313 – 322 . (2011).
- [178] K.D, Belaid., S, Kacha. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Journal of Water Science*, vol. 24, n° 2, p. 131-144. (2011).
- [179] Y. Ho, G. McKay. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochem.* 38, 104 7– 1061. (2003).
- [180] P. Miretzky, C. Muñoz, A. Carrillo-Chavez, Cd(II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies, *Bioresour. Technol.* 101 2637– 2642. (2010).
- [181] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*3973– 3993. (1960).

- [182] Savas, Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138, 207–214. (2008).
- [183] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153, 152–156. (2008).
- [184] S. Karagoz, T. Ta y, S. Ucar, M. Erdem. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresour. Technol.* 99, 6214–6222. (2008).
- [185] IARC. Some halogens hydrocarbons, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. vol 20,p. 303-325. Lyon. (1979).
- [186] IARC. Occupational exposures to chlorophenols in: some halogenated hydrocarbons and pesticide exposures. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans., vol 41, p. 319-356. Lyon. (1986).
- [187] J. P. Gao, J. Maguhn, J. Spitzauer, A. Kettrup. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pon (Southern): Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH; *Water Res.*, 32, p1662-1672. Germany. (1998).
- [188] Sastri, M. V. C. *Indian Instt. Science Quart.* J5,162 .(1942).
- [189] Dai, M. J. *Colloid Interface Science*, 164, 223. (1994).
- [190] Rivera-Utrilla, J. and Ferro-Garcia, M.A. Study of Cobalt Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbons from Almond Shells. *Carbon* 25, 645. (1987).
- [191] L.M, Sun., F, Meunier. Adsorption: Aspects théoriques , *Les techniques de l'ingénieur*, J2730. (2003).
- [192] Giles, C. H.; Nakhwa, S. N. *J. Appl. Chem.* 12, 262-273. (1962).

Abstract

The biosorbent was obtained from municipal solid waste (MSW) of the Mostaganem city. This study aims to illustrate the recovering of these wastes as biomass and their use for the treatment of effluents. Before use, the MSW was dried in air for three days and washed several times, followed by a physicochemical characterization. The sorption of Yellow Procion reactive dye (MX-3R) and 2,4,6-trichlorophenol pesticide (2,4,6-TCP) onto biomass from aqueous solution were investigated as function of pH, contact time and temperature. The adsorption capacities of MX-3R and 2,4,6-TCP were respectively 45,84 mg/g and 78,18 mg/g at pH 2– 3 and room temperature. The biomass has been thermally and chemically treated to test the adsorption capacity which the results obtained show a remarkable increase in the capacities of adsorption as well as the yields reached almost 80% for certain concentrations. MX-3R and 2,4,6-TCP adsorption decreases with increasing temperature. The Langmuir, Freundlich and Langmuir–Freundlich adsorption models were applied to describe the related isotherms. The pseudo first-order, pseudo second-order and intra-particle diffusion kinetic models were used to describe the kinetic sorption, the results have clearly showed that the adsorption of MX-3R and 2,4,6-TCP onto biosorbents followed the pseudo second-order model. The enthalpy (ΔH°), entropy (ΔS°) and Gibbs free energy (ΔG°) changes of adsorption were calculated, the results indicated that the adsorption of MX-3R and 2,4,6-TCP occurs spontaneously as an exothermic process.

Keywords: Biomass, Biosorption, Municipal Solid Waste, Reactive dye, Trichlorophenol, Wastewaters.

Résumé

Le biosorbant a été obtenu à partir de déchets solides municipaux (MSW) de la ville de Mostaganem. Cette étude a pour objectif de valoriser ces déchets en tant que biomasse et leur utilisation pour le traitement des effluents. Avant l'utilisation, les MSW ont été séché à l'air libre pendant trois jours et lavé plusieurs fois, suivi d'une caractérisation physicochimique. L'adsorption du colorant réactif Jaune Procion (MX-3R) et du pesticide 2,4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP) sur la biomasse en solution aqueuse a été étudiée en fonction du pH, du temps de contact et de la température. Les capacités d'adsorption de MX-3R et 2,4,6-TCP étaient respectivement de 45,84 mg/g et 78,18 mg/g à pH 2-3 et à la température ambiante. La biomasse a été traitée thermiquement et chimiquement pour tester la capacité d'adsorption dont les résultats obtenus montrent une augmentation remarquable des capacités d'adsorption ainsi que des rendements atteignant environ 80% pour certaines concentrations. L'adsorption de MX-3R et 2,4,6-TCP diminue avec l'augmentation de la température. Les modèles d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich ont été appliqués pour décrire les isothermes apparentées. Les modèles pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et de diffusion intra-particulaire ont été utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption, les résultats ont clairement montré que l'adsorption de MX-3R et de 2,4,6-TCP sur les biosorbants suivait le modèle du pseudo-second ordre. Les changements de l'enthalpie d'adsorption (ΔH°), de l'entropie (ΔS°) et de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) ont été calculés, les résultats ont montré que l'adsorption de MX-3R et de 2,4,6-TCP s'effectue spontanément suivant un processus exothermique.

Mots clés : Biomasse, Bio-adsorption, Déchets ménagers, Colorants réactifs, Trichlorophénol, Eaux Usées.

المخلص

تم الحصول على الماز الحيوي من النفايات المحلية الصلبة لمدينة مستغانم. تهدف هذه الدراسة إلى توضيح كيفية الإنتفاع من هذه النفايات ككتلة حيوية وإستخدامها لمعالجة المخلفات السائلة. قبل الإستخدام، جفقت المادة في الهواء الطلق لمدة ثلاثة أيام كما تم غسلها عدة مرات، يليها تشخيص فيزيوكيميائي. تم دراسة إمتزاز صبغة متفاعلة تسمى أصفر البروسيون ومبيد حشري المعروف بـ 2,4,6-تلاتي كلوروفنول بواسطة الكتلة الحيوية في محلول مائي بالأخذ بعين الإعتبار درجة الحموضة، وقت الإتصال ودرجة الحرارة. كانت قدرات إمتزاز أصفر البروسيون و 2,4,6-تلاتي كلوروفنول على التوالي 45.84 ملغم/غ و 78.18 ملغم/غ في درجة الحموضة من 2 إلى 3 وفي درجة حرارة الجو المحيط. تمت معالجة الكتلة الحيوية حرارياً وكيميائياً وذلك لإختبار قدرة الإمتزاز، فقد بينت النتائج التي تم الحصول عليها زيادة ملحوظة في قدرة الإمتزاز بمرود يصل إلى نحو 80٪ لبعض التركيزات. إمتزاز أصفر البروسيون و 2,4,6-تلاتي كلوروفنول يتناقص مع زيادة درجة الحرارة. تم تطبيق نماذج الإمتزاز ل: لانغموير، فروندليتش ولانغموير-فروندليتش و ذلك لوصف متساوي حرارة الإمتزاز ذو الصلة. واستخدمت نماذج التفاعل من الدرجة الأولى و كذا التفاعل من الدرجة الثانية، بالإضافة إلى نموذج الإنتشار داخل الجزيئات وذلك لوصف حركية إمتزاز. أظهرت النتائج بوضوح أن إمتزاز أصفر البروسيون و 2,4,6-تلاتي كلوروفنول بواسطة المازات الحيوية يجري وفق نموذج التفاعل من الدرجة الثانية. تم حساب التغيرات في إنتالبية الإمتزاز، الأنتروبية و الطاقة الحرة لجيبس حيث أظهرت النتائج أن إمتزاز أصفر البروسيون و 2,4,6-تلاتي كلوروفنول يحدث بشكل عفوي عن طريق تفاعل ناشر للحرارة.

الكلمات المفتاحية : كتلة حيوية، إمتزاز حيوي، نفايات منزلية، أصباغ متفاعلة، تلاتي كلوروفنول، مياه قذرة.