REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ANSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'étude de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie d'environnement

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

---

Présenté par :

Sayed Nawel

Safar Zitoun Sawssen

Proposé et Dérigé par :

Dr. Benaissa Faiza

Promotion 2022

Remerciement

Nous remercions tout d'abord, ***ALLAH*** *de nous avoir donné la santé pour terminer ce travail.*

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Hall technologique de l'Université Yahia Fares de Médéa, sous la direction du ***M^{me}. Benaissa faiza***

Nous remercions vivement notre promotrice ***Mme. Benaissa faiza****, maître de conférences à l'université Yahia Fares de Médéa, qui nous a extrêmement aidé pour réaliser ce travail avec sa disponibilité son savoir-faire, ses conseils, son guide constant, sa patience et tolérance et sa gentillesse, elle nous a permis de réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions et l'attention particulière avec laquelle elle a suivi et dirigé ce travail ont permis son aboutissement à temps.*

Nous tenons à remercier vivement ***M^{elle}: Fergani Zineb*** *maitre de conférences à l'université de Médéa d'avoir accepté de présider ce jury, et* ***M^{me} : Rekaik Mouna****, Maitre de Conférences à l'Université Médéa, d'avoir pris le temps d'examiner ce modeste travail. Nous remercions aussi l'équipe du Hall technologie d'U.de Médéa et toute l'équipe de laboratoire d'analyse physico-chimique surtaux* ***M^{elle}: Benhaoua Meriem*** *pour leurs aides constants.*

Tous nos collègues et amies qui nous ont soutenu et encouragé pour terminer ce travail.

Dédicaces

Mon plus profond et s'insère remerciement va tout d'abord «Allah» qui m'a donné la foi, la force et le courage pour mener ce travail à terme

- A l'homme, mon précieux offre du dieu ; qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect mon cher père
- A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse, mon adorable maman
- A mes chères sœurs « Nariman » et « Abir » ma source de joie et de bonheur.
- A mes intimes qui m'ont encouragé durant le travail.
- A mon binôme «Sawssane »et sa famille.
- A tous les profs qui ont contribué à notre enseignement a tous les niveaux d'études.
- A chères amis « Khadidja » et « Naziha ».

Dédicaces

Mon plus profond et s'insère remerciement va tout d'abord au «Allah» qui m'a donné la fois, la force et le courage pour mener ce travail à terme.

- A mes chers parents, pour tous les sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien, et leur prière tout long de mes études.
- A mon très cher père, tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, je tiens à honorer l'homme que tu es ; grâce à toi papa j'ai appris le sens de vivre, la responsabilité.
- Aucune dédicace très chère maman, ne pourrait exprimer la profondeur des sentiment que j'éprouve pour vous, vos sacrifices innombrables et votre dévouement furent pour moi un encouragement, vous aves gâtté mes pas , et m'avez couvé de tendresse, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.
- A mes très chers grands parents «papi » et «mimi» qui m'ont offert toujours leur grands encouragement.
- A mes chers frères, et mes sœurs« Rym» et «Nesrine» et « khawla» pour leur appui et leur encouragement.
- A tous mes intimes qui m'ont encouragé durant le travail.
- A toute ma famille pour leur soutien tout long de mon parcours universitaire «Oncles, tantes, cousines, cousins».
- A mon binôme «Nawel» et sa famille.

Et a tous mes amies et tous ceux qui m'ont enseigné et ont développé mon caractère curieux a la science et à la recherche.

ملخص

الغرض من هذا العمل هو تثمين قشر الموز والبرتقال الخام والمنشط في القضاء على بعض الملوثات العضوية و غير العضوية. أظهرت دراسة لامتصاص الحيوي للأصباغ على قشر الموز والبرتقال محصول إزالة جيد مع معدلات تغير لون 70.82 ٪و 71.99 ٪ لأزرق المثيلين وقيم 87.18 ٪و 84.6٪البنفسج الجنطي ان القشر الموز والبرتقال على التوالي. الظروف المثلى التالية: الوقت = 120 دقيقة، نسبة الكتلة / الحجم0.1 / 100، تركيز الصبغة = 10 مجم /لتر , PH الطبيعي و درجة حرارة الغرفة . أظهر الامتصاص الحيوي لكبريتات الصوديوم على الموز النشط وقشر البرتقال كفاءة إزالة جيدة مع معدل إزالة أقصى يقدر بـ 85٪ لقشر الموز المفعل بواسطة أنهيدريد الخل و 86٪ لقشر البرتقال المنشط بحمض الكبريتيك. سجلا لامتصاص الحيوي للأموكسيسيلين على المواد الحيوية المنشطة المختلفة المعدلات القصوى للقشرة المكلسة و التي تقدر بـ88٪ للموز و 86٪ للبرتقال و 87٪البنسلين جي. أظهرت الدراسة المقارنة أن التنشيط الحراري للمواد الماصة لها كفاءة احتفاظ جيدة جدًا للملوثات الخمسة.

الكلمات المفتاحية: قشر ، موز ، برتقال ، ملوث، امتصاص حيوي.

Résumé

Le présent travail a pour but la valorisation des écorces de banane et d'orange brutes et activées dans l'élimination de quelques polluants organiques et inorganique. L'étude de la biosorption des colorants sur l'écorces de banane et d'orange a montré un bon rendement d'élimination avec des taux de décoloration de 70.82 % et 71.99 % pour le bleu de méthylène et les valeurs de 87.18 % et 84.6 % pour le violet de gentiane pour l'écorce de banane et d'orange respectivemnet.au conditions optimale suivantes : temps=120 minutes, rapport masse volume 0.1/100, concentration en colorant =10mg/l, pH naturel et température ambiante. la biosorption des sulfates de sodium sur l'écorce de banane et d'orange activées a montré un bon rendement d'élimination avec un taux d'élimination maximal estimé à 85% pour les écorces de banane activées par l'anhydride acétique et de 86% pour les écorces d'orange activées par l'acide sulfurique. La biosorption de l'amoxicilline sur les différents biomatériaux activés, a enregistrée les taux maximaux pour les écorces calcinées et qui sont estimés à 88 % pour les banane et 86% pour l'orange et de 87% pour la PNG.L'étude comparative a montré que l'activation thermique du biosorbants présente une très bonne efficacité de rétention des cinq polluants.

Mots clés: écorce, banane, orange, polluant ,biosorption.

Abstract

The purpose of this work is to valorize banana and orange peels in the elimination of some organic and inorganic pollutants. The study of the biosorption of dyes on banana and orange peels showed a good elimination yield with discoloration rates of 70.82% and 71.99% for methylene blue and values of 87.18% and 84.6 % for gentian violet for banana and orange peel respectively. At the following optimal conditions: time=120 minutes, mass/volume ratio 0.1/100, dye concentration=10mg/l, natural pH and room temperature. Biosorption of sodium sulphates on activated banana and orange peel showed good removal efficiency with a maximum removal rate reached at 85% for banana peels activated by acetic anhydride and 86 % for orange peels activated by sulfuric acid. The biosorption of amoxicillin on the various activated biomaterials, recorded the maximum rates for the calcined barks and which are shown at 88% for bananas and 86% for orange and 87% for PNG. The comparative study showed that the thermal activation of biosorbents has a very good retention efficiency of the five pollutants.

Keywords: peel, banana, orange, pollutant, biosorption.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
LISTE D'ABREVIATION	IV
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VIII
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Généralité sur la pollution de l'eau	
I.1ntroduction	3
I.2 la pollution de l'eau	3
I.3 Les sources de l'eau	4
I.3.1 La pollution industrielle	5
I.3.2 Source agricole	5
I.3.3 Source urbaine	5
I.3.4 Source naturels	6
I.4 Les type de pollution de l'eau	6
I.4.1 Les pollutions ponctuelles	7
I.4.2 Les pollutions diffuses	7
I.5 Paramètre de pollution des eaux	8
I.5.1Turbidité(Transparence)	8
I.5.2 MES	8
I.5.3 Température	9
I.5.4 Les MVS	9
I.5.5pH	9
I.5.6 la dureté	10
I.5.7 Les sels minéraux	10
I.5.8 Les matières colorantes	10
a. L'origine de matières colorantes	10
b. La toxicité des colorants	11
I.5.9 Les métaux lourds	11
a. Définition	11
b. la toxicité des métaux lourds	
c. Sources d'émission	12

I.6 Les procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en métaux lourds ou colorants 12
I.6.1. Procédés physicochimique 12
1-6-2 Procédés chimiques 18
I-7 Conclusion 22

Chapitre II : Biosorption et biosorbants

II.1 Introduction 23
II.2 Généralité sur la biosorption 23
II.2.1 Définition de la biosorption
II.2.2 Histoire du concept 23
II.2.3 Enjeux 24
II.2.4 Mécanisme et modèles de la biosorption 24
II.2.4.1 Isotherme de Freundlich 26
II.2.4.2 Isotherme de Langmuir 26
II.2.5.La biosorption dans la recherche 27
II.2.6 Avantages et inconvénients 28
II.3 .Généralité sur la biosorbants 29
II.3.1 Définition et origine de biosorbants 29
II.3.2 Propriétés des biosorbants 30
a. Propriétés chimiques des biosorbants 30
b. Propriétés physiques 33
II. 3.3 Biosorbants utilisés dans notre recherche 35
II.3.3.1 L'écorce d'orange 35
a. Origine des écorces d'orange 36
b. La structure morphologique d'orange 36
II.3.3.2 L'écorce de banane 37
a. Origine des bananiers 37
b. Structure morphologie de banane 38
II.4. Conclusion 39

Chapitre III : Partie Expérimentale

III.1. Introduction 40
III.2. Matériels et méthodes 40
III.2.1.Matériels 40

III.2.2.Produits chimiques 41
III.2.3. Méthodes d'analyse 45
a. La pesée des produits utilisés 45
b. pH Mètre 45
c. Analyse par FTIR 46
III.3 Préparation et caractérisation des matériaux 47
III.3.1.Préparation des échantillons de biomatériau 47
III.4 Caractérisation des matériaux 49
III.4.1.Méthodes de caractérisation physique 49
III.4.2.Activation des matériaux 49
III.5.Propriétés en milieu aqueux 53
III.6.Préparation des solutions des colorants, des antibiotiques et des métaux pour spectroscopie UV/Visible 54
III.6.1.Analyse par spectrophotomètre UV/Visible 54
III.6.2.Détermination de la longueur d'onde maximale 55
III.6.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage 56
III.7.Résultats et discussion 59
III.7.1.Caractérisation des écorces 59
III.7.2. Analyse de biomatériaux par spectrophotométrie FTIR 59
III.7.3.biosorption des colorants sur les écorces de banane et d'orange 65
III.7.3.1.Effet du temps de contact 65
III.7.3.2.Effet du pH 67
III.7.3.3.Effet des masses de biosorbants 68
III.7.3.4.Effet de la température 70
III.7.4. Etude de la biosorption sur les écorces activées 71
III.7. 4.1.biosorption des colorants 71
III.7.4.2.biosorption de solution métallique 72
III.7.5.Cinétique de désorption des polluants sur les écorces de banane et d'orange 75
Conclusion 77
Références Bibliographique 79

Symboles	Désignations	Unité
A	Absorbance .Do .	Nm
B	constante relative à l'énergie d'adsorption	/
BM	Bleu de méthylène	/
C	concentration, en solution, de l'espèce adsorbée	mg/g
C	La concentration du soluté.	$Mg .L^{-1}$
C_0	La concentration initiale de la solution.	$Mg .L^{-1}$
Ce	La concentration du soluté.	mg/l
CRI	Capacité de rétention d'eau	/
E	Coefficient d'extinction spécifique du soluté.	$L.mol^{-1}.cm^{-1}$
EO	Ecorces d'orange	/
EB	Ecorces de Banane	/
FTIR	Infrarouge transformée de Fourier	/
I_0	L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).	Gy (le gray)
I	L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).	Gy (le gray)
K	coefficient empirique	/
L	Epaisseur de la cellule optique	µm
mi	Masse intiale.	g
mf	Msse finale .	G
N	coefficient empirique	/
PNG	Pénicilline G	/
Q	capacité d'adsorption du solide	mg/g
Q max	capacité d'adsorption maximale	mg/g
VG	Violet gentian	/

Figure I.1	La pollution de l'eau	**3**
Figure II.1	(a) Isothermes de type I, (b) Isothermes de type II, (c) Isothermes de type III	**25**
Figure II.2	La structure de la cellulose, le glucose est le monomère de cellulose, la cellobiose est le dimère	**31**
Figure II.3	(a) structure d'hémicelluloses a longue chaine de type xyiane (bois de feuillus),(b) structure d'hémicelluloses à longue chaine de type glucomannane (bois de résineux).	**32**
Figure II.4	structure des unités de construction de la lignine	**32**
Figure II.5	structure de chitine et chitosane	**33**
Figure II.6	fruit d'orange	**35**
Figure II.7	Structure morphologie d'orange	**37**
Figure II.8	fruit de banane	**37**
Figure II.9	structure morphologie de banane	**38**
Figure III.1	PH mètre	**46**
Figure III.2	Spectrophotomètre FTIR-8400	**46**
Figure III .3	les écorces d'orange (a) et de banane (b)	**47**
Figure III.4	La poudre (a) écorces d'orange (b) écorce de Banane	**48**
Figure III.5	Les différentes granulométries après tamisage des poudres (a) Orange (b) Banane	**48**
Figure III.6	Le traitement des écorces de Banane et d'orange par le méthanol (estérification)	**51**
Figure III.7	Le traitement des écorces avec le formaldéhyde (Méthylation)	**52**
Figure III.8	Le traitement des écorces avec l'anhydride acétique (Acétylation)	**53**
Figure III.9	Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240	**55**
Figure III.10	Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène à λmax.	**56**
Figure III.11	Courbe d'étalonnage de violet gentiane à λmax.	**57**

Figure III.12	Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline à λmax.	**57**
Figure III.13	Courbe d'étalonnage de PNG à λmax	**58**
Figure III.14	Courbe d'étalonnage de sulfate de sodium à λmax.	**58**
Figure III.15	Spectres FTIR pour (EBC) et (EB NAOH) et (EB méthanol) et (EB formaldéhyde) et (EB anhydride)	**60**
Figure III.16	Spectres FTIR pour (EB A sulfurique)	**60**
Figure III.17	Spectres IR pour (EOB) et (EOC) et (EO/ NAOH) et (EO méthanol) et (EO formaldéhyde) et (EO anhydride)et (EO AS)	**63**
Figure III.18	L'effet du temps de contact sur la biosorption de violet de gentiane sur les écorces de banane et d'orange	**66**
Figure III.19	L'effet du temps de contact sur la biosorption de bleu de méthylène sur les écorces de banane et d'orange	**66**
Figure III.20	Effet du pH initial sur l'adsorption de violet gentiane sur les écorces de banane et d'orange	**67**
Figure III.21	Effet du pH initial sur l'adsorption de Bleu de méthylène sur les écorces de banane et d'orange	**68**
Figure III.22	Effet des masses sur la biosorption de bleu de méthylène sur les écorces de banane et d'orange	**69**
Figure III.23	Effet des masses sur la biosorption de violet de gentiane sur les écorces de banane et d'orange	**69**
Figure III.24	Effet de la température sur la biosorption de violet gentiane a la présence des écorces de banane et orange	**70**
Figure III.25	Effet de la température sur la biosorption de bleu de méthylène en présence des écorces de banane et orange	**70**
Figure III.26	biosorption de violet de gentiane sur les écorces de banane et d'orange activées	**71**
Figure III.27	biosorption de bleu de méthylène sur les écorces de banane et d'orange activées	**72**
Figure III 28	Biosorption de sulfate de sodium sur les écorces de banane et d'orange activées	**73**

Figure III.29	Biosorption de l'amoxicilline sur les écorces de banane et d'orange activées	**74**
Figure III.30	Biosorption de PNG sur les écorces de banane et d'orange activées	**75**
Figure III.31	Cinétique désorption des polluants sur les écorces de banane	**75**
Figure III.32	Cinétique désorption des polluants sur les écorces d'orange	**76**

Tableau I.1.	Les principaux procédés d'oxydation avancée.	**21**
Tableau III.1.	Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène.	**42**
Tableau III.2.	Caractéristiques physico-chimiques de violet de gentiane	**42**
Tableau III.3.	Caractéristiques physico-chimiques de sulfate de sodium	**43**
Tableau III.4.	Caractéristiques physico-chimiques d'amoxicilline	**44**
Tableau III.5.	Caractéristiques physico-chimiques de pénicilline G	**45**
Tableau III.6.	Caractéristiques physico-chimiques des écorces de banane et d'orange	**59**
Tableau III.7.	Attributions des bandes IR existants dans les différents matériaux (EB brute et activée)	**61**
Tableau III.8.	Attributions des bandes IR existants dans les différents matériaux (EO brute et activée)	**63**

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est devenue notre principale préoccupation société, encourageant ainsi le processus de développement à améliorer méthodes de décontamination, tout en mettant l'accent sur la réduction des sources de pollution. La nécessité de comprendre les mécanismes impliqués dans ces processus conduit à beaucoup de travaux de recherche au niveau fondamental et appliqué.

Les termes « pollution » et « contamination » sont utilisés dans abusif, des éclaircissements sont donc nécessaires pour éviter tout confusion, où le mot "contamination" doit qualifier la contribution de l'élément, en dehors du site, entraînant une augmentation de leur contenu initial, sans indication que leur effets sur le comportement des créatures présentes sur ou à proximité Lieu**[1].**

En revanche, le mot "pollution" devrait être réservé à la pollution produite interférence avec l'environnement ou utilisation normale généralement causée par l'environnement. Les dommages potentiels de la contamination des soldes ces dernières années l'écologie et la santé publique reçoivent une attention croissante les autorités. Avec l'adoption du Code de l'environnement du 14 septembre 2000, la pollution de l'eau" est devenue le centre d'attention.

Le rejet cruel et massif de résidus toxiques dans le milieu naturel se traduit par les risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes sont nombreux, et pour l'homme lui-même, le faiseur de ces déchets et ce grand agitateur déséquilibré. Cela stimule et encourage donc l'amélioration des technologies de décontamination existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de répondre aux et se conformer aux normes internationales de plus en plus strictes**[2].**

Si la qualité de l'eau est destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou simplement rejeté par la nature, vers le fleuve, la mer, ou la terre, est devenir une affaire de capitaux et de pouvoirs publics, autorités et pays et organisations internationales. Les propriétés physico-chimiques de l'eau sont certainement l'une des principales conditions pour permettre à la vie de naître, il y a environ trois milliards d'années, mais en raison de son utilisation irrationnelle

par l'homme, elle a été sévèrement attaquée pour sa qualité déclinante, alors elle a commencé son rôle garant de la vie**[3].**

Différentes techniques ont été utilisées pour éliminer polluant solubles des eaux usées industrielles ou domestique. Ils différent les uns des autres et peuvent être illustrés par l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, l'échange d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration sur membrane, etc.

Dans cette optique, ce travail de recherche a pour but d'étudier la possibilité d'élimination des polluants organiques et inorganiques en milieu aqueux par biosorption sur les écorces de banane et d'orange. Ce matériau présente un grand intérêt en raison de son cout accessible et son abondance.

Afin de voir l'efficacité de notre procédé de traitement, des polluants organiques (les colorants, les antibiotiques) et inorganique (solution métallique) sont utilisés, notre travail s'articule en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une généralité sur la pollution d'eau .
- Le deuxième chapitre porte des généralités sur la biosorption et les biosorbants et ses différents modèles.
- Le troisième chapitre est divisé en deux parties :
    - La première partie est fondée sur la description du matériel et des différentes méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.
    - La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'élimination des colorants et des métaux à savoir le cristal violet, le bleu de méthylène et le sulfate de sodium et les antibiotiques par biosorption. Pour ce faire, plusieurs supports de biomatériaux ont été préparés : des écorces de banane et d'orange brut et activées. Une caractérisation physico-chimique et structurale par infrarouge des échantillons sera présentée puis une étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la biosorption des polluants organiques et inorganiques sera évaluée.

    Et enfin nous terminons par une conclusion générale englobant les principaux résultats et des perspectives.

I. 1ntroduction

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale. Par conséquent il est peut être utile de discuter, ne serait ce brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment **[4].**

la pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel **[5].**

La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers, évacuation de nos urines et fèces, etc.) mais également par les diverses activités industrielles et agricoles, nécessaires pour fournir les aliments et biens dont nous avons besoin **[5]** .



Figure I.1 : La pollution de l'eau

C'est ainsi que, à partir de nos maisons, nous rejetons avec l'eau usée, parfois en quantités infimes et parfois sans le savoir: des matières fécales et du papier de toilette, du sable et de la terre, des déchets d'aliments et des graisses, des détergents divers, des cosmétiques, des médicaments, des germes pathogènes, des hormones, des biocides (eau de Javel, pesticides, herbicides), des micro-plastiques, des fibres textiles, des nanomatériaux, etc **[5].**

Les eaux usées sont parfois qualifiées d'eaux grises lorsqu'il s'agit d'eaux peu chargées en matières polluantes, par exemple des eaux d'origine domestique résultant du lavage de la vaisselle ou des mains, des bains ou des douches. On parle d'eaux noires lorsqu'elles contiennent diverses substances plus polluantes ou plus difficiles à éliminer tels que des matières fécales ou tout type de sous-produit industriel **[5]** .
Les eaux de pluie qui ruissellent sur des surfaces imperméables sont souvent considérées comme polluées. Ainsi, les eaux de pluie ruissellent sur des parcs de stationnement sont considérées comme des eaux usées car elles entraînent divers polluants comme les hydrocarbures ou les poussières d'usure des pneumatiques ou des systèmes de freinage. De même, les produits herbicides utilisés pour désherber rapidement et sans effort des aires extérieures dallées ou pavées se retrouvent dans les eaux de ruissellement **[5]** .

Les eaux usées rejetées par les hôpitaux, les écoles, les commerces, les hôtels et restaurants, les dentistes, les laboratoires, les artisans (boulangers, bouchers, coiffeurs, etc.) sont souvent, pour des raisons techniques ou d'hygiène, chargées de produits professionnels spécifiques. La pollution agricole est également une source de pollution des cours d'eau. Les engrais et pesticides mal utilisés polluent les eaux souterraines en s'infiltrant dans le sol avec les eaux de pluie et d'arrosage, et les eaux de surface par ruissellement et entraînement de ces produits dans les cours d'eau **[5]** .

Les industries produisent également des eaux usées et rejettent des pollutions très diverses. Selon les produits fabriqués, les processus de fabrication et l'usage de l'eau dans ces processus, on retrouve dans ces eaux des matières organiques, des sels, des hydrocarbures, des métaux, des biocides, des micropolluants et des produits chimiques divers **[5]** .

Les sources de l'eau

De nombreuses activités humaines peuvent avoir des effets délétères sur nos rivières, lacs, mers et nappes phréatiques. La qualité de l'eau est influencée par des rejets directs, tels que ceux provenant d'une usine ou d'une station d'épuration des eaux usées **[6] .**

Elle est également influencée par la pollution résultant de diverses sources, telles que les engrais et pesticides utilisés dans les activités agricoles, et les polluants rejetés dans l'air par l'industrie, qui retombent ensuite au sol et en mer **[6]** .

La pollution industrielle

L'eau est impliquée dans toutes les grandes activités industrielles. Elle entre en contact avec des matières premières minérales ou organiques, qu'elle dissout ou entraîne avec elle. Ce sont les raisons pour lesquelles chaque activité industrielle engendre des rejets polluants, reversés très souvent directement dans l'eau (usines implantées au bord de rivières pour faciliter les transports et pour d'autres commodités). Cet article s'attache à caractériser la pollution des rejets industriels par l'étude de leur nocivité et de leurs effets sur le milieu naturel. Un inventaire sommaire de la pollution industriel est effectué. Une évaluation quantitative de cette pollution permet d'aboutir à une meilleure connaissance du problème **[7]** .

Source agricole

La pollution agricole s'intensifie depuis que les agriculteurs utilisent des engrais chimiques (nitrates et phosphates), des herbicides, des insecticides et d'autres produits phytosanitaires pour améliorer le rendement de leurs cultures. Le rejet des résidus de produits phytosanitaires peut se faire directement dans le milieu (pendant le traitement, avec la dérive de la pulvérisation), avant et après le traitement (pollution accidentelle ou ponctuelle comme remplissage et fond des cuves). De plus les produits appliqués ne se dégradent pas instantanément dans le milieu : le produit appliqué ou des produits issus de la dégradation de ce dernier peuvent gagner les nappes ou les eaux superficielles. Ces produits ont un impact sur les milieux (perturbateurs endocriniens des poissons ou batraciens), et des effets toxiques sur l'homme **[7]** .

Ainsi que La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales par rapport à la capacité d'absorption des terres agricoles. Ces déjections, sous l'effet du ruissellement de l'eau et de l'infiltration dans le sous-sol, enrichissent les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés et constituent une source de pollution bactériologique **[8].**

Source urbaine

Elle est généralement liée aux rejets d'eaux usées, qui peuvent être de deux types :

- Les eaux usées issues de l'utilisation d'eau au quotidien (toilettes, cuisine, douche...) contiennent des déchets organiques ou de la matière fécale. Les habitations mal ou non

raccordées au réseau d'assainissement collectif, peuvent ainsi engendrer une pollution bactériologique de l'eau.

- Les produits ménagers que nous utilisons sont chargés de polluants chimiques nocifs pour l'environnement. Mélangés à l'eau, ils terminent dans nos canalisations ou dans la nature et engendrent une pollution chimique. Difficilement traités par les réseaux d'assainissement, les résidus de ces produits viennent enrichir les cours d'eau en substances chimiques **[8]**.

Source naturels

Même si cela ne semble pas être le cas, toutes sortes de composants sont présentes dans l'eau. Il n'est donc pas surprenant que les composants les plus naturels soient également impliqués dans la pollution de l'eau des rivières, des mers et des lacs, par exemple **[8]**.

On entend par polluants naturels des eaux tous les phénomènes ou éléments naturels qui polluent la nature et sont causés par l'homme. Cependant, ces polluants naturels sont souvent aggravés par nos activités. Voici les différents types de pollution naturelle :

- **Réchauffement climatique**
- **Inondations**
- **Érosion côtière**
- **Activité volcanique**
- **Bactéries [5].**

Les type de pollution de l'eau

En matière de pollutions des eaux, on distingue les pollutions dites "ponctuelles" et les pollutions dites "diffuses". Les avancées technologiques en matière d'évaluation de la qualité de l'eau permettent de découvrir de nouveaux polluants et d'élargir le champ des solutions à trouver pour les résoudre **[9].**

Les pollutions ponctuelles

Elles sont nommées ainsi car elles correspondent à un point de rejet identifié dans le milieu aquatique, ce qui permet de localiser la pollution et de remonter à sa source afin d'essayer de l'enrayer. A titre d'exemples, peuvent être des pollutions ponctuelles :

- les rejets issus de stations d'épuration, s'il y a un dysfonctionnement dans le traitement des eaux usées. Ces 20 dernières années, un effort important a été réalisé pour améliorer les processus des stations d'épuration, permettant d'améliorer de façon conséquente la qualité des milieux aquatiques. Les rejets polluants issus de certaines installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) : ces rejets issus de processus industriels sont strictement réglementés et contrôlés par les inspections des installations classées **[9].**

- les rejets issus de déversoirs d'orage en cas de pluies importantes : sur un réseau d'assainissement unitaire, qui mélange eaux usées et eaux pluviales, il peut être nécessaire en cas de pluies importantes de déverser ce mélange d'eaux via un tuyau (le déversoir d'orage) directement dans le milieu aquatique sans qu'il y ait d'abord traitement en station d'épuration. Cela permet d'éviter des inondations en ville, le réseau risquant de déborder. Dans ce cas, les eaux usées ne sont pas traitées et sont rejetées avec les eaux pluviales dans le milieu, ce qui provoque une dégradation de la qualité des eaux. Pour résoudre ce problème, l'arrêté du 21 juillet 2015 encadre la gestion des réseaux par temps de pluie, et il est préconisé de réduire le volume d'eaux de pluie arrivant au réseau en les infiltrant dans le sol.

Les pollutions diffuses

Elles sont nommées ainsi car leur origine ne peut être localisée en un point précis et correspond à des pratiques collectives et multi-acteurs. Il est donc difficile de trouver l'ouvrage, l'établissement ou la personne responsable de ces pollutions qui s'infiltrent dans le sol et peuvent atteindre les milieux aquatiques longtemps après leur création. La majorité des pollutions diffuses sont liées aux pratiques agricoles, mais la gestion des espaces verts publics et les pratiques de jardinage amateur peuvent y concourir **[9].**

- La question des nitrates : il s'agit de l'apport au milieu aquatique d'une trop grande quantité de substances issues des engrais utilisés en agriculture intensive. Le problème

des algues vertes sur les côtes en est une des conséquences. Pour y remédier, la directive nitrates vise à réduire l'apport d'engrais, déclinée via les plans d'actions nitrates aux niveaux national et régional **[9].**

- Le problème des pesticides : utilisés en agriculture, mais aussi pour la gestion des espaces verts publics ou dans les jardins de particuliers, les pesticides correspondent à une multitude de substances visant à protéger telle plante de maladies ou de ravageurs identifiés. Mais ce faisant, le principe actif du pesticide a un impact sur d'autres végétaux ou animaux non ciblés au départ, ce qui met à mal l'équilibre de la chaîne alimentaire. De plus les pesticides se répandent dans l'air, l'eau et les sols, posant un problème de santé publique. Pour diminuer cette source de pollutions, plusieurs dispositifs sont on place **[9].**

Paramètre de pollution des eaux

Turbidité(Transparence)

C'est un paramètre, qui varie en fonction des composés colloïdaux (argiles, débris de roche, micro-organismes,…) ou aux acides humiques (dégradation des végétaux) mais aussi pollutions qui troublent l'eau. Avec un appareil (turbidimètre) on mesure la résistance qu'elle oppose par l'eau au passage de la lumière pour lui donner une valeur.
En France on mesure la turbidité par la méthode normalisée NTU (Néphélométrie Turbidité Unit) par spectrométrie, c'est à dire mesure de l'absorption de la lumière par l'eau **[10].**

– **NTU < 5 => eau claire**
– NTU < 30 => eau légèrement trouble
– NTU > 50 => Eau trouble.

Une importante turbidité de l'eau entraine une réduction de sa transparence qui réduit la pénétration du rayonnement solaire utile à la vie aquatique (photosynthèse) **[10].**

MES

On appelle matières en suspension les très fines particules en suspension (sable, argile, produits organiques, particules de produits polluant, micro-organismes,…) qui donnent un aspect trouble à l'eau, turbidité et s'opposent à la pénétration de la lumière nécessaire à la vie aquatique **[10].**

La quantité de matières en suspension totale (MEST) se mesure par filtration d'un litre d'eau et pesage des résidus séchés. Le résultat s'exprime en mg/l. (On estime qu'un habitant rejette environ 90 grammes par jour de MES dans ses eaux usées) **[10].**

Température

La température de l'eau influe sur beaucoup d'autres paramètres.
C'est en premier lieu le cas pour l'oxygène dissous (dioxygène) indispensable à la vie aquatique en premier lieu à la respiration des poissons. En effet plus la température de l'eau s'élève, plus sa quantité maximum d'oxygène dissous ne diminue **[10] .**

La température de l'eau dans l'environnement se mesure en général avec un appareil multi paramètres (T, pH, conductivité) dont il suffit de plonger l'extrémité **[10]** .

La mesure en µS/cm ou mS/cm (micro ou milli Siemens par cm) de la conductivité électrique d'une eau s'effectue à l'aide d'un conductimètre. Celui-ci mesure le passage de l'électricité entre deux électrodes séparées par un cube de 1cm x 1cm d'eau. La mesure s'effectuer à 25° C ou avec un conductimètre avec compensateur automatique de température **[10].**

La conductivité d'une eau est l'inverse de sa résistivité électrique en µohm/cm ou mohm/cm (micro ou milli ohm/cm par cm) **[10] .**

Les MVS

Ce paramètre est parfois utilisé. Les matières volatiles en suspension sont celles qui sont susceptibles d'être volatilisées par test de laboratoire à une température de 550° C. Les MVS sont généralement assimilées aux matières organiques en suspension. Les MVS se mesurent en mg/l **[10]** .

pH

Ce paramètre, qui se mesure sur le terrain avec des bandelettes test ou un appareil (pH-mètre), donne le degré d'acidité ou d'alcalinité d'une eau. Le pH (potentiel hydrogène), est le reflet de la concentration d'une eau en ions H+ : pH = – log [H+].

L'eau des cours d'eaux avoisine en général la neutralité représentée par un pH de 7.

Le pH doit être compris entre 6 et 8 pour permettre la vie aquatique

Le pH varie légèrement selon la température. L'analyse doit donc s'effectuer à 25° C ou avec un pH mètre avec compensateur automatique de température **[10]** .

la dureté

Une eau est dite douce ou dure selon sa charge en calcium et en magnésium.

La somme des deux éléments constitue le Titre Hydrotimétrique qui s'exprime en France en degrés français (symbole °f ou °fH) sur une échelle de 0 à 40.
(1°f = 4mg/l de calcium ou 2,4mg/l de magnésium) **[10]** .

– Une eau sera dite dure si son TH est > à 15 °f.
Une eau trop dure a pour inconvénients d'entartrer les canalisations et un usage plus important de détergents pour le lavage **[10]** .

– Une eau sera dite douce si son TH est < à 15 °f.
Une eau trop douce sera dite «agressive » parce que corrosive pour les conduites **[10].**

Les sels minéraux

Les sels minéraux représentent des polluants majeurs de par les masses mises en jeu ainsi que par leurs effets biologiques. Ils affectent la potabilité des eaux superficielles, même pour usages industriels si leur concentration est assez importante **[11].**

Les matières colorantes

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées **[12].**

a. L'origine de matières colorantes

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19éme siècle. L'évolution

de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en générale. Les matières colorantes modifient la transparence et l'éclairement du milieu ; l'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies **[11] .**

b. La toxicité des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre Chapitre 1 Revue bibliographique sur la pollution de l'eau 10 vies quotidiennes. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. Selon EPA, (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable **[12]** .

c. L'utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants : Textiles 60% Papiers 10% Ø Matières plastiques et élastomères 10% Ø Cuire et fourrures 3% Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie **[12]** .

Les métaux lourds

a. Définition

On appelle métal lourd, l'élément naturel (métal ou métalloïde dans certains cas) caractérisé par une masse volumique assez élevée, supérieure à 5 g/cm3. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés [10]. Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à causer des problèmes même présents sous formes de traces de l'ordre du microgramme par litre **[14]** .

b. la toxicité des métaux lourds

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

mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité. La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Par exemple celle du mercure est connue depuis l'antiquité. Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes **[15]** .

c. Sources d'émission

- Les sources agricoles

Les métaux traces sont présents dans deux types d'intrants agricoles, Les engrais minéraux et, de façon plus localisée, dans certains amendements organiques. Ainsi les Chapitre 1 Revue bibliographique sur la pollution de l'eau 12 engrais phosphates sont obtenus à partir de minerais riches en potassium qui contiennent aussi du cadmium en concentrations variables selon les sources

- Les sources industrielles

De très nombreuses industries utilisent des métaux. Les poussières et fumées ainsi que les rejets de sites industriels, assez contrôlées actuellement, ont pu conduire par le passé, sur de longues périodes, à des contaminations notables **[13]** .

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

I.6.1. Procédés physicochimique

a. Précipitation

Cette méthode consiste à précipiter des métaux lourds (Zn, Cd, Cu, Ni……) dissous rencontrés principalement dans les effluents urbains au moyen des réactifs spécifiques. Elle conduit, suite à une réaction chimique, à la formation de complexes insolubles qui peuvent être ensuite éliminés par une technique de séparation appropriée telle que la filtration ou la décantation **[16]** .

Lorsqu'il s'agit de traiter des eaux contenant des métaux lourds, il est souvent nécessaire de les prétraiter en vue d'éliminer les composés qui interférent avec la précipitation. Il en est ainsi de l'ammoniac et des cyanures qui forment des complexes solubles avec les métaux lourds. Ils peuvent être détruits par chloration en milieu alcalin. Plusieurs procédés peuvent être envisagés comme la précipitation sous forme d'hydroxydes ou de sulfures **[16]** .

1. Précipitation sous forme d'hydroxydes C'est une méthode qui consiste a neutralisé les effluents acides, permettant ainsi de précipiter les métaux lourds. Chaque métal dissous a un pH distinct auquel la précipitation optimale d'hydroxydes peut se produire.

Parmi les différentes bases employées pour la neutralisation, la chaux hydratée et la soude sont les plus utilisées. La soude caustique est plus facile à manipuler et à doser, cependant son emploi est plus coûteux et les boues formées sont plus légères, ce qui entrave leur élimination par décantation. Par contre la précipitation à la chaux est relativement peu onéreuses et les boues formées sont plus compactes et peuvent être éliminées facilement **[16]** . A titre d'exemple, Les réactions de bases du zinc et cadmium avec de la chaux vive sont présentées comme suit :

$$Zn^{++} + CaO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + Ca^{++} \qquad \textbf{(I.1)}$$

$$Cd^{++} + CaO + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + Ca^{++} \qquad \textbf{(I.2)}$$

2. Précipitation sous forme de sulfure Les métaux lourds peuvent être également précipités sous forme de sulfures par réaction avec le sulfure de sodium (Na2S), dans une étroite zone de pH (6-10), donnant des sulfures colloïdaux qui exigent la coprésence d'hydroxyde de fer pour être floculés. Par exemple la précipitation du sulfure de cadmium est réalisée à un pH compris entre 7,5-8,5.

Cette méthode semble donner de meilleurs résultats que la précipitation d'hydroxydes de cadmium par addition de chaux [16]. Les réactions de base se traduisent par les équations suivantes :

$$Zn^{++} + Na_2S + \rightarrow ZnS + 2Na^{++} \qquad \textbf{(I.3)}$$

$$Cd^{++} + Na_2S + \rightarrow CdS + 2Na^{++} \qquad \textbf{(I.4)}$$

3. Limite du procédé :

 Formation de grande quantité de cambouis contenant des composés toxiques ;

 L'efficacité du système se fonde sur d'autres techniques de séparation solide/liquide comme la clarification, la floculation, et/ ou la filtration ;

 L'addition de réactifs doit être soigneusement commandée pour exclure des concentrations inacceptables dans l'effluent ;

 Difficultés de précipitation en présence de plusieurs métaux à éliminer ;

 Le processus peut être coûteux, selon les réactifs utilisés, les normes de décharge imposées ;

 Ce processus exigera souvent l'ajustement de pH;

 L'inefficacité de processus en présence des agents complexant comme les cyanures **[16].**

b. Adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques…etc.) extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle elles sont immergées. La fixation sur la surface solide se fait d'une manière plus ou moins réversible. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) **[17]**.

a) Adsorption par charbon actif Le charbon actif est produit à partir de matières carbonées d'origine végétale ayant subi un traitement thermique appelé "activation". Un traitement à très haute température lui donne une structure hexagonale, analogue à celle du graphite, permettant l'adsorption des microéléments sur les surfaces externes et interne du charbon. Il est produit au moyen de deux procédés :

- Procédés physiques : carbonisation, puis activation à 800-1000°C sous atmosphère contrôlée, en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.
- Procédés chimiques : déshydratation, carbonisation et activation à 400-600 °C simultanées.

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes **[17]** :

1) Transfert de la particule.

2) Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du charbon.

3) Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration

4) Adsorption dans un micropore **[17]**

b) Limite du procédé

- Coûts chers pour les concentrations élevées en métal ;
- La présence des contaminants multiples peut affecter l'exécution de processus (l'utilisation de carbone pour des mélanges de polluants métalliques n'est pas efficace)
- L'efficacité du processus dépend de la taille des pores et de la qualité du carbone.

c) Echange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles (résine), comportant dans leur structures moléculaires des radicaux acides ou basiques susceptible de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique, et sans altérations ou solubilisation, les ions positifs ou négatifs, fixés sur les radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide à leur contact. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existant dans le liquide au début de l'échange **[18]** .

Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives. Elles sont représentées comme suit :

$$\mathbf{R\text{-}A^+ + B^+ \Leftrightarrow R\text{-}B^+ + A^+ (I.5)} [15]$$

c. Séparation par membrane

La séparation par membranes s'effectue au moyen des procédés membranaires classiques et des procédés électro membranaires **[19].**

La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation défini Ces forces motrices peuvent être :

- Une différence de potentiel chimique (ex : dialyse).
- Une différence de potentiel électrique (ex : électrodialyse).
- Une différence de pression (osmoseinverse et nano filtration) **[19]** .

1. Mécanisme de séparation

- Le tamisage : le transfert a lieu dans une membrane poreuse et résulte de la différence de la taille des composants par rapport à celle des pores de la membrane (MF, UF, NF).
- La sorption et la diffusion : le transfert a lieu dans une membrane dense et résulte de l'affinité de la membrane pour les molécules à séparer (sorption) et de la facilité de ces molécules à diffuser à travers la membrane (diffusion).
- Le transfert d'ions : le transfert a lieu au travers des membranes denses échangeuses d'ions (techniques électro membranaires). Il résulte d'une part de l'interaction ionique entre les ions de la membrane et ceux des mélanges à séparer et, d'autre part, de l'action d'un champ électrique. Le transfert peut aussi résulter d'une combinaison de ces différents mécanismes **[19]** .

2. Caractérisation des membranes

Il existe une grande diversité de membranes que l'on classe selon leur matériau, leur forme et le diamètre des particules retenues.

 Type de structure Cette classification ne tient compte que de leur structure physique. On trouve des membranes isotopes dont les propriétés structurelles restent constantes tout le long de leur épaisseur ; des membranes anisotropes dont la structure varie de la surface vers l'intérieur et plus récemment des membranes constituées par une mince pellicule semi-perméable sur un support poreux. Les membranes isotropes avaient besoin d'une haute pression de travail pour arriver à faire passer l'eau tout le long de la pellicule membranaire. Pour les deux autres membranes, la pression requise est faible **[20]** .

- Matériel de fabrication Selon la nature des matériaux constitutifs, on parle de membranes organiques, fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose,

polyamides…etc.) qui ont une grande adaptation aux différentes applications. Des membranes minérales sont composées de corps minéraux tels que la céramique, qui peuvent travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agressivité chimique et des membranes composites, apparues récemment, caractérisées par une superposition de plusieurs couches et beaucoup plus fines que les membranes classiques **[20]** .

- Diamètre des particules retenues : Selon le diamètre de leurs pores , et donc des particules retenues, on trouve des membranes de microfiltration (MF) qui retiennent des particules dont le diamètre est compris entre 1µm et 0,1µm; des membranes d'ultrafiltration (UF), de 0,1µm à 0,01µm ; des membranes de nano filtration (NF), de 0,01 - 0,001 µm et des membranes d'osmose inverse (OI) de 0,001 - 0,0001 µm. **[17]** . Le tableau II.1 montre la classification des membranes, les pressions opératoires de chacune et les flux unitaires caractéristiques **[20]** .

3. Nano filtration

La nano filtration est un procédé de séparation effectué sur une membrane semi-perméable par l'application d'une différence de pression qui est la force motrice. Elle couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'Ultrafiltration et l'Osmose Inverse dans la famille des procédés à membranes sous pression. Sa capacité de séparation se situe entre 0,01 - 0,001 µm. Les nano filtres sont mis en œuvre selon le principe de la filtration tangentielle avec un transfert de matière à travers la membrane dû à un gradient de pression pouvant varier de 10 à 40 bars. La couche active de ces nano filtres est constituée d'un matériau organique ou inorganique présentant une structure microporeuse avec des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre **[21]** .

Les modules actuellement proposés sont de type tubulaire (Membranes sous forme de tube, jusqu'à 13 mm de diamètre) qui sont généralement constituée d'un matériau minéral tel que la céramique et elles peuvent traiter tous types de produits, ou spiral (Membranes planes roulées en spirale) qui sont généralement constituée d'un matériau organique et ayant un cout relativement moindre. Le choix de la géométrie du module dans le cas d'une utilisation précise se fera en fonction du liquide à traiter et du coût **[21]** .

c. la coagulation-floculation

C'est le processus de traitement primaire pour éliminer les impuretés dans l'eau par une réaction d'émulsifiassions. L'agglomération a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension afin de favoriser leur agglomération. Le procédé est souvent caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce qui peut augmenter considérablement l'efficacité du traitement secondaire. Il s'agit généralement d'une dispersion transitoire du sel de métal trivalent Al(III) ou Fe(III), qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales, conduisant à la formation de flocs.

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals deviennent dominantes, ce qui permet au matériau à grains fins en suspension de s'agréger puis de floculer. Typiquement et d'abord, un coagulant est ajouté et les eaux usées sont soumises à certaines conditions de mélange. Un floculant est ensuite ajouté pour faire gonfler les agrégats formés par le floculant. L'intensité du mélange lors de la floculation est généralement plus faible, ce qui facilite le contact des particules. En augmentant la taille des particules, le processus de floculation augmente le taux de capture des flocs lors du processus de filtration.

Cependant, cette technique seule n'est pas toujours suffisante pour réduire les concentrations de contaminants, qu'il s'agisse d'ions métalliques ou de colorants, aux seuils autorisés par les normes de qualité de l'eau **[21]** . De plus, en plus de produire la quantité de boues est importante et le coût des additifs est relativement élevé Améliorer. Par conséquent, pour évaluer Le coût de fonctionnement de l'installation de traitement des eaux par coagulation-floculation-sédimentation, le coût du traitement des boues et, le cas échéant, le coût du traitement post-précipitation doivent également être pris en compte.

1.6.2 Procédés chimiques

a. Précipitation des hydroxydes métalliques

Cette méthode consiste à précipiter des métaux dissous rencontrés principalement dans les effluents de traitement de surface, les rejets d'hydrométallurgie et les eaux de lavage de gaz de combustion et d'ordures ménagères. Il existe cependant d'autres méthodes d'extraction des métaux lourds dans l'eau, telles que l'échange d'ions et l'adsorption. Le fer est un métallourd fréquemment rencontré **[22]** .

Choix du réactif

- Précipitation sous forme d'hydroxydes

Comme les hydroxydes de métaux lourds sont généralement insolubles, on utilise souvent la précipitation par ajout de chaux.
On a la réaction :

$$Mn+ + n\ OH^- \text{----------} M(OH)\ n \qquad \textbf{(I.6)}$$

Le produit de solubilité de la réaction vaut :

K = [Mn+] [OH-]n

La solubilité du métal, c'est-à-dire la concentration en métal présent sous toutes ses formes dans la solution, dépend donc fortement du pH.

On remarque donc que les pH de précipitation maximale de tous les métaux ne coïncident pas. Il faut donc rechercher une zone optimale de pH réactionnel, qui peut évoluer de 7 à 10,5 suivant les valeurs minimales recherchées pour l'élimination des métaux les plus nuisibles.

Si l'on utilise une coprécipitation de carbonates sous forme d'hydroxy carbonates moins solubles, le seuil d'élimination peut être amélioré, ce qui est le cas du plomb [22].

- Précipitation sous forme de composés soufrés

Les valeurs résiduelles des métaux ionisés peuvent évoluer de 0,1 à 2 mg/l suivant les métaux, et ceci quels que soient les hydroxydes qui peuvent rester en dispersion colloïdale suivant la qualité de la floculation et de la décantation. Cependant, dans certains pays, les niveaux résiduels recherchés pour des métaux tels que le cadmium, l'argent ou le mercure, deviennent beaucoup plus sévères et descendent à des teneurs de moins de 100g/l **[22]** .

La précipitation peut alors être effectuée sous forme de composés soufrés extrêmement peu solubles qui permettent ainsi de précipiter des métaux faiblement complexés et dans une zone étroite de pH. On utilise du sulfure de sodium (Na_2S) donnant des sulfures colloïdaux qui exigent la coprésence d'hydroxyde de fer pour être floculés, et également des dérivés de mercaptans organiques permettant une floculation moins difficile.

- Facteurs influant sur le processus de précipitation

Il en existe cinq :

- Le choix du réactif .
- La température. Le produit de solubilité dépend en effet de la température qui influe aussi sur la cinétique de la réaction (loi de Le Chatelier).
- Le degré de valence du métal dans l'eau. En effet, suivant leur nombre d'oxydation, les métaux sont plus ou moins solubles dans l'eau. Ainsi, le fer ferreux (Fe II) est beaucoup plus soluble que le fer ferrique (Fe III). C'est la raison pour laquelle, dans le procédé d'élimination du fer présent dans l'eau, on ajoute du chlore ou du permanganate de potassium, afin d'oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+}. Un autre exemple est celui du chrome qui, sous sa forme hexavalente (CrO_4^{2-}), est beaucoup plus soluble que sous sa forme trivalente (Cr^{3+}). Pour extraire le chrome dans un procédé de précipitation, on préfère donc d'abord réduire le chromate (Cr VI) en Cr III en utilisant le SO_2 à bas pH.
- Le potentiel Zeta du précipité colloïdal initial du métal lourd. En effet, dans de nombreuses installations d'élimination des métaux lourds, un des problèmes importants pour arriver aux limites désirées de l'effluent est l'état colloïdal des produits précipités qui n'ont pas été convenablement neutralisés, coagulés et floculés.
- La formation possible d'ions complexes. Ce processus est courant lorsqu'on a affaire à des eaux résiduaires chargées en métaux lourds et qui contiennent également de l'ammoniaque, des fluorures et des cyanures. Par exemple, le fer peut être complexé sous la forme d'ions de ferrocyanure qui sont plutôt solubles et qui restent en solution tant qu'ils ne sont pas détruits par un traitement chimique **[22]** .

Le pH de l'eau est aussi un aspect important de la précipitation. Il doit être réglé à une valeur optimale. Il dépend en effet du produit de solubilité du précipité, mais aussi de sa charge. Le potentiel Zeta permet donc de le déterminer au mieux. Cependant, le pH peut prendre des valeurs différentes suivant le réactif utilisé. Pour un même pH, la chaux est ainsi plus efficace que la soude caustique.

Après oxydation et précipitation du fer, un certain volume de boues est produit. Il faut l'examiner afin de pouvoir décider si la solution peut être filtrée directement ou si elle a

besoin d'un traitement de sédimentation avant filtration. En général, lorsque la teneur en fer est inférieure à 5 mg/l, l'eau peut être directement filtrée **[22]** .

b. Les procédés d'oxydation classique

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaoCl), l'ozone (O3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H2O2), en présence ou non de catalyseur. Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et Chapitre 1 Revue bibliographique sur la pollution de l'eau 15 les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles et moins toxiques. Enfin, les procédés d'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène sont utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nano filtration **[23]** .

c. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des· OH : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Il est à noter que la présence des catalyseurs conduit à l'augmentation de l'efficacité du processus et que chacune des techniques précédentes pouvant être menés en catalyse homogène ou hétérogène **[24]** .

Tableau I.1. Les principaux procédés d'oxydation avancée.

Procédé	Réaction	Commentaire
Fenton	$H_2O_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O + OH$	Les OH sont produit à partir de la décomposition de H_2O catalysée par des sels ferreux ou ferrique (réaction de types fenton ou fenton-lac)
Peroxonation:O_2 /H_2O_2	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + OH^- + OH^+$	le OH sont formés par réaction entre fozene et le peroxyde d'hydrogène : ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la réactivité des OH. ce système, comme l'ozonation, dépond

		nombreux (pH, température, réaction paristes, consommant les radicaux, types de polluant)
Photolyse de l'ozone : UV/O_2	$H_2O_2 \overset{hv}{\rightarrow} 2 + OH$	L'adsorption de photons $\alpha\langle 330$ induit la photolyse de H_2O_2 qui se décompose pour former OH : l'avantage du procédé est que H_2O_2 est le soluble dans l'eau tout préparation.
Radiolyse	$H_2O_2 \rightarrow H_2O^+ \rightarrow H + H_2O$	Des espèces HO et H sont produites par rayonnement de forte énergie exposé aux solutions traité ;la rupture résulte de l'extraction électronique de la molécule d'eaux et de phénomène ionisations .
Photolyse UV-V de l'eau : UV/H_2O	$H_2O_2 \overset{hv}{\rightarrow} H + H_2O$	L'eau absorbe la lumiére $\alpha\langle 190\ nm$ et l'air absorbe les photon en dessus de 200nm ;l'ultra-violet du vide UV-V est le nom de l'ion donne à la plage de longueur d'onde utilisé pour la photolyse de l'eau (nécecite d'avoir le vide ce qui permet de travaillé dans cette région de spectre appliqué

d. Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques

Le tableau (II.1) résume les avantages et les inconvénients des traitements chimiques, dont le principal atout réside dans le faible coût de réalisation et d'entretien de la plupart des dispositifs. Cependant, l'approvisionnement régulier de certaines de ces installations en produits chimiques, tel que l'ozone ou leur production sur place peuvent rendre certaines d'entre elles difficilement accessibles. Du point de vue du coût, de la mise en œuvre, ainsi que des rendements obtenus, la chloration paraît particulièrement attractive. Mais la mise au point de nombreuses autres méthodes d'oxydation offre l'avantage de recueillir des effluents traités qui sont moins dangereux pour l'environnement et la santé humaine, tout en faisant preuve

d'une efficacité comparable, voire supérieure. Globalement, dans le cadre du traitement d'effluents chargés en ions métalliques, les méthodes d'oxydation nécessitent le recours à des procédés additionnels, tant pour l'élimination des sous-produits que pour le traitement des boues**[25] .**

Conclusion

En fait, en ne considérant que l'eau, c'est le minéral le plus répandu à la surface de la Terre, qui constitue l'hydrosphère. Elle est synonyme de vie, son vecteur privilégié. Nous devons donc admettre à quel point il est important de ne pas le gaspiller ni le polluer. Ainsi, que son usage soit domestique ou industriel, il doit être traité afin que la pollution ne soit pas rejetée dans le milieu naturel. Tous ces paramètres ont conduit au développement d'un axe de recherche très spécifique, à savoir le "traitement de l'eau". Par conséquent, le chapitre suivant discutera de l'utilisation potentielle de divers bioporteurs dans le traitement de l'eau contaminée, en particulier de l'eau contaminée par des cations métalliques et des colorants.

II.1 Introduction

La quantité d'adsorption est à peu près proportionnelle à la surface étalée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). Une classe spéciale de systèmes adsorbants comprend les adsorbants dits microporeux. Celles-ci ont une porosité interne, certaines sont plissées et peuvent atteindre 300 m2.g-1 à 3000 m2.g-1. Ces adsorbants peuvent être bien décrits comme des mélanges nanométriques de phase solide et de vide. Ils sont constitués de cavités de taille nanométrique réparties dans la phase solide de manière à ce que l'épaisseur du matériau séparant les deux cavités soit égale à sa taille. La taille nanométrique de la cavité est un avantage car la force d'adsorption est renforcée par le phénomène de confinement, ce qui permet aux surfaces en vis-à-vis d'exercer conjointement une force d'attraction sur les espèces en présence. D'autre part, la condition de compatibilité de la taille doit être satisfaite

II.2Généralité sur la biosorption

II.2.1 Définition de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques, tels que les dérivés de déchets agricoles **[25]**, ayant un grand potentiel d'élimination des composés toxique non biodégradables dans notre environnement par adsorption.

Au cours de ce processus des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats ou solutés) se fixent sur une surface solide (biosorbant ou substrat) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques ou chimiques.

A titre d'exemple, beaucoup de travaux sont rapportés dans la littérature, concernant l'utilisation des adsorbats issus de sous-produits tels que les déchets du café. paille de soja, déchet de thé, la sciure, cendres volantes, épis de mais ,pour la sorption de différents polluants de l'eau usée **[26]** .

II.2.2 Histoire du concept

L'idée d'utiliser la biomasse comme un moyen de décontamination et restauration de l'environnement est explorée au moins depuis le début des années 1900, quand Arden et Lockett ont découvert que plusieurs types de cultures de bactéries vivantes étaient capables de

récupérer l'azote et le phosphore d'eaux usées brutes quand il a été mélangé dans un bassin d'aération[2,3]. Cette découverte faut à l'origine du procédé d'épuration par boues activées encore largement utilisé dans le monde entier par les stations d'épuration des eaux usées, domestiques, agricoles ou industrielles **[27] .**

Il a fallu attendre la fin des années 1970 pour que les scientifiques explorent aussi l'intérêt de la phytoremédiation puis de la fongoremédiation et de la séquestration dans la biomasse morte, qui ont ouvert de nouvelles pistes de recherche dans le champ de la bioaccumulation et de la biosorption[4] [**27]** .

II.2.3 Enjeux

C'est un mécanisme important de détoxication de certains écosystèmes et de certains organismes. Tout comme les phénomènes de bioturbation auxquels il peut participer, il doit être pris en compte dans l'analyse des cycles biogéochimiques et en particulier des métaux et métalloïdes toxiques **[27]** .

Des chercheurs et industriels espèrent pouvoir ainsi trouver une solution économique de substitution aux moyens classiques de dépollution, en utilisant la biomasse de certaines espèces dites « biosorbantes » faciles à élever, cultiver ou reproduire pour la dépollution de sites contaminés. Une autre solution passe par le biomimétisme **[27]** .

II.2.4 Mécanisme et modèles de la biosorption

Les molécules, ions ou atomes formants la surface d'un solide sont soumis à des forces, qui se traduisent par un champ attractif suffisant pour attirer les molécules situées au voisinage de l'interface ; ce phénomène est appelé adsorption. Les forces de nature attractif peuvent être de type de Van Der Waals d'où le nom physisorption, comme elles peuvent être de nature chimique on parle alors de chimisorption. Les isothermes d'adsorption doivent correspondre à un équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant ; ces courbes sont généralement représentées dans un diagramme dans les conditions de température et de pression normal **[28]** .

- **Isotherme type I**

Ce type d'isotherme représente la formation d'une couche monomoléculaire complète. Cette isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption, elle est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25Å.

- **Isotherme type II**

C'est l'isotherme le plus fréquemment rencontré, c'est l'adsorption de produit sur des solides non poreux ou ayants des micropores. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée [**28].**

- **Isotherme type III**

Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couche poly moléculairedès le début de l'adsorption et avant la saturation de la monocouche **[28]** .

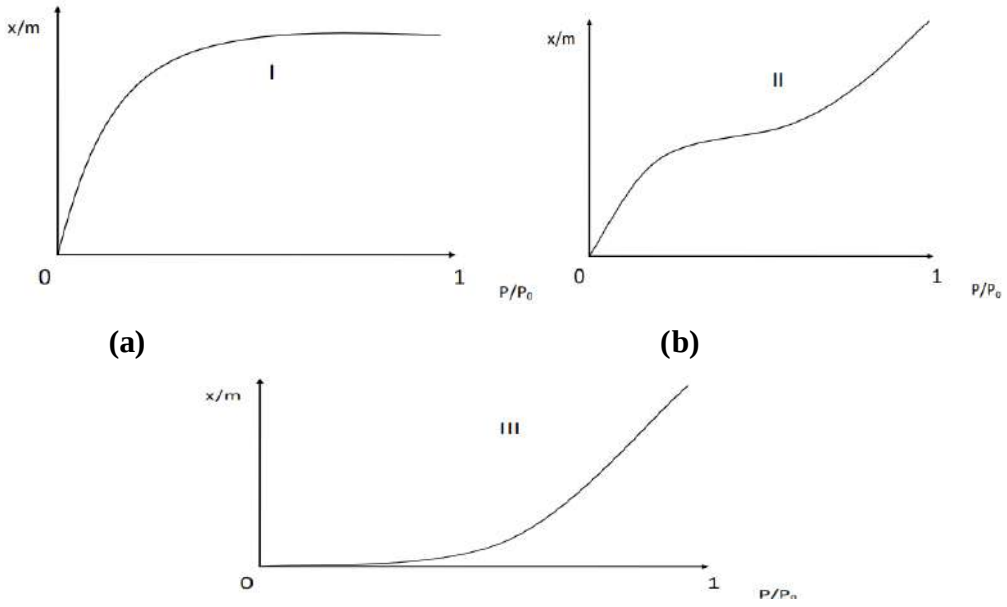


Figure II.1 : (a)Isothermes de type I, (b)Isothermes de type II, (c) Isothermes de typeIII

Le tracée de la quantité adsorbée par unité de masse du solide en fonction de la concentration d'adsorbat initiale et à température constante, représente l'isotherme d'adsorption. Plusieurs modèles mathématiques sont proposés pour présenter les isothermes d'adsorption, parmi lesquels on peut citer le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir **[28]** .

II.2.4.1 Isotherme de Freundlich

C'est un modèle empirique basée sur la relation suivante **[29]** :

n Q = K ·C**(II.1)**

Où

Q = capacité d'adsorption du solide (mg/g).

C = concentration, en solution, de l'espèce adsorbée (mg/l).

K = coefficient empirique.

n = coefficient empirique.

Ce modèle peut être linéarisé en utilisant le logarithme décimal, ce qui va nous donner : **[29]**

LogQ=nlogC+logK **(II.2)**

II.2.4.2 Isotherme de Langmuir

Il est régi par l'équation suivante[7] :

$$\frac{Q_{max}\ b\ C_e}{1+bC_e}\textbf{(II.3)}$$

Cette équation est linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \times \frac{1}{Q_{max}+bC_e}\textbf{(II.4)}$$

Où

Q = capacité d'adsorption du solide (mg/g).

Qmax = capacité d'adsorption maximale (mg/g).

Ce = concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

b = constante relative à l'énergie d'adsorption [29] .

II.2.5.La biosorption dans la recherche

Actuellement les travaux effectués par les chercheurs se basent sur l'efficacité des microorganismes dans le traitement de la pollution à faible concentration. Les matériaux utilisés sont des souches pures de certaines espèces de champignons et de levures qui sont soit traitées (biomasse morte), soit utilisées (rarement) à l'état de biomasse vivante.

Schinner (1989) a extrait le zinc par Penicillium sp. isolée a partir d'un milieu contenant des métaux. Le citrate a été formé uniquement en présence de l'acide citrique. Métabolite de la glycolyse est plus important chez Penicillium sp. par rapport à Aspergillus niger. Cette production est optimale à pH compris entre 4 et 7 **[30]** .

Aggarwal et al. (1999), ont proposé l'utilisation du charbon actif pour l'élimination du chrome en solution aqueuse le charbon dans cette étude a été activé par plusieurs substances chimiques, entre autre l'eau oxygéné. Il a été montré que l'activation affecte la nature de la surface du charbon ce qui influe sur l'espèce chimique adsorbé. Dans cette étude il a été question d'éliminer le chrome (III) et le chrome (VI) **[30]** .

Coulibaly et al. (2000), ont prouvé que les biomasses fongiques sont capables de traiter des effluents contaminés par des métaux ainsi que des polluants organiques, ce qui conduit à diminuer leurs toxicités. Les champignons produisent des produits à valeurs tels que les biogaz, les enzymes …etc. La plupart de ces recherches sont à l'échelle de l'élaboration d'où il est nécessaire de les appliquer à de processus industriels **[30]** .

L'étude proposée par Bai et Abraham (2001), visaient à quantifier la capacité de sorption de Chrome VI sur une biomasse Rhizopusnigricans. Les auteurs ont constaté que cette capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, concentration d'ions Chrome et l'agitation. Une cinétique très rapide a été enregistrée. En effet, le temps optimal est de 30min ce qui correspond à une élimination de 75% d'ions Chrome VI. Un taux de 100% est obtenu après 8h **[30]** .

Buchtova et al. (2003), ont utilisé les cendres volantes du charbon comme absorbant pour l'enlèvement des colorants synthétique. Les solvants organiques diminuent la sorption des colorants et les sels inorganiques ont une présence mineure dans le colorant. Les résultats obtenus ont montré que la sorption des colorants basique augmente à des valeurs de pH élevé, et vis versa pour les colorants acides **[30]** .

Watanabe et al. (2003), ont examiné la biosorption du cadmium sur deux bactéries photosynthétiques qui sont capables d'éliminer le cadmium dans un milieu de culture. Dans les deux souches l'adsorption du cadmium est en fonction de sa concentration. Les auteurs ont noté une différence, dans la capacité des deux espèces étudiées, à éliminer le cadmium. Des capacités d'adsorption selon Freundlich de 17,44 et 1,27 mg/g ont été enregistrées **[30]** .

L'étude effectuée par Ferraz et al. (2004), a montré l'importance de la régénération des biomatériaux. En effet, la sorption du chrome (III) sur une levure Saccharomyces C., s'est effectué pendant 30min. Le même temps a été nécessaire pour désorber 77% de l'élément préalablement adsorbé chrome (III), en utilisant une solution d'acide sulfurique à pH=1. D'autres elluants ont été aussi utilisé : HNO3, HCl, CH3COOH et l'EDTA **[30]** .

Iddou et Ouali (2005), ont éliminé le chrome (VI) en utilisant un matériau biologique (boues) récupéré d'une station d'épuration après épandage. L'étude a montré que cette expérience est influencée par l'adaptation du biomatériau au milieu réactionnel d'une part, d'autre part l'élimination totale du chrome (VI) est obtenue à des faibles concentrations au bout de 48h, ce qui veut dire que ce genre de matériau peut être utilisé pour le traitement des eaux usées à faible concentration **[30]** .

Dias et al. (2007) ont établi la synthèse de plusieurs travaux consistants à préparer des charbons actifs à partir des déchets pour l'épuration des eaux. Ces charbons étaient utilisés pour éliminer les polluants organiques, les colorants, les éléments organiques volatils et les métaux lourds. Les travaux ont conduit à une grande capacité d'adsorption de ces matériaux **[30]** .

II.2.6 Avantages et inconvénients

- **Avantages**

Voici les avantages de la biosorption par rapport aux méthodes classiques d'élimination des métaux **[31]** :

Production moins chère de biomasse (bactéries ou champignons)

Utilisation de la biomasse pour l'élimination des métaux lourds

Absorption simultanée de plusieurs métaux lourds

Traitement de gros volumes d'eaux usées

Pas besoin d'ajouts chimiques car hautement sélectif pour l'absorption et l'élimination de métaux spécifiques

Fonctionnel sur une large gamme de conditions, y compris la température, le pH, la présence d'autres ions métalliques, etc.

Désorption facile et moins chère des métaux attachés à la biomasse

Réduction du volume de production de déchets ou de matières toxiques

- **Inconvénients**

Les inconvénients de la biosorption sont indiqués ci-dessous [31] :

- Saturation des sites actifs des ligands de liaison aux métaux
- Adsorption réversible de métaux sur biomasse

II.3.Généralité sur la biosorbant

II.3.1 Définition et origine de biosorbant

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'être, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz; ou des déchets d'animaux, comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses **[32]** .

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché ou lowcost sorbents. En effet, Bailey et al. (1999) notent qu'un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant **[32]** .

Le principal avantage de la biosorption par rapport aux autres méthodes la méthode de traitement traditionnelle est avant tout un faible coût, un rendement élevé, Minimisation des

boues chimiques et/ou biologiques, régénération des biosorbants, non Statut nutritionnel supplémentaire, etc **[32]** .

En général, les biosorbants lignocellulosiques bruts ont été modifiés par divers Méthodes pour augmenter la capacité d'adsorption grâce à l'incorporation d'ions Biosorbants métal-lignocellulosiques, qui peuvent généralement être des groupes fonctionnels chimiques tels que carboxyle, amine ou des composés phénoliques [**32]** .

II.3.2 Propriétés des biosorbants

a. Propriétés chimiques des biosorbants

- **Composition élémentaire**

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants ; Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différents, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées du côté des biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement sa chimie de surface. Charbon actif en grain au moyen d'un acide, entraine l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi, la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux **[33]** .

- **Chimie de surface**

Les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons de biosorbant considérés ont toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP), dont la chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un

caractère acide, Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle (pH $_{PCZ}$), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle **[33]** .

- **Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants**

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Menés sur un total de douze biosorbants. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes **[33]** .

-La cellulose

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre. Elle est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule (C6H10O5) n (n compris entre 200 et 14000) **[34]** .

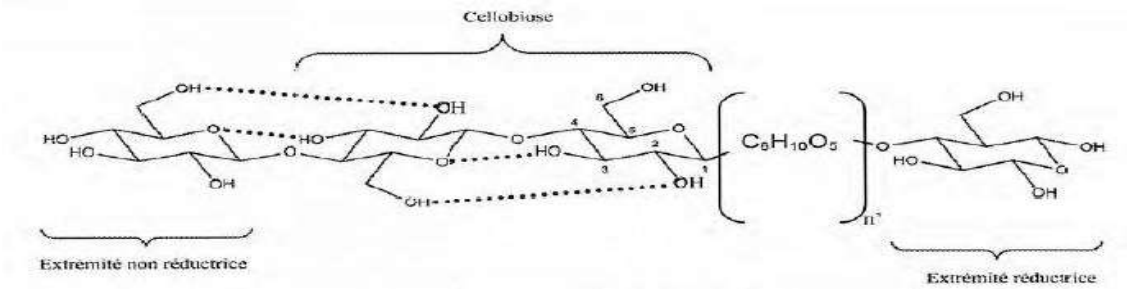


Figure II .1 :La structure de la cellulose, le glucose est le monomère de cellulose, la cellobiose est le dimère.

- Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères

très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire **[35]** .

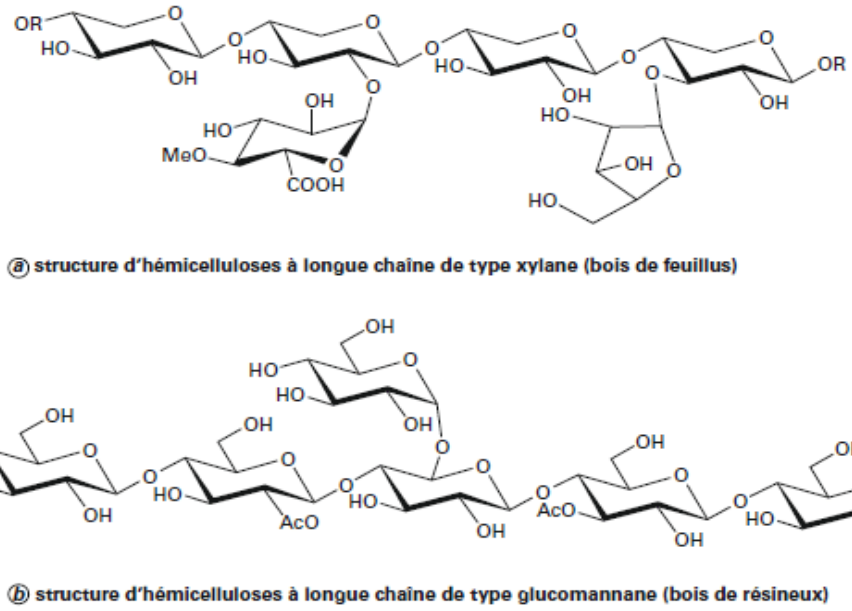


Figure II.2 :(a) structure d'hémicelluloses a longue chaine de type xyiane (bois de feuillus), (b) structure d'hémicelluloses à longue chaine de type glucomannane (bois de résineux).

- Lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la figure (2.3). Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de qualité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale. Grâce à ces groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants **[36]** .

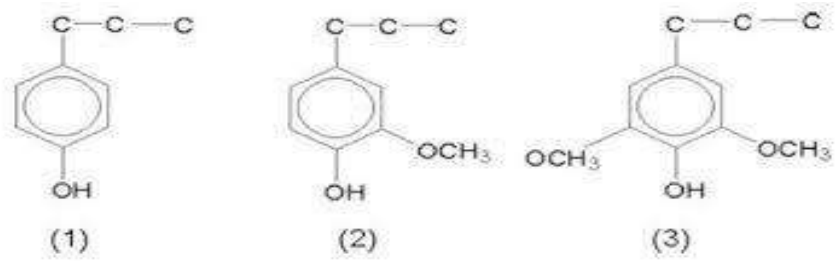


Figure II.3 : structure des unités de construction de la lignine

- La chitine/chitosane

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la figure (2.4), est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle est le constituant du squelette des arthronodes (crustacés, insectes, etc.) et se trouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons **[37]** .

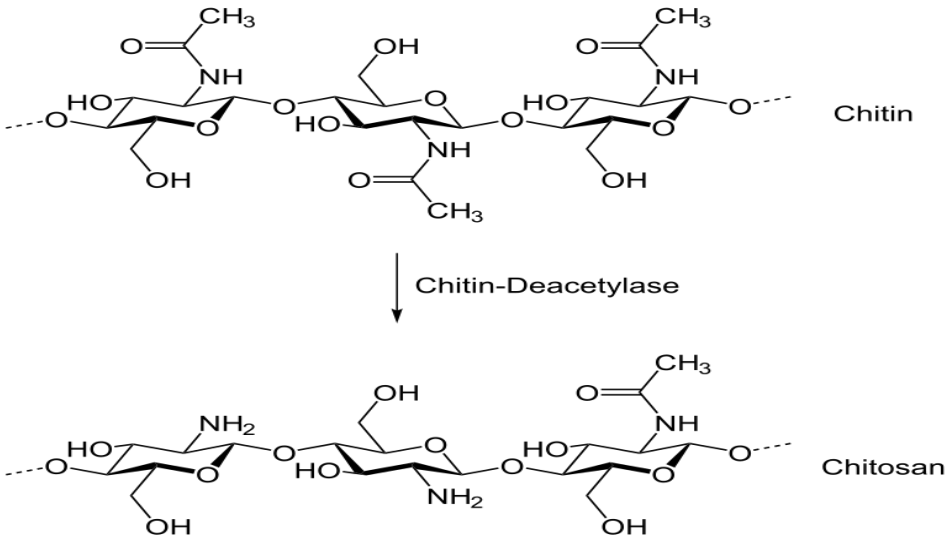


Figure II.4 : structure de chitine et chitosane

b. Propriétés physiques

- **Structure poreuse et surface spécifique**

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés respectivement en $m^2.g^{-1}$ et en $cm^3.g^{-1}$. Ces données mettent en lumière le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présentent des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, en prenant comme base de comparaison, les valeurs de surface spécifique (SBET) de 1100 et de 1006 $m^2.g^{-1}$ obtenues par Kang et al. (2007), respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre. Les biosorbants présentent des structures microporeuse et mésoporeuse pour le moins négligeables, tandis que les micropores comptent généralement pour plus de 95% de la surface spécifique des charbons actifs commerciaux, comme le rapportent Juang et al. (2002). Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse. En effet, An et al. (2001) ont obtenu des capacités d'adsorption (q_m) pour la carapace de crabe vis-à-vis du plomb, du cadmium, du cuivre et du chrome respectivement 16, 59, 12 et 26 fois supérieure à celles d'un charbon actif en grain, évaluées dans les mêmes conditions opératoires, et dont la surface spécifique (1032 $m^2.g^{-1}$) est 76 fois plus élevée que celle de la carapace de crabe (13,5 $m^2.g^{-1}$). La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents **[33]** .

- **Propriétés des biosorbants en solution aqueuse**

a. Fraction soluble

La fraction soluble d'un absorbant détermine la quantité de substances reléguée en solution. Elle peut être évaluée par la mesure de la concentration en carbone organique total (COT), au terme du contact entre le biosorbant et une quantité déterminée d'eau déminéralisée avec un ratio liquide/solide donné. La fraction soluble permet l'estimation de la charge polluante du biosorbant en l'absence de prétraitement. Cette charge polluante peut être également évaluée en termes de DCO **[38]** .

b. Gonflement

Le gonflement définit le taux d'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau à l'équilibre, dans un excès de milieu dispersant. La composition chimique du matériau, le constant diélectrique, le pH et la force ionique du milieu influencent grandement ce paramètre. Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement est pris en compte lors du dimensionnement des colonnes d'adsorption **[38]** .

c.Capacité de rétention d'eau (CRE)

La capacité de rétention d'eau (CRE) correspond à la quantité d'eau présente dans le matériau, après l'application d'une force physique de type centrifugation. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en gramme d'eau retenu par gramme de biosorbant. Les propriétés d'hydratation d'un biosorbant influencent son potentiel d'adsorption. Plus ses propriétés d'hydratation sont élevées, moins le matériau pourra retenir les polluants. En effet, une forte affinité du biosorbant vis-à-vis du solvant constitue un facteur limitant de son application en traitement d'eau **[38]** .

II. 3.3 Biosorbants utilisés dans notre recherche

Dans le but de la valorisation des déchets agricoles, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention des colorants, des antibiotiques et une espèce métallique été testés. Cette étude repose sur la proposition de deux supports naturels qui sont les écorces d'orange locale et de banane. Ces derniers ont été utilisés dans la biosorption des différents polluants à l'état brut et après avoir subi des traitements consistant en des activations thermiques et chimiques.

II.3.3.1 L'écorce d'orange



Figure II.5 : fruit d'orange

a. Origine des écorces d'orange

Les déchets de la fabrication du jus constituent 55 du poids des fruits traités. Ils s'accumulent rapidement et leur évacuation souvent coûteuse pose de difficiles problèmes quand l'usine se trouve dans une agglomération. L'utilisation des écorces d'agrumes n'est pas un fait nouveau. Elles entrent dans la composition de vieilles recettes culinaires et l'on prépare toujours des écorces confites, en saumure, ou conservées par l'anhydride sulfureux, pour l'industrie alimentaire. D'autre part la production mondiale d'agrumes progresse rapidement et l'industrie de transformation doit se mettre en mesure d'absorber les excédents de production. Ceci a encouragé le test de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination de différents polluants dans la présente étude **[39]** .

b. La structure morphologique d'orange

Tout le monde connaît une orange et son anatomie : peau et segments. Mais son anatomie est un peu plus complexe. Nous allons expliquer les parties. Les principales parties d'une orange sont :

• **Exocarpe ou Flavedo:** c'est la peau, mais seulement la partie orange. Elle représente 8 à 10 % du fruit. Cette partie est composée de petites vésicules contenant des huiles essentielles principalement utilisées pour la fabrication de parfums et d'arômes. Des pigments caroténoïdes, des vitamines etc.

• **Mésocarpe ou Albédo:** Cette partie fait également partie de la peau d'orange. Il représente 12 à 30 % du fruit. Son apparence est spongieuse et blanche. C'est celui qui contient le plus de pectines et qui est principalement utilisé pour la fabrication de confitures, bien qu'il soit également riche en glycosides.

• **Endocarpe ou pulpe:** C'est la partie que nous mangeons de l'orange et du reste des agrumes. Représentant 50 à 80% du fruit. Il se compose de segments ou de sacs de jus et de graines. C'est ici que vous trouverez les différents acides organiques (comme la vitamine C), les sucres et l'eau qui fournissent ce fruit. À l'intérieur de l'endocarpe ou de la pulpe, nous pouvons trouver les pièces suivantes:

1. Septas ou membranes: sont les murs qui séparent les segments.

2. Graines : elles sont la graine de l'arbre.

3. Axe central: est la partie centrale de l'orange. Tout comme le mésocarpe ou l'albédo, son apparence est également épongée et blanche

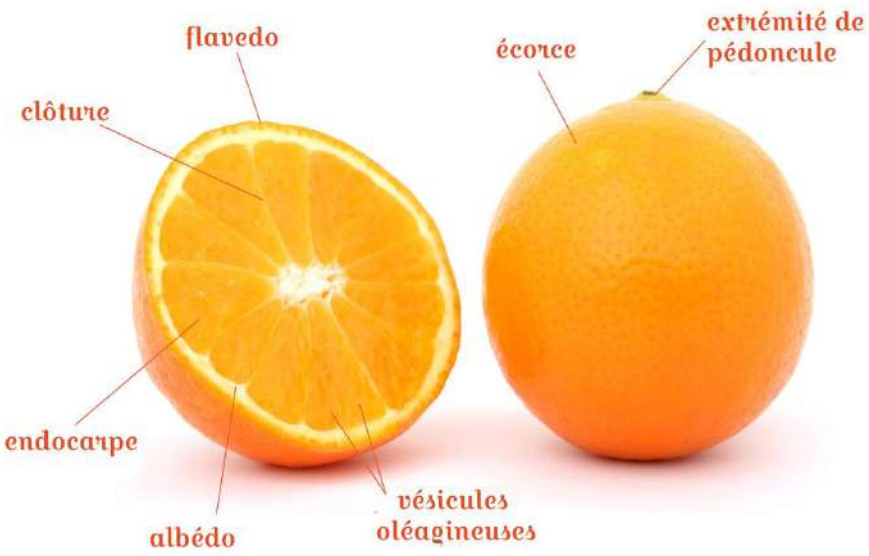


Figure II.6 : structure morphologie d'oranges

II.3.3.2 L'écorce de banane



Figure II.7 : fruit de banane

a. Origine des bananiers

Originaires d'Asie du Sud-est, la plus ancienne trace fossile de bananiers date de l'ère tertiaire en Inde. Ces derniers se sont répandus de l'Inde à la Polynésie avec un centre de diversification semblant être situé en Malaisie ou en Indonésie.

Transporté par les commerçants, le bananier s'est propagé vers l'Afrique de l'ouest il y a au moins 2500 ans. En 1502, les Portugais amènent les premiers bananiers des îles Canaries vers les Caraïbes, l'Amérique centrale et l'Amérique du Sud. C'est au dix-huitième siècle que la banane prend véritablement son essor aux Antilles. Ce sont plus de cinq millions de bananiers qui sont ainsi recensés à cette époque. Ce n'est cependant qu'au début du 20ème siècle que la culture du bananier prend toute sa dimension en Guadeloupe et Martinique. Après la crise de la canne à sucre dans les années 60, qui occasionne notamment la fermeture de nombreuses distilleries, la banane devient alors la première richesse agricole des îles. Aujourd'hui, ce sont près de 300 000 tonnes qui sont produites en Guadeloupe et Martinique et qui sont expédiées chaque année, principalement vers l'Europe continentale. Si la qualité des fruits demeure le principal objectif des planteurs, ces derniers ont également énormément investi sur l'environnement **[41]** .

b. Structure morphologie de banane

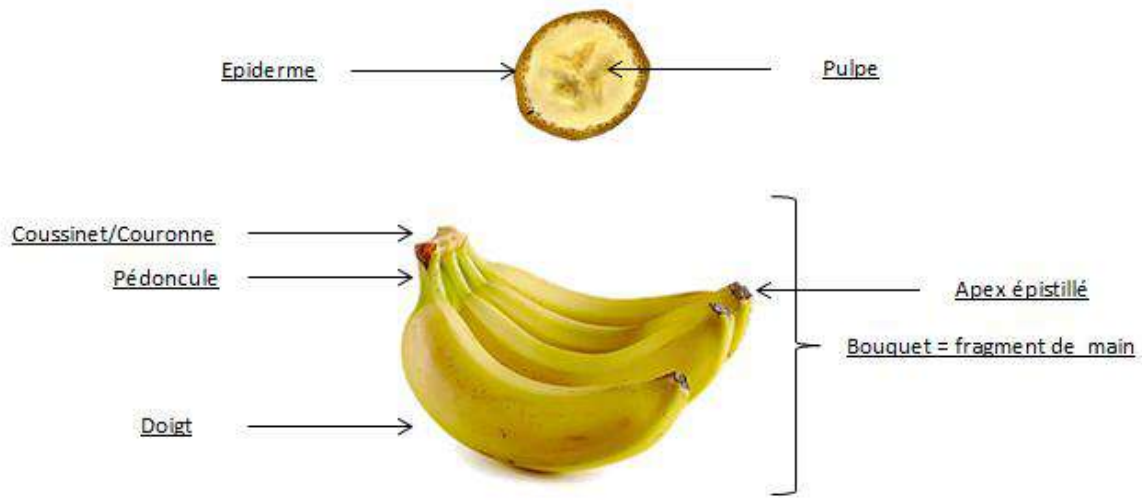


Figure II.8 : structure morphologie de banane

II.4. Conclusion

Le processus d'adsorption est une technologie bien connue aujourd'hui. De nombreux outils sont disponibles pour modéliser avec précision l'équilibre isotherme et le transfert de masse dans les substances pures et les mélanges. L'influence des paramètres opératoires peut également être intégrée dans les réflexions sur l'utilisation des techniques d'adsorption. L'avenir conduira sans doute au développement de nouveaux adsorbants plus sélectifs, plus faciles à régénérer et moins coûteux. La prédiction des attributs reste un maillon faible des connaissances actuelles, qui sera sans doute corrigé dans les années à venir du fait du développement des modifications.

III.1. Introduction

L'objectif de ce travail est de traiter des solutions synthétiques de polluants organiques et inorganiques, par biosorption sur des biomatériaux végétaux issus des déchets agricoles qui sont les écorces de banane et d'orange. Cette étude passe dans un premier temps par la préparation des biosorbants qui sont les supports important de la biosorption des différents types de polluants, puis nous présentant l'effet des différents paramètres misent en jeu.

Ce chapitre sera consacré tout d'abord à la présentation du matériels et les différentes méthodes expérimentales utilisées toute au long de cette recherche comme première étape. Nous passerons par la suite à la préparation et la caractérisation des biomatériaux utilisés, et enfin nous présentons les différents résultats obtenus spécifiques à la biosorption des polluants sur différents supports. On rappelle que ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire d'analyse physico-chimique du Hall de technologie (Université de Médéa).

III.2. Matériels et méthodes

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé le matériel et les produits suivants

III.2.1.Matériels

1-Spectrophotomètre UV visible (UV MINI 1240/SHIMADZU).

2-Spectrophotomètre FTIR-8400.

3- pH-mètre (pH mètre /HANNA instruments).

4- Verreries diverse (fioles, pipette, erlenmeyer, bécher, ...).

5-Agitateur magnétique et plaque chauffante.

6-Thermomètre.

7-Balance analytique.

8-Papier pH.

9-Etuve.

III.2.2.Produits chimiques

1- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 1N).

2- Solution d'acide chlorhydrique (HCl 1N).

3-Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 1N).

4-bicarbonate de sodium (NaHCO31%).

5-L'eau distillée.

6- Les Colorants

- Le violet gentian (colorant cationique).
- Le bleu de méthylène (colorant cationique).

7-Les Métaux

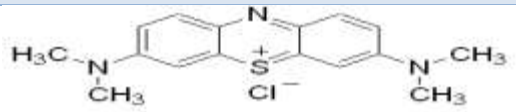
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4)

8-Les Antibiotiques

- Amoxicilline ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$)
- pénicilline G ($C_{16}H_{18}N_2O_4S$)

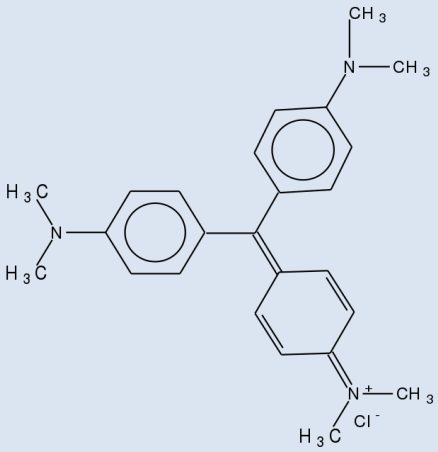
- **Le bleu de méthylène :** est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-phenazathionium. Le bleu de méthylène est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Le **tableau III.1** récapitule l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce colorant

Tableau III.1 . Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène.

Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Structure chimique	
Dénomination chimique	chlorure de bis-(dimethylamino)- 3,7 phenazathionium
Masse molaire	319,85 g/mol
λ_{Max}	660 nm
Apparence	Poudre bleu foncé inodore
Solubilité dans l'eau	50 g·L-1eau à 20 °C

Le violet de gentiane: le violet gentiane ou Le violet de méthyle est un terme qui englobe trois composés qui diffèrent par le nombre de groupes méthyle fixés au groupe fonctionnel amine. Ils sont tous solubles dans l'eau, l'éthanol, le diéthylène glycol et le dipropylèneglycol.

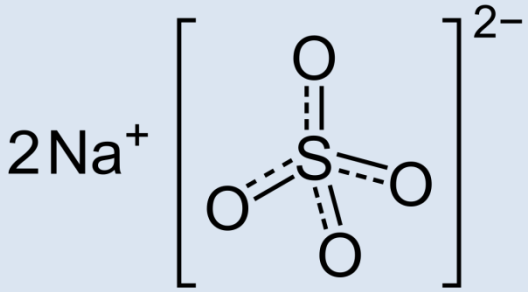
Tableau III.2. Caractéristiques physico-chimiques de violet de gentiane.

Formule brute	**$C_{25}H_{30}ClN_3$**
Structure chimique	
Dénomination chimique	Chlorure d'hexaméthylpararosanilinium

Masse molaire	408 g.mol-1
λ_{max}	590nm
Apparence	Poudre vert foncé ou cristaux
Solubilité dans l'eau	4 $g \cdot l^{-1}$ (eau, 25 °C)
Utilité	Textile, Colorant en bactériologie

Sulfate de sodium : est un composé chimique courant formé d'un ion sulfate et de deux ions sodium. Lorsqu'il est à l'état anhydre, il prend l'apparence d'un solide cristallin blanc de formule chimique Na_2SO_4 dont la forme naturelle est la thénardite des minéralogistes. Parmi un grand nombre d'usages différents, les principales utilisations du sulfate de sodium concernent la fabrication de détergents et le procédé kraft de traitement de la pâte à papier.

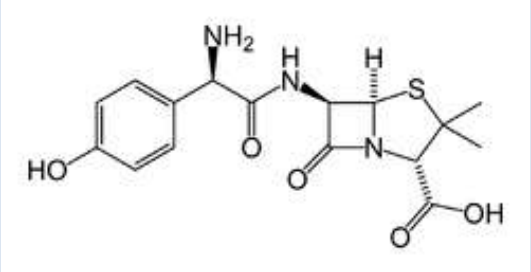
Tableau III.3. Caractéristiques physico-chimiques de sulfate de sodium

Formule brute	**Na_2SO_4**
Structure chimique	
Dénomination chimique	Sulfate de sodium
Masse molaire	142,04 $g.mol^{-1}$
λ_{max}	527 nm
Apparence	Poudre solide cristallin blanc
Solubilité dans l'eau	47,6 $g \cdot kg^{-1}$ (eau, 0 °C) 427 $g \cdot kg^{-1}$ (eau, 100 °C) pour la maille rhomboédrique

L'amoxicilline : est un antibiotiqueβ-lactaminebactéricide de la famille des amino pénicillines indiqué dans le traitement des infections bactériennes à germes sensibles.

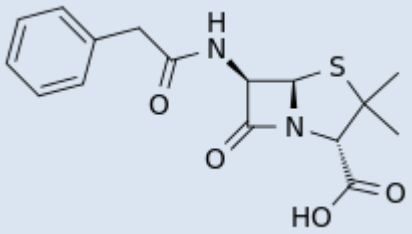
L'amoxicilline est l'antibiotique le plus couramment utilisé, notamment chez les enfants, car elle présente une bonne absorption par voie orale, un spectre d'action antimicrobien large et un coût faible. Il est produit par culture des champignons de l'espèce *Penicillium chrysogenum*, couplée à une hémisynthèse.

Tableau III.4. Caractéristiques physico-chimiques de l'amoxicilline

Formule brute	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
Structure chimique	
Dénomination chimique	acide 7-[2-amino-2-(4-hydroxyphényl) -acétyl]amino-3,3-diméthyl-6-oxo-2-thia-5-azabicyclo [3.2.0]heptane-4-carboxylique
Masse molaire	365,404 ± 0,021 $g.mol^{-1}$
λ_{Max}	594 Nm
Apparence	Poudre blanche
Solubilité dans l'eau	3 430 mg L^{-1} eau à 25 °C

Pénicilline G: La benzyl pénicilline, couramment appelée pénicilline G, est un antibiotique bêta-lactamine à spectre étroit administré par injection intraveineuse ou intramusculaire comme traitement de la méningite, l'endocardite, la pneumonie aiguë, l'arthrite septique, le sepsis (septicémie) chez l'enfant, la diphtérie, la gangrène, la syphilis et la blennorragie .

Tableau III.5. Caractéristiques physico-chimiques de pénicilline G

Formule brute	**$C_{16}H_{18}N_2O_4S$ [Isomères]**
Structure chimique	
Dénomination chimique	Benzyl pénicilline acide 2,2-diméthyl-6β-(phénylacétamido)penam-3α-carboxylique
Masse molaire	334,39 ± 0,021 g.mol^{-1}
λ_{max}	586 Nm
Apparence	Poudre blanche
Solubilité dans l'eau	3 430 mg L^{-1}eau à 25 °C

III.2.3. Méthodes d'analyse

a. La pesée des produits utilisés

Les produits chimiques de pureté analytique, servant à préparer les solutions, sont pesés à l'aide d'une balance (Denver Instrument).La gamme de mesures est comprise entre 0.25 et 10g avec une précision de 0.0001g dans une zone de température comprise entre 10 et 30 °C.

b. pH Métrie

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre a été étalonné à l'aide des solutions tampons commerciales

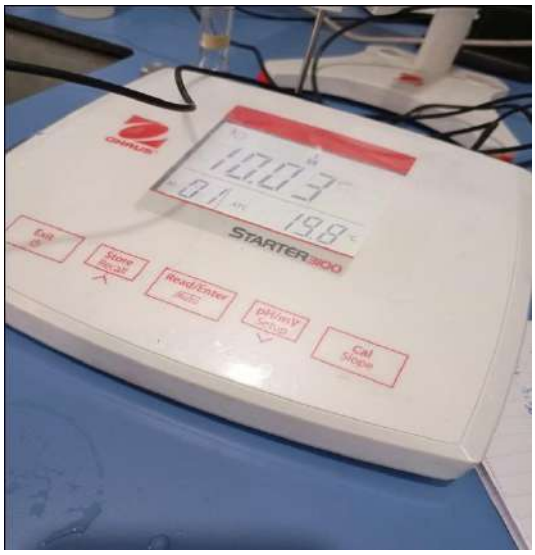


Figure III.1. PH mètre

c. Analyse par FTIR

La Caractérisation des différents adsorbants (écorces de banane et d'orange) avant et après adsorption des colorants et des métaux a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui vise la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, permettant la reconnaissance des fonctions chimiques présentes dans le matériau [5]. C'est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes.

- **Spectrophotomètre FTIR-8400** : un Spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'adsorptions entre **400 cm^{-1}**et **4000 cm^{-1}**, de type (Shimizu-Japon). **(Figure III.2).**



Figure III.2. Spectrophotomètre FTIR-8400

III.3 Préparation et caractérisation des matériaux

III.3.1.Préparation des échantillons de biomatériau

La figure III.3 représente les écorces d'orange et de banane dans leur état brut. Des quantités de matériaux ont été préparées en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption dans le cadre de ce travail. La préparation des écorces comporte 4 étapes physiques qui sont: le lavage, le séchage, le broyage, et finalement le tamisage.



(a) **(b)**

Figure III .3. Les écorces (a) d'orange(b) de banane

a. Le lavage

Le lavage est effectué en mettant en contact le matériau en vrac obtenu après broyage avec une certaine quantité d'eau distillée. Agiter la suspension obtenue à l'aide d'un agitateur magnétique à 300 tr/min pendant 24 h. Cette action élimine les résidus de broyage. Après lavage, le matériau est à nouveau séché à une température modérée de 40 à 50°C jusqu'à obtention d'une qualité constante.

b. Séchage

Le séchage du matériau est réalisé par l'énergie solaire ainsi qu'en étuve à 40 à 50°C pour éviter d'éventuelles modifications des propriétés physico-chimiques du matériau. Le séchage modéré des biosorbants a été pratiqué par certains chercheurs, notamment grâce à l'utilisation de l'énergie solaire.

c. Le broyage

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



(a) **(b)**

Figure III.4. La poudre (a) écorces d'orange (b) écorce de Banane

c. Le tamisage

Les tailles de particules utilisées pour les tests d'adsorption ont été séparées mécaniquement à l'aide de tamis avec des tailles de mailles correspondant à des diamètres inférieurs ou égaux à 1, 0,5 et 0,315 mm. Seules les particules représentant la masse de matériau passant à travers un tamis de 0,315 mm ont été prises en compte pour les tests d'adsorption.



(a) **(b)**

Figure III.5. Les différentes granulométries après tamisage des poudres (a) Orange (b) Banane

III.4 Caractérisation des biomatériaux

III.4.1.Méthodes de caractérisation physico-chimique

a. Matières sèches et humidité

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

b. Matière volatile et teneur en cendres

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

III.4.2.Activation des matériaux

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

a. Traitement thermique (Calcination)

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

b. Traitement par l'acide sulfurique

Pour ce traitement, 10 grammes de support considéré sont mélangés avec 100 ml de l'acide sulfuriqueH_2SO_4 de concentration 1N, pour subir un traitement thermochimique à une température de 150°C pendant 24 heures.

Après ce traitement thermique, le mélange a été lavé par l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide sulfurique, avant de subir une filtration sur papier filtre. Le produit obtenu est immergé dans une solution de bicarbonate de sodium NaHCO3 (1%) pendant une nuit afin d'éliminer la quantité d'acide sulfurique résiduaire. Finalement le produit obtenu est séché à une température modérée entre 40 et 50 °C jusqu'à un poids constant, prêt à être utilisé comme biosorbants.

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

$$Mn+ + n(-COOH) \leftrightarrow (-COO)n\,M + n\,H+ \qquad \textbf{(III.1)}$$

c. Traitement avec de la soude caustique

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

$$R\text{-}COO\text{-}CH_3 + NaOH \leftrightarrow R\text{-}COO^- + Na^+ + CH_3OH \qquad \textbf{(III.2)}$$

d. Traitement avec le Méthanol (Estérification)

Le traitement par le méthanol (estérification), consiste à mélanger 9g du support considéré avec 633ml de méthanol pur (99.9%), avec ajout de 5.4ml d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est ensuite chauffé à 60°C pendant 48 heures, suivi d'un lavage du support

estérifié un nombre de fois avec l'eau distillée, puis séché à une température de 50- 60°C, jusqu'au poids constant.

$$RCOOH + CH_3OH \rightarrow RCOOCH_3 + H_2O \qquad (III.3)$$



(a) **(b)**

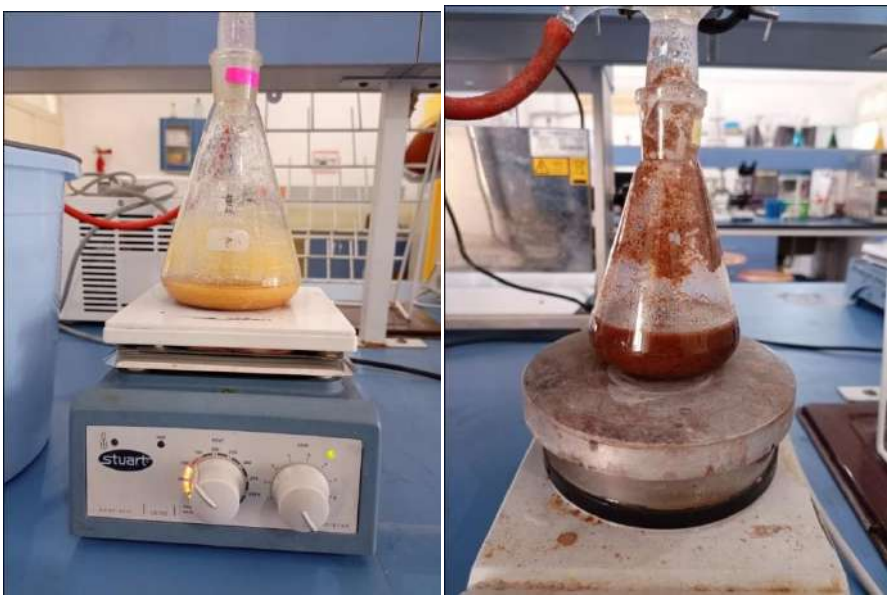
Figure III.6. Le traitement chimique par le méthanol (estérification)

(a) écorces d'orange (b) écorce de banane

e. Traitement avec le formaldéhyde (Méthylation)

A la température ambiante de 20 ± 2 °C, une masse de 9g de support est mélangé avec 180 ml de formaldéhyde (HCOH) et 360ml d'acide acétique (CH_3COOH). Le mélange est mis sous agitation pendant 6 heures. Le produit obtenu est lavé plusieurs fois, et séché à 50-60°C, jusqu'au poids constant. Le schéma général de la réaction de ce traitement est représenté comme suit :

$$RNH_2 + 2HCHO + 2HCOOH \rightarrow RN(CH_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (III.4)$$



(a)(b)

Figure III.7. Le traitement des écorces avec le formaldéhyde (Méthylation)

(a)écorces d'orange (b) écorce de banane

f. Traitement avec l'anhydride acétique (Acétylation)

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

$$RNH_2 + CH_3COOH \rightarrow RNHCOCH_3 + H_2O \qquad \text{(III.5)}$$

$$RCH^2OH + CH_3COOH \rightarrow RCH2OCOCH_3 + H_2O \qquad \text{(III.6)}$$



(a) **(b)**

Figure III.8. Le traitement des écorces avec l'anhydride acétique (Acétylation)

(a) écorces d'orange (b) écorce de banane

III.5.Propriétés en milieu aqueux

a. Capacité de rétention d'eau

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

$$T\ ret = m\ résidu\ /mi \times 100 \qquad (III.7)$$

b. Gonflement

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

rapport du volume d'échantillon hydraté à celui de l'échantillon sec. L'essai a été réalisé en duplicat.

$$Tg = mi - mf / mi \times 100 \qquad \textbf{(III.8)}$$

mi : masse intiale.

mf :masse finale .

III.6.Préparation des solutions pour spectroscopie UV/Visible

La solution mère de chaque colorant (violet de gentian, bleu de méthylène) (10 mg/l) a été préparée par dissolution de 10 mg de poudre dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les courbes d'étalonnages des trois colorant sont été établies pour les différentes concentrations des solutions filles allant de 1mg/l jusqu'à10 mg/l.

La solution mère de chaque antibiotique (amoxicilline, pénicilline G) (10 mg/l) a été préparée par dissolution de 10 mg de poudre dans 1 L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les courbes d'étalonnages des trois colorant sont été établies pour les différentes concentrations des solutions filles allant de 1mg/l jusqu'à10 mg/l.

La solution mère de sulfate de sodium a été préparé par dissolution de 10g de poudre dans 1L d'eau distillées. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées. La courbe d'étalonnage de métal a été établie pour les différentes concentrations de solution fille allant de 1 mg/l jusqu'à 10 mg/l.

III.6.1.Analyse par spectrophotomètre UV/Visible

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert

$$A = Log\frac{I_0}{I} = \varepsilon C L \qquad \textbf{(III.9)}$$

Avec:

A : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : La concentration du soluté.

I_0: L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

L'efficacité de décoloration R(%) est donnée par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \qquad \textbf{(III.10)}$$

Avec:

C_0 : La concentration initiale de la solution.

C : La concentration finale de la solution.

R : le rendement de décoloration.



Figure III.9. Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240

III.6.2.Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'effectuer les études de traitement des colorants par adsorption, la première approche consiste la détermination des propriétés spectrophotométrique UV-visible de colorant c'est-à-dire la détermination de la longueur d'onde maximale (λmax) pour laquelle l'absorbance est

maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de faible concentration. Pour déterminer (λmax) de chaque colorant utilisé nous avons tracé l'absorbance en fonction de lambda, et ce pour une longueur d'onde variée entre 200 nm et 800nm, Les résultats des mesures de l'absorbances pour chaque colorant sont présentés sur les figures (**IV.9)**et**(IV.10)**Les longueurs d'ondes maximales d'absorption obtenues pour les trois colorants sont respectivement, **588 nm** pour le **violet gentiane**, pour le **bleu de méthylène, 633 nm et 594 nm** pour **l'amoxicilline** et**586 nm** pour le **PNG** et **527 nm** pour **sulfate de sodium**.

III.6.3.Etablissement de la courbe d'étalonnage

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, des solutions de différents polluants ont été préparée. Ces solutions sont considérées comme solutions mères. Puis à partir de ces solutions on prépare les autres solutions filles à différentes concentrations allant de 0.5mg/l a 6 mg/l. les courbes d'étalonnage sont illustrés sur les figures(III.10),(III.11),(III.12),t(III.13),(III.14).

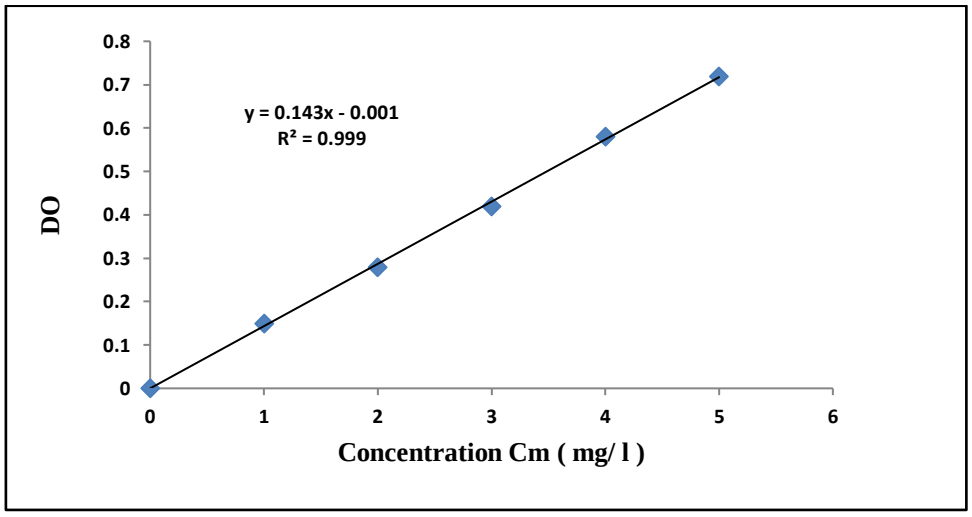


Figure III.10. Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène à λmax.

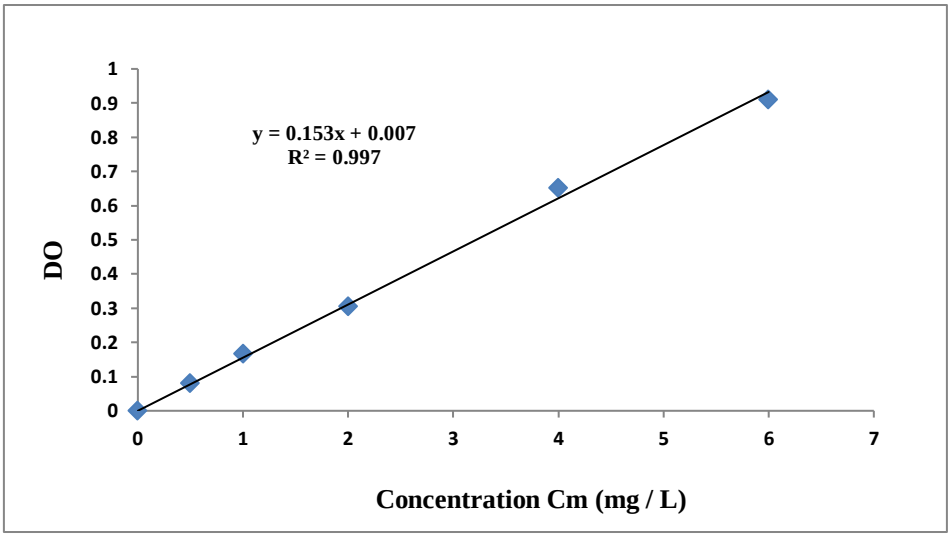


Figure III.11. Courbe d'étalonnage de violet gentiane à λmax.

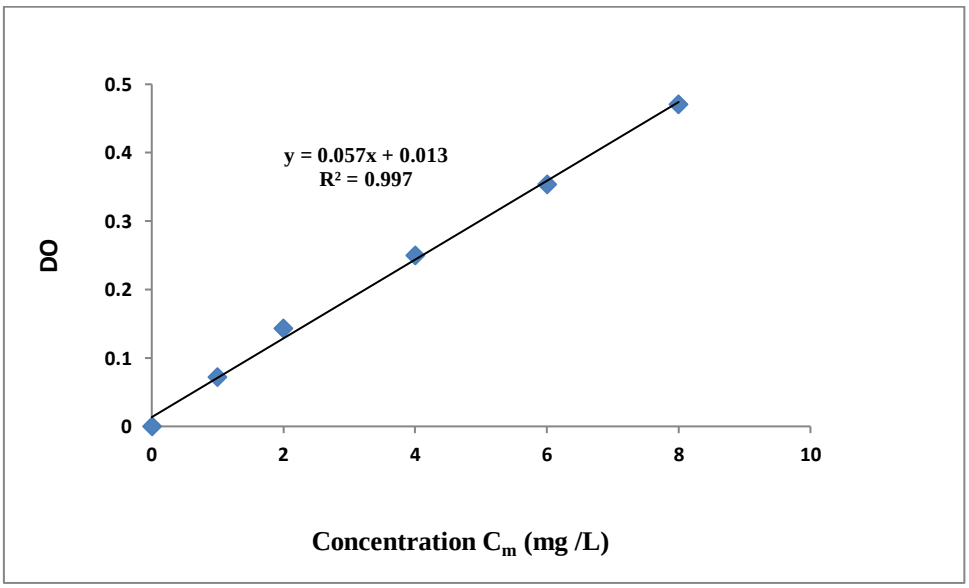


Figure III.12. Courbe d'étalonnage de l'amoxicilline à λmax.

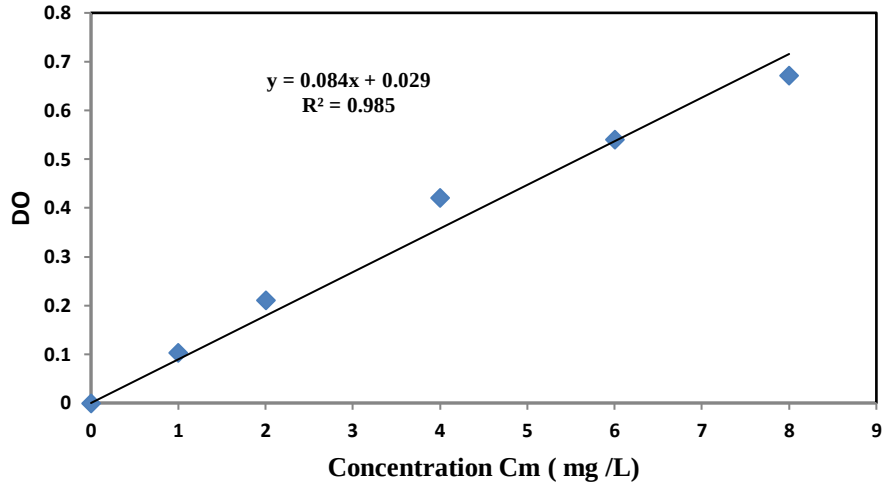


Figure III.13. Courbe d'étalonnage de PNG à λmax.

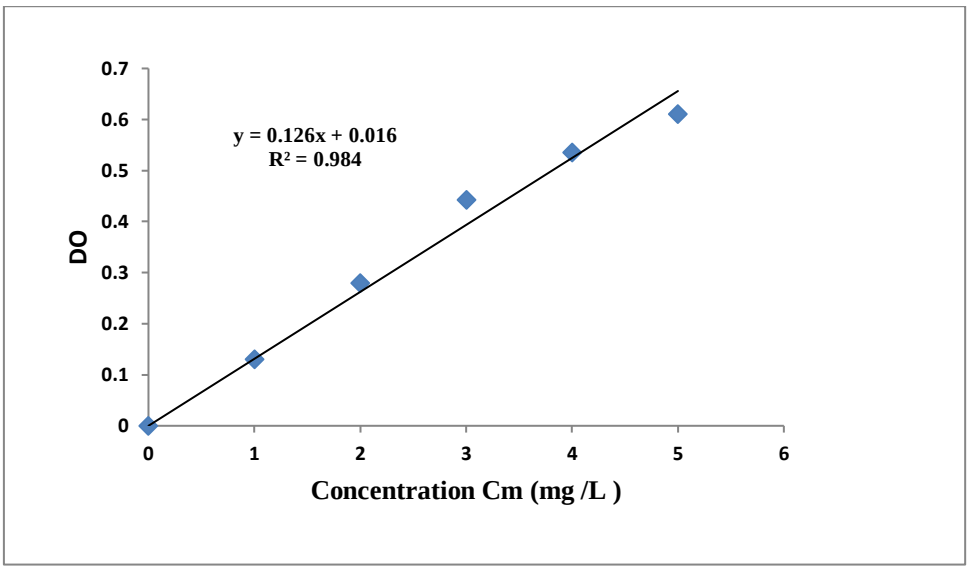


Figure III.14. Courbe d'étalonnage de sulfate de sodium à λmax.

III.7.Résultats et discussion

III.7.1.Caractérisation des écorces

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de l'écorce de banane et d'orange sont représentés dans le tableau (III.6).

Tableau III.6. Caractéristiques physico-chimiques des écorces de banane et d'orange

Paramètres	Valeurs	
	banane	Orange
Diamètre (µm)	63	250
Humidité à 105°C (%)	2.29	5.23
PH	5.94	5.76
Conductivité (µS/cm^{-1})	2.36	2.21
Taux de cendre (%)	87.95	88.52
Teneur en matières sèches (g)	0.98	0.95
Taux de gonflement (%)	57.15	40.29

Comme on peut constater sur ce tableau, les écorces de banane et d'orange ont un pH relativement acide. L'acidité totale de la surface du matériau est représentée par les oxydes de surface qui ont un maximum de groupes lactones et des traces de groupes carboxyles et de phénol.

Des taux d'humidité, taux de cendre et de matières sèches caractéristiques d'un matériau ligno-cellulosique.

Un taux de gonflement prononçait indiquant ainsi le pouvoir biosorbants de notre support dans l'élimination de différents polluants.

III.7.2. Analyse de biomatériaux par spectrophotométrie FTIR

Les spectres Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) des écorces de banane et d'orange activées sont présentés sur les figures ci-dessous. Les tableaux () résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes.

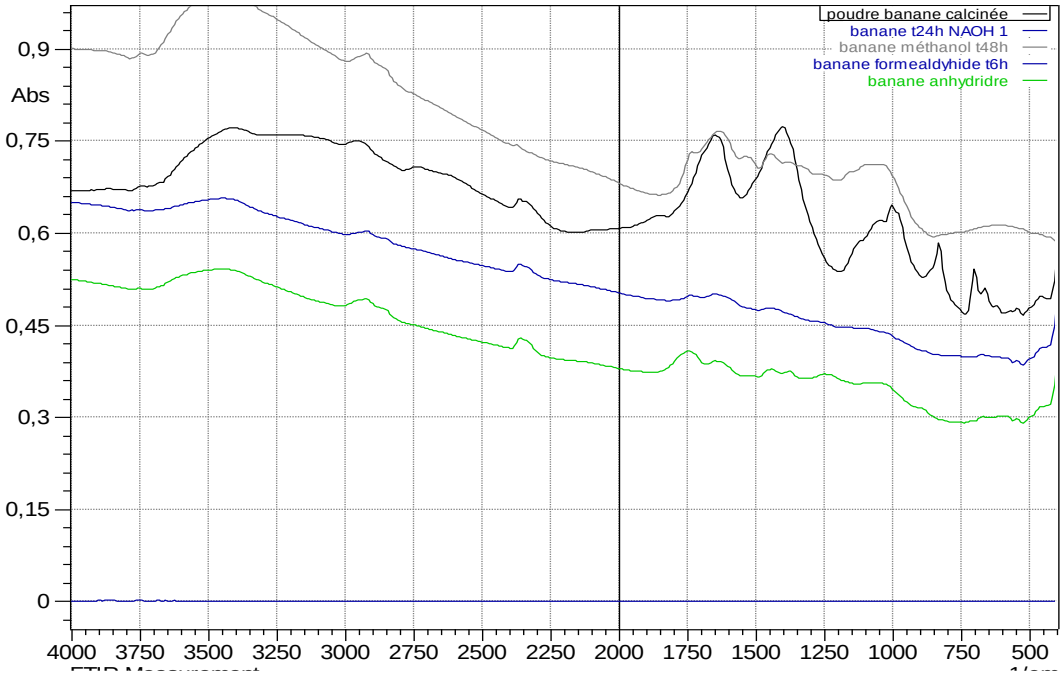


Figure 15 : Spectres FTIR pour (EBC) et (EB NAOH) et (EB méthanol) et (EB formaldéhyde) et (EB anhydride)

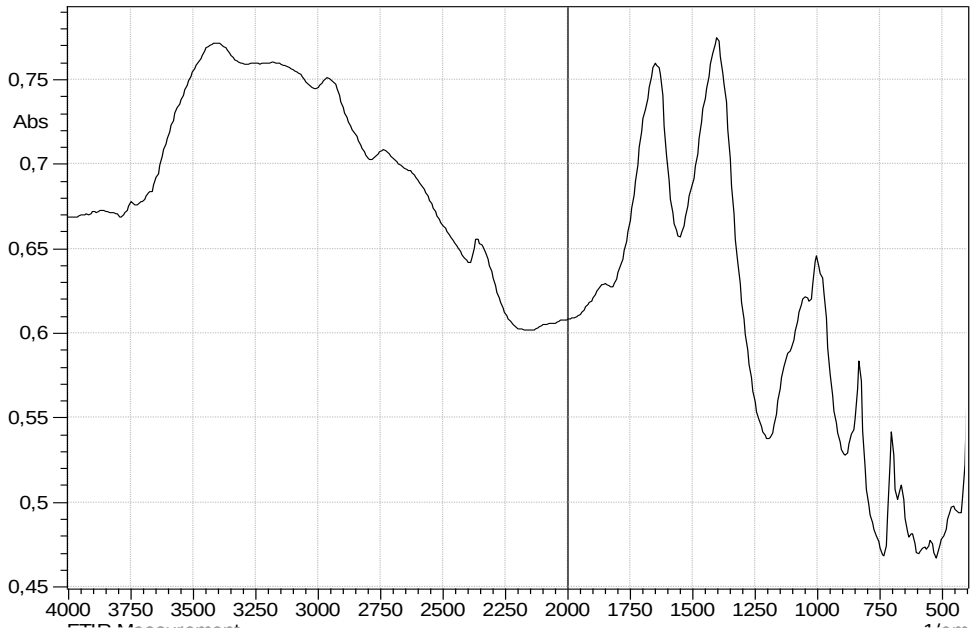


Figure 16 : Spectres FTIR pour (EB A sulfurique)

Tableau III.7.:Attributions des bandes IR existants dans les différents matériaux (EB brute et activée)

	Liaison	**intensité**	**Nature**	**Longueur d'onde (cm^1)**
EB brute	O-H ou N-H C-H aliphatique O-NO_2 Nitrate S=O Sulfoxyde C-O	Moyenne Forte Forte Forte	Elongation élongation élongation élongation Élongation	3600-3100 2880-2941 1650-1600 1070-1030 1044 -1463
EB calcinée	O-H ou N-H O-NO_2 Nitrate CH_2 C-Cl Chloré	Forte Forte Moyenne Forte	Elongation Elongation Déformation Elongation	3550 1650-1600 1485-1445 800-600
EB NAOH	O-H ou N-H C-H aliphatique O-NO_2 Nitrate =N-H Imine	Moyenne Forte Forte Moyenne	Elongation Elongation Elongation Formation	3600-3100 2800-2941 1650-1600 1485-1445
EB méthanol	O-H ou N-H C-H aliphatique O-NO_2 Nitrate =C-H et C=C Type benzénique =C-H et C=C Type benzénique	Moyenne Forte Forte Moyenne Moyenne	Elongation Elongation Elongation Elongation Elongation	3600-3100 2800-2941 1650-1600 1450 1450
EB formaldéhyde	O-H ou N-H C=O α,β-insaturé et arylique C=O Amide secondaire C-NO_2 Composé nitro aromatique	Moyenne Forte Forte Forte	Elongation Elongation Elongation Elongation	3600-3100 1750-1720 1700-1630 1570-1500
EB anhydride	O-H ou N-H C-H aliphatique O-NO_2 Nitrate C=O α,β-insaturé et	Moyenne Forte Forte Forte	Elongation Elongation Elongation Elongation	3600-3100 2800-2941 1650-1600 1750-1720

	arylique N-H libre, amide primaire	Moyenne à forte	Elongation	1750-1740
EB A sulfurique	O-H ou N-H C-H aliphatique O-NO_2 Nitrate CH_2	Moyenne Forte Forte Moyenne	Elongation Elongation Elongation Déformation	3600-3100 2800-2941 1650-1600 1485-1445

- Le spectre d'EBB présente une large bande dans la région de 3674 – 3200 cm^{-1} qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH (de carboxyle, phénols ou alcools) ou lié aux groupements amines (NH).
- Dans la même région, un maximum vers 3550 cm-1 est observé sur tous les spectres d'EBA (écorces de banane activée) ce qui confirme l'existence des groupements fonctionnels hydroxyles; cette bande a été réduite dans les cas de (EB A sulfurique) et (EB anhydride) et (EB méthanol) et (EB NAOH) Des bandes à 2941, 2880 et 2830 cm-1 caractérisent généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques.
- La bande apparaissant sur les deux spectre (EB formaldéhyde) et (EB anhydride) à 1728 cm-1 a été attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques, groupes acétate (COO-), cétones, aldéhydes ou lactones.
- En tenant compte du fait que le caractère acide (écorces de banane activée par NaOH) diminue l'intensité élevée de la bande de carbonyle (C=O) dans ce matériau ainsi que l'absence des fonctions carboxyles comme il est observé précédemment par le dosage de Boehm, suggérant la présence des groupes cétones.
- Tous les spectres de la figure (III.) montrent également des forts pics dans la région spectrale entre 1394 et 1050cm-1, communément décrite dans les carbones oxydés et attribuée à l'élongation de C-O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters .
- Les changements de cette bande résultent habituellement de la complication de l'oxygène carboxylique . La large bande dans la région de 1485-1445 cm-1 a été attribuée aux déformations des liaisons CH_2. Le spectre d'EBC montre une augmentation remarquable des bandes dans la région 1750-1500 cm^{-1}

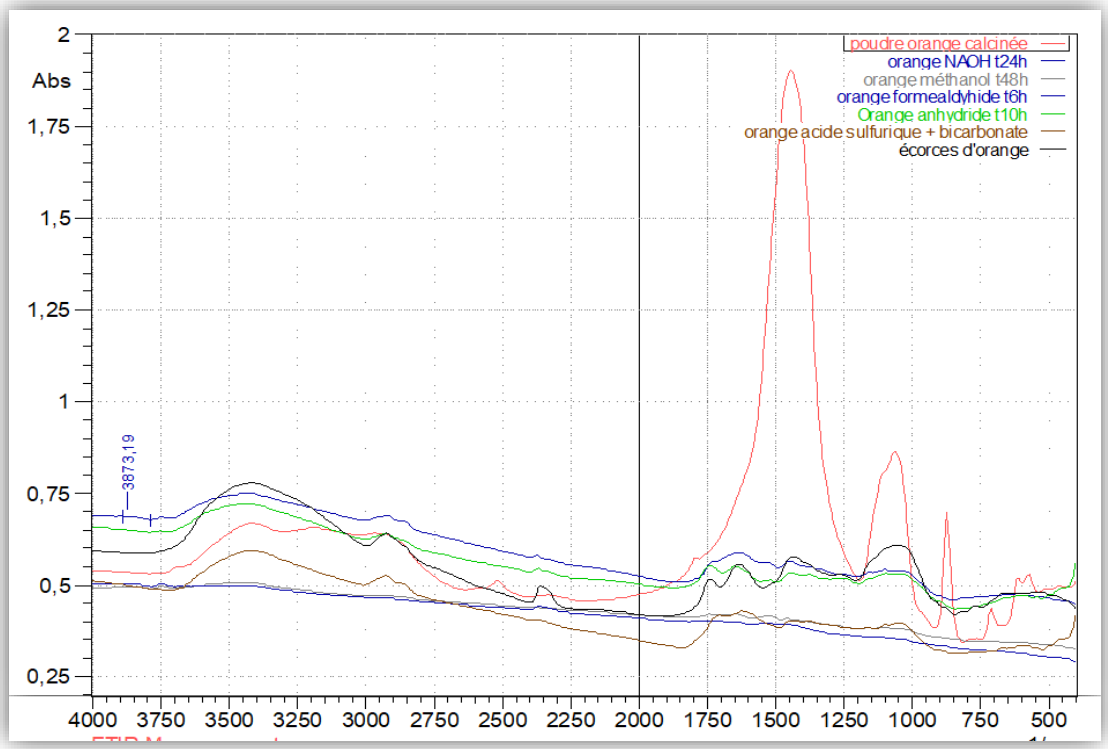


Figure 17 : Spectres IR pour (EOB) et (EOC) et (EO/ NAOH) et (EO méthanol) et (EO formaldéhyde) et (EO anhydride)et (EO AS)

Tableau III.8. Attributions des bandes IR existants dans les différents matériaux (EO brute et activée)

	Liaison	**Intensité**	**Nature**	**Longueur d'onde(cm^{-1})**
EO brute	-C=C=CH_2 C-NO_2 Composé nitro aliphatique N-H Amide primaire C-Br	Moyenne Forte Moyenne à forte forte	Elongation Elongation Elongation Elongation	3050-2990 1570-1550 3500-3100 663-510
EO calcinée	O-H ou N-H CH_2 C-O Alcool primaire RR'C=CH2 C-Br	Moyenne Moyenne Forte Forte	Elongation Déformation Elongation Déformation	3600-3100 1485-1445 1085-1050 895-885

EO NAOH	O-H ou N-H C-H aliphatique O-NO_2 Nitrate CH_2 C-Br	Forte Moyenne Forte Moyenne Forte	Elongation Elongation Elongation Déformation Elongation	3600-3100 2800-2941 1650-1600 1485-1445 663-510
EO méthanol	O-H ou N-H C-H aliphatique C-NO2 Composé nitro aromatique O-NO_2 Nitrate C-Br	Forte Moyenne Forte Forte forte	Elongation Elongation Elongation Elongation Elongation	3600-3100 2800-2941 1570-1500 1650-1600 663-510
EO formaldéhyde	C-H aliphatique O-H ou N-H N-H libre, amide primaire C-NO2 Composé nitro aromatique C-Br	Forte Moyenne Moyenne a fort Forte Forte	Elongation Elongation Elongation Elongation Elongation	2800-2941 3600-3100 1750-1740 1570-1500 663-510
EO anhydride	O-H ou N-H C-H aliphatique N-H libre, amide primaire C-NO_2 Composé nitro aromatique C-Br	Moyenne Forte Forte Forte Forte	Elongation Elongation Elongation Elongation Elongation	3600-3100 2800-2941 1750-1740 1570-1500 663-510
EO A sulfurique	O-H ou N-H C-H aliphatique C=O α,β-insaturé et arylique O-NO_2 Nitrate C-Br	Moyenne Forte Forte Forte Forte	Elongation Elongation Elongation Elongation Elongation	3600-3100 2800-2941 1750-1720 1650-1600 663-510

-Pour les écorces d'orange (figure 17), les spectres IR montrent une distribution des pics presque similaire pour tous les types de matériaux à l'exception de la bande à 3400cm-1 qui fait la différence entre l'EO à l'état brut et traité. Les bandes 2941-2880cm^{-1} représentent toujours les vibrations d'élongation C-H aliphatique dans les spectres de (EO NAOH) et (EO Méthanol) et (EO formaldéhyde) et (EO anhydride) et (EO A sulfurique), et restent inchangeables en activant l'EO thermiquement ou chimiquement, mais leurs teneurs augmentent.

- Dans la région 2000- 1000cm^{-1} surtout (EO calcinée), le pic à 1745cm^{-1} indique la présence des vibrations d'élongation C=O. Autour de 1630cm^{-1}, ce sont les liaisons N-H d'une amine ou amide. Les pics de 1463 à 1044cm^{-1} sont dus aux vibrations d'élongation C-O d'un ester, éther, acide carboxylique ou alcool. Des pics semblables sont observés par Khormaei et Coll.

- Les bandes enregistrées à 1485-1445 et 895-885cm^{-1} sont résultantes de la déformation des CH_2 et R'R=CH_2. Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres sont restées globalement inchangées, tandis que la teneur du matériau traité en groupements fonctionnels a augmenté.

Le tableau (8) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes Les bandes à 663 et 510cm^{-1} peuvent être dues à l'élongation de liaison C-Br.

III.7.3.biosorption des colorants sur les écorces de banane et d'orange

Dans le but de connaitre les différents mécanismes d'adsorption des colorants sur les écorces de banane et d'orange, nous avons commencé par l'étude d'adsorption des colorants qui sont le bleu de méthylène et le violet de gentiane sur les écorces de banane et d'orange, l'effet des différents paramètres opératoires sur le taux de décoloration a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la concentration de métal et la masse de l'adsorbant).

III.7.3.1.Effet du temps de contact

Tout d'abord nous avons pris un bécher de 250 ml contenant 100 ml de solution de colorants mise en contact avec une masse de 0.1g des écorces de banane et d'orange est réalisée à une température ambiante de 25°C et au pH naturel de solution.

Le suivi de la variation de la concentration des colorants en fonction du temps a été réalisé par la mesure de l'absorbance chaque 10minute à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (III.18) et (III.19).

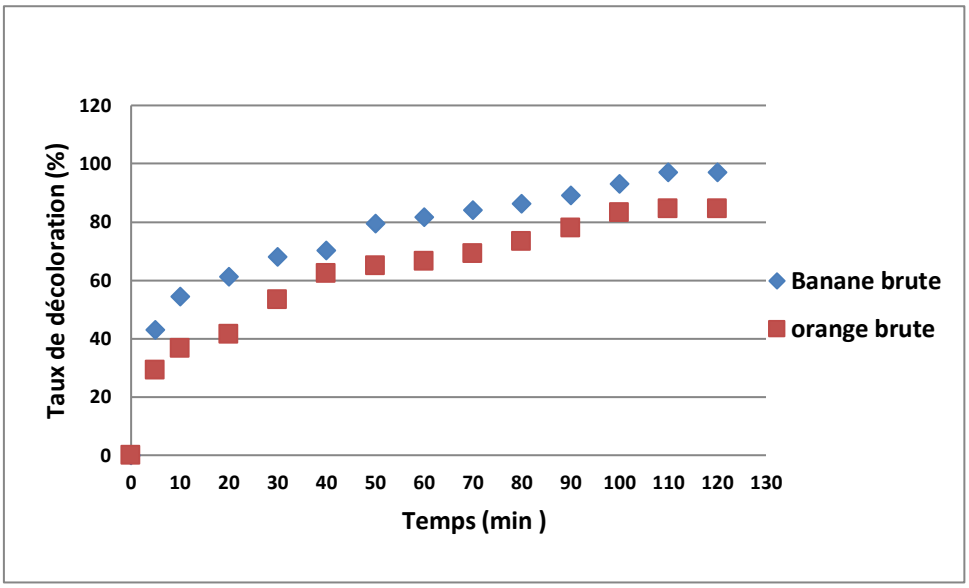


Figure III.18. L'effet du temps de contact sur la biosorption de violet de gentiane sur les écorces de banane et d'orange (C_0 = 1 mg/L, T=25°C, m=0.1 g, pH initiale =6.76)

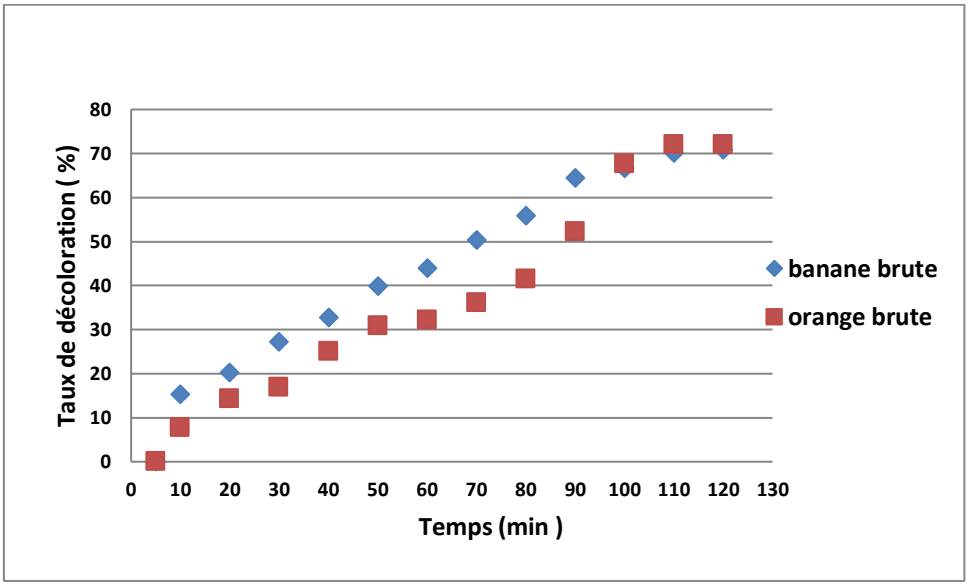


Figure III.19. L'effet du temps de contact sur la biosorption de bleu de méthylène sur les écorces de banane et d'orange (C_0 = 1 mg/L, T=25°C, m=0.1 g, pH initiale =6.83)

D'après les résultats montrés sur les figures ci-dessus, on constate que le taux de décoloration de solution de violet gentiane en présence de l'écorces de banane et d'orange augmente en fonction du temps jusqu'à qu'il atteint une valeur de 70.82 %et71.99 %pour le bleu de méthylène et les valeurs de 87.18 % et84.6 % pour le violet de gentiane après une durée de

contact de 120 minutes. Après ce temps la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

III.7.3.2.Effet du pH

Pour connaitre l'effet du pH sur la biosorption des colorants sur les écorces de banane et d'orange nous avons suivi l'effet du pH pour une concentration initiale de 1mg/L, un temps de contact de 120 min, une masse de 0.1g et un volume initiale de 100 ml, l'adsorption est réalisée à une température ambiante de 25°C . Le pH initial des solutions est ajusté par ajout des solutions d'hydroxyde de sodium NaOH (1N) ou d'acide hydrochlorique HCl (1 N).

Pour étudier l'effet du pH sur le rendement d'élimination de chlorure de cobalt nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 10, les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (III.20) et (III.21).

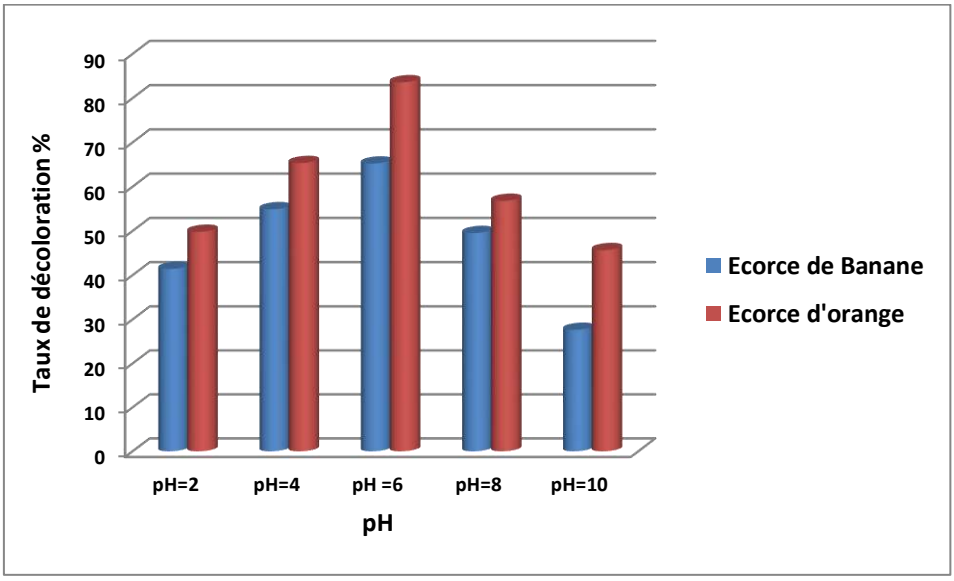


Figure III.20. Effet du pH initial sur l'adsorption de violet gentiane sur les écorces de banane et d'orange (C_0 =1mg/L, m=0.1g, T=25°C).

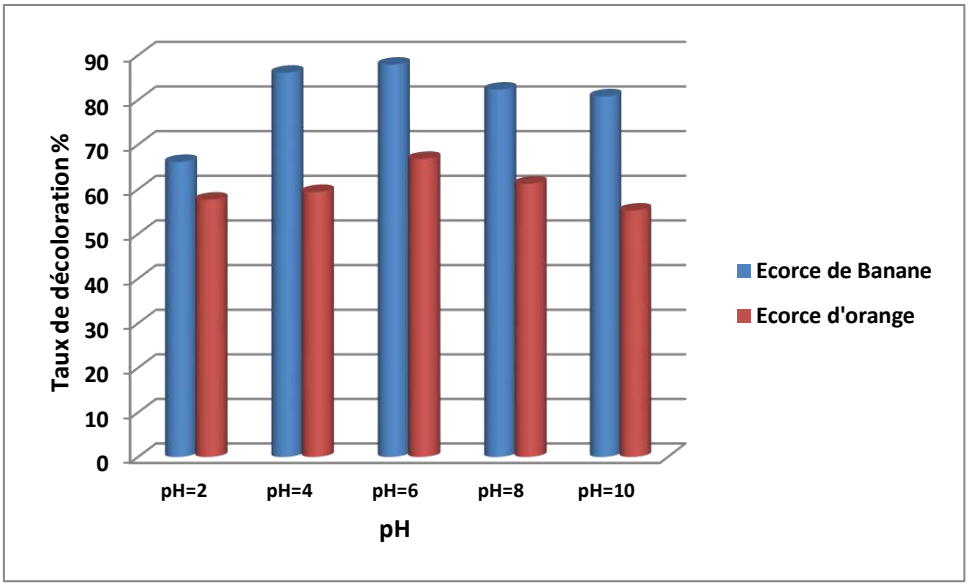


Figure III.21. Effet du pH initial sur l'adsorption de Bleu de méthylène sur les écorces de banane et d'orange (C_0 =1mg/L, m=0.1g, T=25°C).

A l'issue de la figure (III.20) on enregistre des taux de décoloration qui balance entre 40 et 50% pour les écorces de banane et entre 50 et 60% pour les écorces d'orange dans les milieux acide et basiques. Les meilleurs taux de décoloration de bleu de méthylène sont enregistrés à un pH proche de 6 (83 et 65 % les écorces de banane et d'orange respectivement).

Pour le violet de gentiane (figure III.21), on remarque qu'on a une diminution du taux d'adsorption pour les pH basiques et acide à la fois ,pour des pH=6 on enregistre une augmentation des taux de d'élimination qui sont estimés à 87.9% et 66.8% pour les écorces de banane et d'orange respectivement.

III.7.3.3.Effet des masses de biosorbants

Afin d'étudier ce paramètre nous avons préparé des différentes masses en biosorbants allant de0.1g à 2g L'effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'élimination a été étudié pour des concentrations initiales de 1mg/L, un temps de contact de 120 min, un volume initiale de 100ml température ambiante et au pH naturel de solution. Les résultats obtenus sont illustrés sur les Figures (III.22) et (III.23).

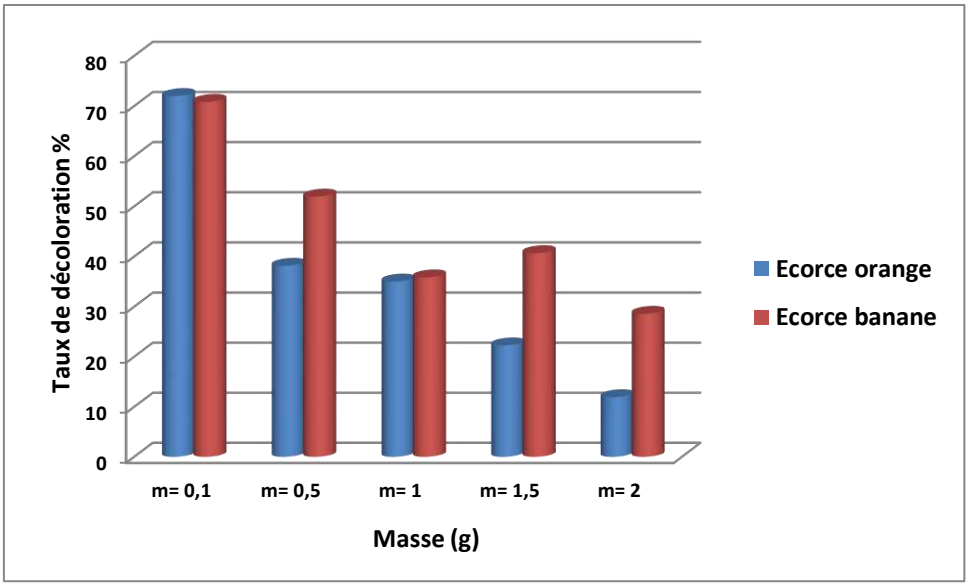


Figure IV.22. Effet des masses sur la biosorption de bleu de méthylène sur les écorces de banane et d'orange (C_0 = 1mg/L, T=25°C, pH initial=6.76)

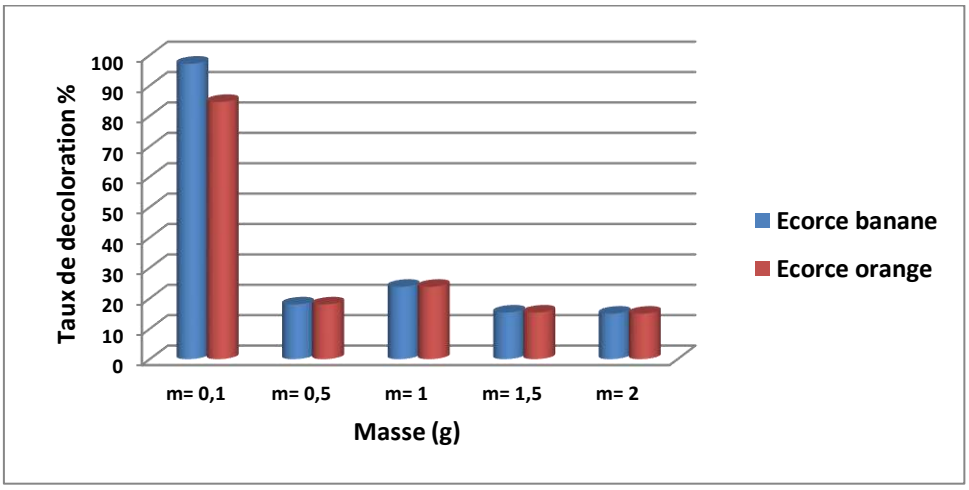


Figure III.23. Effet des masses sur la biosorption de violet de gentiane sur les écorces de banane et d'orange(C_0 = 1mg/L, T=25°C, pH initial=6.83)

D'après les figures ci-dessus, on observe que la capacité d'adsorption diminué avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, les valeurs maximales de taux de décoloration ont été enregistré pour des masse en biosorbants de 0.1 g ils sont comme suit : 70% et 71% pour le bleu de méthylène et de 97% et 84% pour le violet de gentiane en présence d'écorces de banane et d'orage respectivement.

III.7.3.4.Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée avec de solution de violet gentiane et de bleu de méthylène(100 ml) des concentrations égales à 1mg/l, une masse de 0.1g et au pH naturel de Les différentes solutions sont plongées dans un bain thermostat pour garder la température désirée constante. L'effet de la température sur le taux de décoloration des colorants a été étudié pour les températures de 25°C, 40°C, 50°C et 60 °C. Les résultats obtenus sont illustrés sur la (figure III.24).

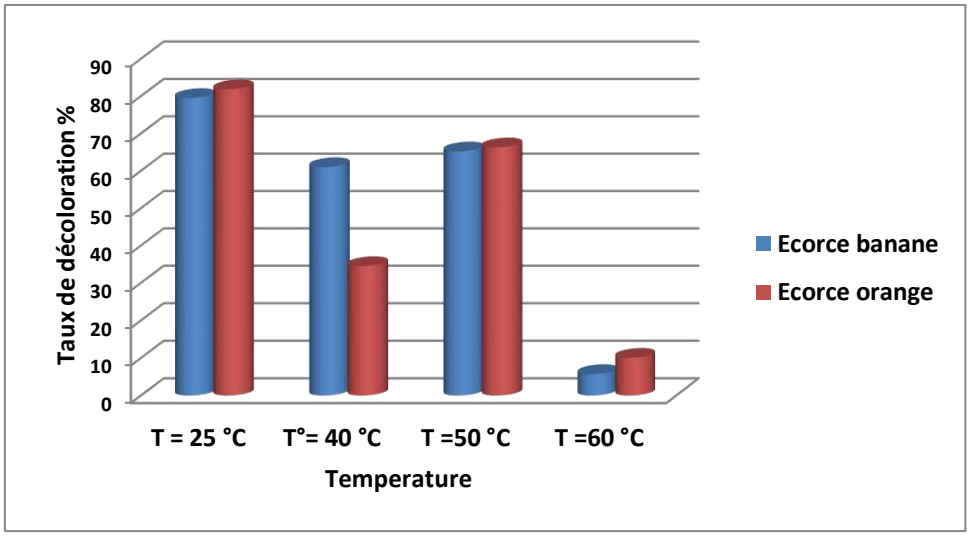


Figure III.24. Effet de la température sur la biosorption de violet gentiane a la présence des écorces de banane et orange (C_o=1mg/l, m=0.1 g, pH initial=6.76)

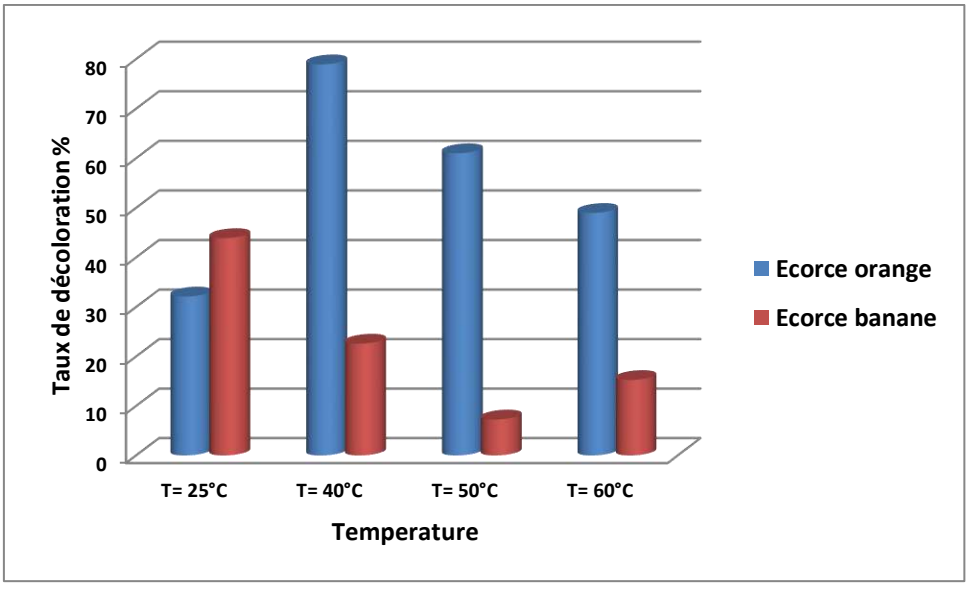


Figure III.25. Effet de la température sur la biosorption de bleu de méthylène en présence des écorces de banane et orange (C_o=1mg/l, m=0.1 g, pH initial=6.76)

Les figures ci-dessus montrent l'effet marquant de la température sur le taux de d'élimination de violet gentiane et bleu de méthylène. On remarque que plus la température augmente plus la capacité d'adsorption de colorant sur les écorces de banane et d'orange augmente pour les écorces de banane et diminue pour les écorces d'orange, le meilleure taux de décoloration est enregistrés à 40°C pour le bleu de méthylène en présence d'écorces de banane et à 25°C pour le violet de gentiane.

III.7.4. Etude de la biosorption sur les écorces activées

III.7. 4.1.biosorption des colorants

La cinétique de biosorption des colorants sur les écorces activés a été réalisée pour une concentration initiale en métal de 1mg/L, un volume de 100 ml, un temps de 90 minutes, une masse de 0.1g de des écorces et au pH naturel de solution et à température ambiante, les résultats obtenus sont présentés sur les Figures (III.26) et (III.27).

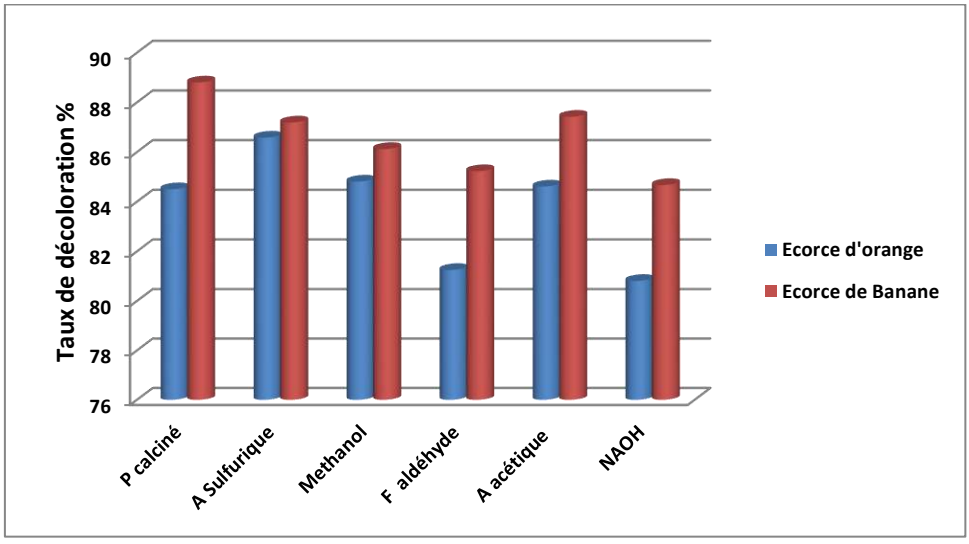


Figure III.26.biosorption de violet de gentiane sur les écorces de banane et d'orange activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 90 min)

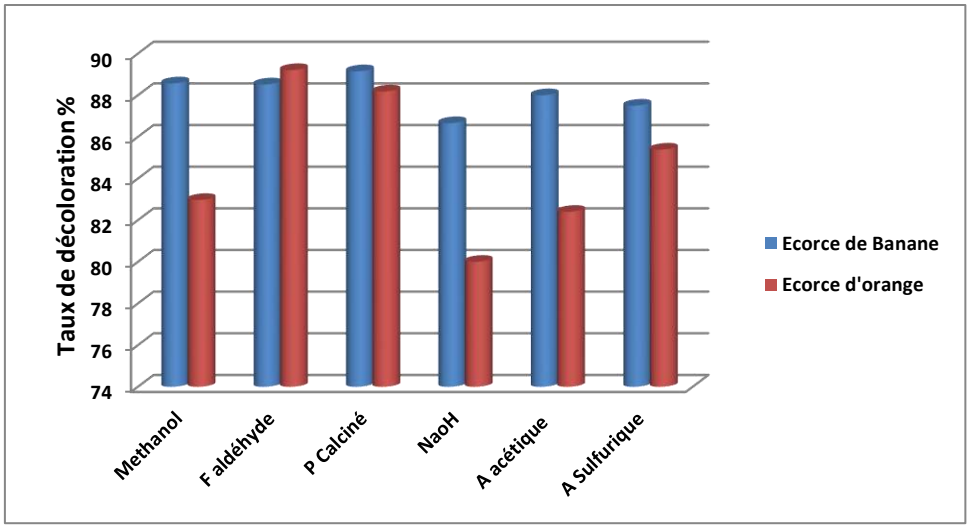


Figure III.27.biosorption de bleu de méthylène sur les écorces de banane et d'orange activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 90 min)

Les Figures III.26 et III.27 montrent la biosorption des colorants sur les différentes écorces de banane activées, les taux de décoloration maximaux ont été observés après 90 minutes de contact adsorbat adsorbant pour les écorces de banane activées comme suit :

EB calciné (89% BM et 84% VG) ,EB traité par acide sulfurique (85% BM,87% VG), , EB traité par méthanol (82% BM,86% VG)EB traité par formaldéhyde (88% BM, 81% VG), EB traité par l'anhydride acétique (88% BM, 87% VG), EB traité par NAOH(86% BM ,84%).

Et pour les écorces d'orange activées comme suit :
EO calciné (88% BM et 84% VG) ,EO traité par acide sulfurique (87% BM,86% VG), EO traité par méthanol (88% BM,84% VG) EO traité par formaldéhyde (88% BM, 81% VG), EO traité par l'anhydride acétique (89% BM, 87% VG), EO traité par NAOH(80% BM ,80%) .

III.7.4.2.biosorption de solution métallique

La biosorption de sulfate de sodium sur les écorces activées a été réalisée pour une concentration initiale en métal colorant de 10 mg/L, un volume de 100 ml, une masse de 0.1g des écorces de banane et d'orange activées, un temps de contact de 90 minutes et au pH naturel de chaque solution, les résultats obtenus sont présentés sur les figures ci-dessous.

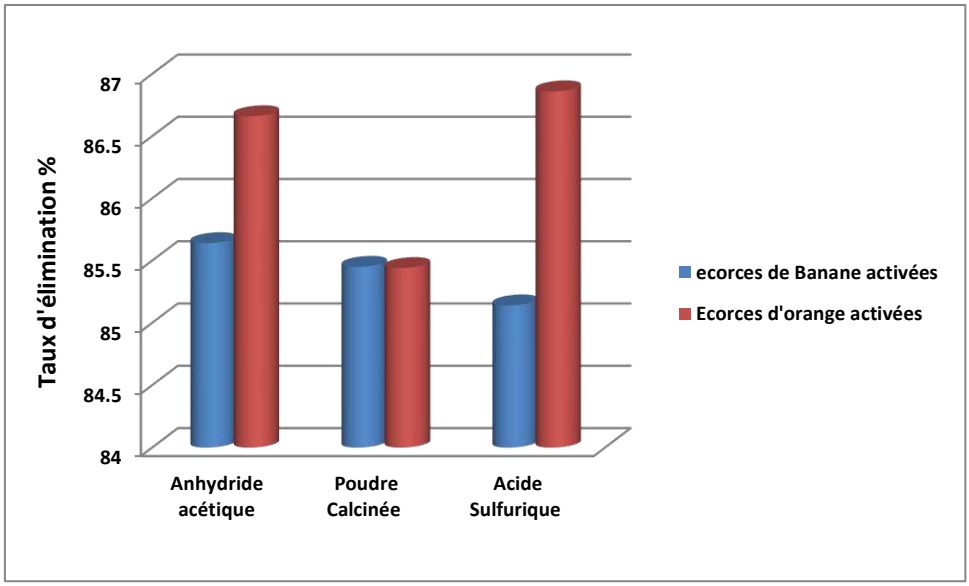


Figure III.28. Biosorption de sulfate de sodium sur les écorces de banane et d'orange activées (C_0=10mg/l, m=0.1g, T=25°C, pH=6.83)

La figure (III.28) montre un taux d'élimination maximal estimé à 85% pour les écorces de banane activées par l'anhydride acétique et de 86% pour les écorces d'orange activées par l'acide sulfurique.

III.7.4.3.Biosorption des antibiotiques

La biosorption des antibiotiques a été étudier pour l'amoxicilline et la pénicilline G concentration initiale de 1 mg/L, un volume de 100 ml, une masse de 0.5g des écorces de banane et d'orange activées, un temps de 90 minutes et au pH naturel de chaque solution et de température ambiante, les résultats obtenus sont présentés sur les figures ci-dessous.

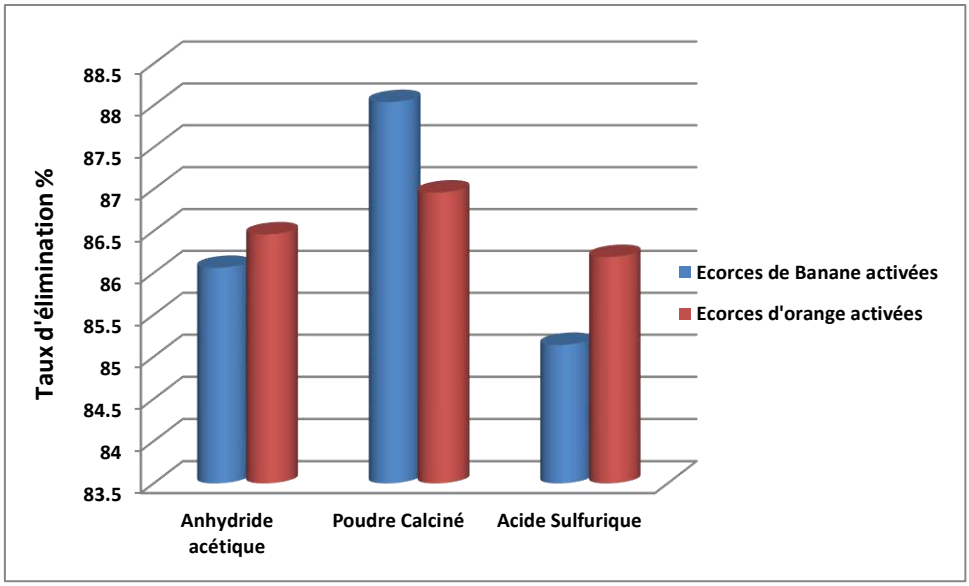


Figure III.29. Biosorption de l'amoxicilline sur les écorces de banane et d'orange activées (Co=1 mg/L, m=0.1g, T=25°C, pH initial=6.77)

La figure (III.29) montre la biosorption de l'amoxicilline sur les différents biomatériaux activés, les taux d'élimination maximaux ont été obtenus pour les écorces calcinées et qui sont estimés à 88 % pour les banane et 86% pour l'orange.

La figure (III.30) montre la biosorption de PNG sur les différents biomatériaux activés, les taux d'élimination maximaux enregistrés balance entre 85 % et 87 % pour l'écorce de banane activée et de 84% et 87 % pour les écorces d'orange activées.

Les taux d'éliminations enregistrées pour les écorces de banane et d'orange brute sont relativement faibles en les comparants aux valeurs obtenues lors de l'utilisation des écorces de banane et d'orange activées.

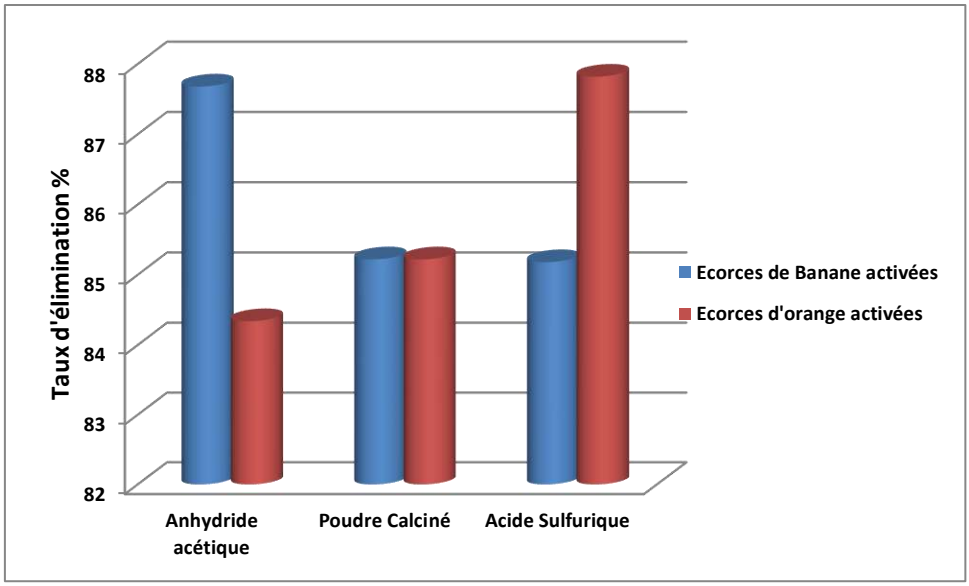


Figure III .30. Biosorption de PNG sur les écorces de banane et d'orange activées (Co=1 mg/L, m=0.1g, T=25°C, pH initial=6.77)

III.7.5.Cinétique de désorption des polluants sur les écorces de banane et d'orange

La cinétique de la désorption des différents polluants étudiés a été réalisée pour une concentration initiale de 50mg/l en utilisant une solution de HCl 0.1M. Les figure (III.32)et (III.31) montre que la désorption est très rapide, elle commence après 10 minutes de contact entre adsorbat/adsorbant mais l'efficacité ne dépasse pas 20 % pour les écorces de banane et 30% pour les écorces d'orange après un temps de contact de 60 minutes.

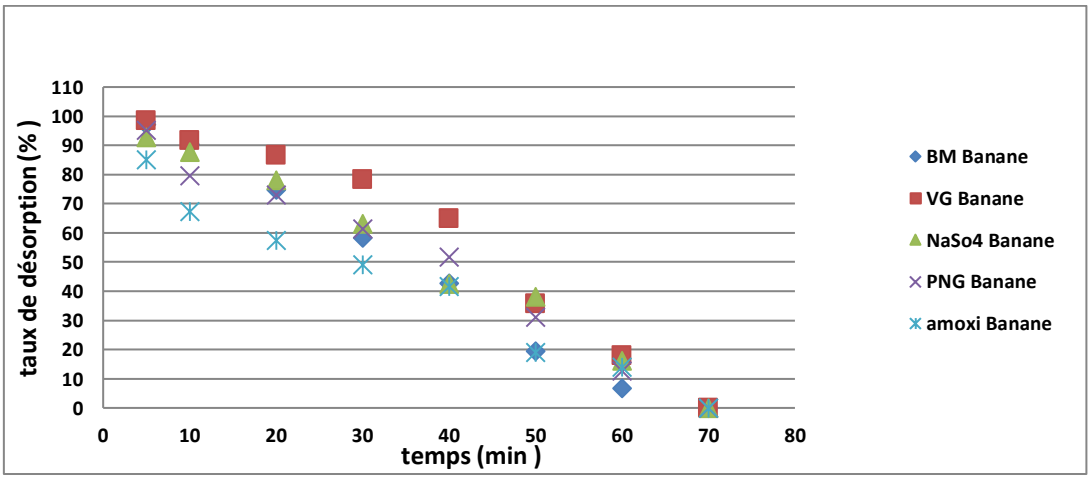


Figure III.31. Cinétique désorption des polluants sur les écorces de banane

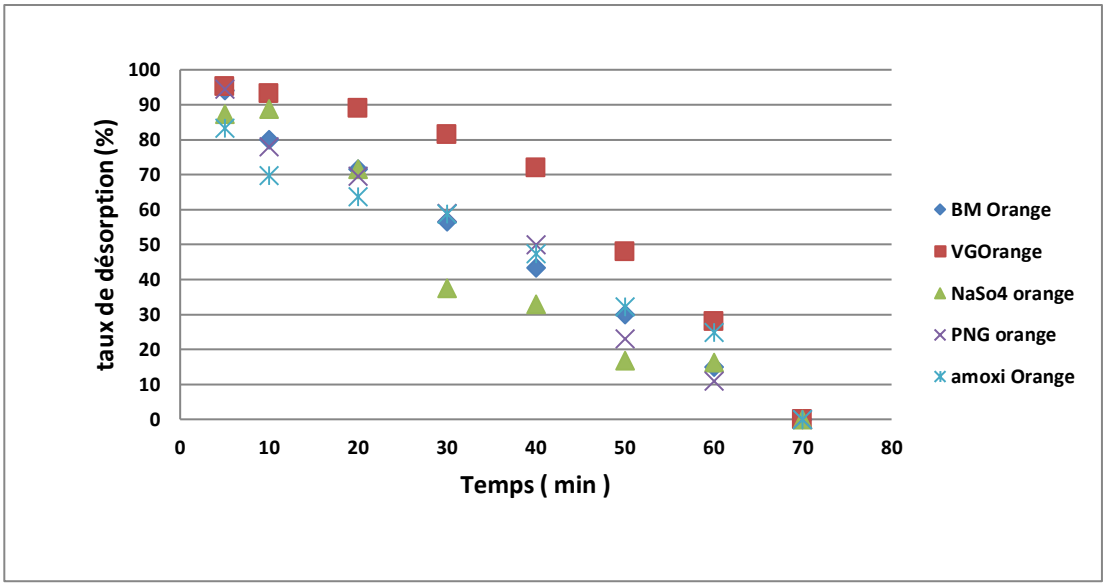


Figure III.32. Cinétique désorption des polluants sur les écorces d'orange

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est l'étude de l'utilisation des écorces d'orange et de banane pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques et inorganique dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées.

Les écorces d'orange et debanane utilisées constituent deux déchets agricoles largement disponibles en Algérie. Cetteopportunité a aussi été une tentative de comprendre le mode de fixation des polluantsorganiques et inorganiques par ces matériaux en solution aqueuse.

La biosorption est un procédé efficace pour éliminer des colorants organiques et des métaux contenus dans les rejets aqueux.L'objectif de ce travail était de réduire la concentration des colorants, un métal et des antibiotiques par biosorption sur les écorces de banane et d'orange brute et activées, en tenant compte des conditions opératoires mises en jeu.

- L'étude de la biosorption des colorants sur l'écorces de banane et d'orange a montré un bon rendement d'élimination avec des taux de décoloration de 70.82 % et 71.99 % pour le bleu de méthylène et les valeurs de 87.18 % et 84.6 % pour le violet de gentiane pour l'écorce de banane et d'orange respectivemnet.au conditions optimale suivantes : temps=120 minutes, rapport masse volume 0.1/100, concentration en colorant =10mg/l, pH naturel et température ambiante.
- La biosorption des colorants sur les écorces activées a montré une amélioration des taux pour les deux traitements effectuée néanmoins les meilleurs taux ont été enregistrées pour les écorces traitées par l'acide sulfurique, l'anhydride acétique et les écorces calcinées.
- L'étude de la biosorption des sulfates de sodium sur l'écorce de banane et d'orange activées a montré un bon rendement d'élimination avec un taux d'élimination maximal estimé à 85% pour les écorces de banane activées par l'anhydride acétique et de 86% pour les écorces d'orange activées par l'acide sulfurique pour les sulfates de sodium.au conditions optimale suivantes : temps=90 minutes, rapport masse volume 0.1/100, concentration en colorant =10mg/l, pH naturel et température ambiante.

- La biosorption de l'amoxicilline sur les différents biomatériaux activés, a enregistrée les taux maximaux pour les écorces calcinées et qui sont estimés à 88 % pour les banane et 86% pour l'orange.et de 87% pour la PNG.
- L'étude comparative a montré que l'activation thermique du biosorbants présente une très bonne efficacité de rétention des trois polluants.

Cette étude est loin d'être achevée plusieurs perspectives relatives à cette la recherche peuvent être envisageables :

- Traitement d'autres polluants organiques et inorganiques.
- Etude du phénomène de biosorption compétitives
- Etudier d'autreméthodes d'activation des biomatériaux.
- Etudier la devenir des biosorbants chargés en polluants.

[1] : BrahimKhalfaoui, AbdessalemHassenMeniai, les eaux usées Rafael Borja "Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds", J. Chem. Tech. Biotechnol. **64, 153-156 (1995).**

[2] : Gérard Groscaude « L'eau ». Volume 1, éditions Quae, ISBN **: 9782759211975 (1999).**

[3] : Meinck .F, H. Stooff, H. Kohlschutter « Les eaux résiduaires industrielles », 2ème édition MASSON (1977).

[4]: Brahim Khalfaoui, Abdessalem Hassen Meniai, Rafael Borja "Removal the copperfromwaste water by rawcharcoalobtainedfromreeds", J. Chem. Tech. **Biotechnol. 64, 153-156 (1995).**

[5] : https://www.aide.be/epuration/pollution-des-eaux consulté **le (03.04.2022)**

[6] : https://www.eea.europa.eu/fr consulté **le (05.04.2022)**

[7] : Meinck F, H. Stooff, H. Kohlschutter « Les eaux résiduaires industrielles », 2ème édition **MASSON (1977).**

[8] : https://fr.oceancampus.euconsulté le **(05.04.2022)**

[9] : https://www.driee.ile-de-france.developpement-durable.gouv.fr/les-differents-types-de-pollutions-a3517.htmlconsulté le **(06.04.2022)**

[10] : https://cpepesc.org consulté le **(09.04.2022)**

[11] : EmilianKoller « Traitement de pollutions industrielles **», (2004).**

[12] : Tamez Uddin Md., Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman, "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste", Journal of Hazardous Materials **164, 53–60 (2009).**

[13] : Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, **(2005).**

[14] : Valiron F, « alimentation en eau, assainissement », Série « gestion des eaux », cours de l'école nationale des ponts et chaussées, **(1989).**

[15] : Deborah Chapman « Water quality assessments » E. FNSPON, (UNESCO/WHO/UNEP) 2ème edition**, (1996**)

[16] : LEVESQUE L: Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales rapport N° 6, le Cuivre, le Chrome et le Nickel, Office International de l'Eau, **1979. P: 198.**

[17] : DEGREMENT : Mémento technique de l'eau, Tome 1, 9éme édition, EDITIONS du cinquantenaire, **1989, P : 146-249**.

[18] : NRIAGUN.O, J.M. PACYNA: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, nature **333, 1988. P: 134-139.**

[19] : https://library.ensh.dz/images/site_lamine/pdf/these_master/2014/6-0006-14.pdfconsulter le **(08.04.2022)**

[20] : MIZIER M.O. Les membranes : une solution à bien des problèmes.L'Eau, l'Industrie, les Nuisances. **1998, N°211, P: 25-33**

[21] : PONTALIER P.Y; A. ISMAIL ; M. GHOUL : Etude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration, Cahier scientifique IAA, **1995. P : 642-646**.

[22] : Abdelhalim S. H., Shehata A. M. A., El-Shahat M. F., "Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of naturals materials", Water Research, vol. 37, pp. **1678-1683 (2003)**

[23] : Crini P. M. G., Badot, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ». Revue, pp**. 15-62 (2007).**

[24]: Özcan A., Şahin Y., Koparal A.S., Oturan M.A., "Degradation of picloram by the electro-Fenton process". J. Hazard. Mater**. 153 (1-2), 718-727, (2008)**

[25] : Imon J. C., B. Dauby, S. Nonet, « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par hotocatalyse hétérogène UV/TiO2 sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) », Revue Scientifique des ISILF n°22**, (2008).**

[26] : AyhanDemirbas, "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review", Journal of Hazardous Materials **157, 220–229 (2008)**

[27] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Biosorptionconsulterle**(15.04.2022)**

[28] : Hamdaoui O., Naffrerechoux E., "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters", Hazardous Materials, 147, 381-394 **(2007)**

[29] : Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science**, 47, 755–765 (1974).**

[30] : Hinz C., Description of sorption data with isotherm equations, Geoderma, 99, **225- 243 (2001).**

[31] : Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., Badot P.M., Crini G., Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system:Error analysis, Journal of Hazardous Materials**, (2008).**

[32] : https://www.memoireonline.com consulter le **(20.04.2022)**

[33]https://123dok.net/article/propri%C3%A9t%C3%A9s-des-biosorbants-labiosorption.qo5ovdemconsultr le **(24.04.2022)**

[34] : Demirbas A, Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, Energy Convers. Manage. **41, 633–646 (2000).**

[35] : Theander O, in: R.P.Overand, T.A. Mile, L.K. Mudge (Eds.), Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publisher, New York, **(1985).**

[36] : SjötrömE ,Wood Chemistry Fundamentals and Applications, Academic Press Inc., New York, **(1981**).

[37] : Bailey S.E, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, Water Res. 33**, 2469–2479 (1999).**

[38] : https://www.memoireonline.com/06/09/2141/Synthese-de-litterature-sur-lutilisation-de-biosorbants-pour-lepuration-des-effluents-liquides-cha.html consulté le **(05.05.2022)**

[39] : Marín A.B.P, et al., Use of chemical modification to determine the binding of Cd(II), Zn(II) and Cr(III) ions by orange waste, Biochem. Eng. J., vol. 53**, 2-6 (2010).**

[40] : Schwob R.**,** Huet Raymond.1965.Valorisation des sous-produitsd'agrumes*Fruits*, 20 (7) :**pp. 349-353.(2002)**

[41] : https://popups.uliege.be/1780-4507/index.php?id=4729#tocto2n1consulté le **(09.05.2022)**