République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Yahia Fares de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Master

Étudié par : Asma Djeddou & Wissam barki

Master en Génie des Procédés: Université Y. F., Médéa.

En vue de l'obtention du diplôme de Master en en Pollution Chimique et Gestion Environnementale

Thème

ETUDE DE L'ADSORPTION D'UN COLORANT PAR LE LIEGE MODIFIE PAR VOIECHIMIQUE AVEC REGENERATION ENZYMATIQUE DE L'ADSORBANT

Soutenu devant le jury :

Mr. Mahmoud ABOUSEOUD	Professeur, UYFM	**Présidant**
Mlle. Affaf AHMADI	Maitre-Assistant (B), UYFM	**Examinateur**
Mr. Ahmed AZIZI	Maitre-Assistant (A), UATL	**Rapporteur de mémoire**

Remerciement

Tout d'abord on rend grâce à Allah, le tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté pour accomplir ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du hall technologique de l'Université Yahia Fares de Médéa,

Nous tenons à remercier vivement < Ahmed AZIZI >, qui a acceptée de nous encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui nous exprimons nos profondes gratitudes pour son suivi constant et ses conseils dont elle nous a fait part au cours de ce travail.

Nous somme très sensible à l'honneur que nous fait les membres de jury, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à notre soutenance.

Nous remercions sincèrement pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider ce jury.

Nos remerciements vont à nos enseignants qui ont contribué à la réussite de notre cursus.

Un merci tout particulier, du fond du cœur à nos amis en 2ème année master Génie des procédés, option : pollution chimique et gestion environnemental. Promotion 2016pour les moments agréables que nous avons passé ensemble durant cette année.

Dédicace *(BARKI Wissam)*

Je dédie ce modeste travail :

***A** mes très chers parents (**Bachir et Malika**) et mon mari (**Mohamed**) et ma fille et ma belle-mère (**Fatiha**) et mon beau-père (**Miloud**), qui m'ont soutenu et encouragé durant toute la période de mes études et à qui je souhaite une longue et heureuse vie, que dieu les protège et me donne la force pour que je puisse leurs rendre un petit peu de leurs bien faits malgré que je ne peux jamais arriver à faire ça.*

***A** ma très chère sœur : **Fella**.*

A** mes très chers frères : **Abobaker, sida ali, Mohamed.

***A** mes très chères sœurs : **Ahlam, Radjaa, Soumia**.*

***A** mes très chers frères : **Acheraf, Omran, Abd alhalime**.*

*A mon beau-frère **Ben amarra**.*

***A** mes neveux : **Mohamed**, **Ali, Hadil**.*

*Une spéciale dédicace à **: khadidja, hadjer, basma,Asom**.*

***A** ma grand-mère : **Massouda et Fatiha**.*

***A** mon grand-père : **Khadoure et M'Hamed**.*

A toute mes tantes et oncles.

A toute mes cousines.

***A** toute mes ami(e)s.*

***A** toutes les familles **BARKI** et **GEUNDOUZI**.*

***A** tous ceux qui me sont chers.*

Dédicace

Avant tout l'éloge a dieu tout puissant pour tout ce qu'il ma donné et Accorder la force, le courage et la santé à fin de pouvoir accomplir ce travail.

Je dédie ce mémoire à:

*Mes parents : ma mère (**Aida**) ,qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien ,tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils ,pour toute son assistance et sa présence dans ma vie , reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il,l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*Mon père(**Ali**),qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutient permanent venu de toi.*

*A ma grande mére **Fatma** , ma chére sœur **Siham** , mes chéres frères **Abd Elghafour** et **Abd Elwahab**,à toutes mes tantes et mes oncles en particulier (**khalil**) ,à mes cousins en particulier (**Hanan** et son fils **Akram**),**zahra** ,**Nesrin** ,**Maryoma** et **Anis** .*

*Je remercie mon amie et binôme **Wisam** qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.*

*A ma chère amie (**Hanan Saidoune**) avec qui j'ai partagé le bien et le mal et mes amies (**soade** , **fadila** ,**somia**, **samia** ,**habiba** ,**rima**, **aicha**,**hanan**,**lamia** à tous ceux que j'aime et je n'ai pas mentionné leurs noms.*

A tous mes professeurs de ma vie scolaire et universitaire .
A tous ceux qui m'ont encouragés tout au long de mes études.
A la promotion master 2 pollution chimique et gestion environnemental.

Asma

ETUDE DE L'ADSORPTION D'UN COLORANT PAR LE LIEGE MODIFIE PAR VOIE CHIMIQUE AVEC REGENERATION ENZYMATIQUE DE L'ADSORBANT

RESUME. L'adsorption du bleu de méthylène sur liège modifié par dodécylsulfate de sodium a été étudiée. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été utilisés pour identifier les mécanismes de la rétention. Les expériences, menées en réacteur ouvert et parfaitement agité, pour la détermination de la cinétique, ont été réalisées après réglage des paramètres influençant le système, tels le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale en colorant.

Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, ainsi que ceux liés à la diffusion externe et intraparticulaire. Les résultats expérimentaux de la réaction globale sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec de très grands coefficients de régression (>98). La diffusion intraparticulaire est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption au-delà de 90 min de contact. La thermodynamique et les isothermes d'adsorption prédisent le passage d'une réaction de surface endothermique spontanée, de type chimiosorption, avec rétention des molécules de bleu de méthylène en monocouches organisées sur la surface de l'adsorbant.

La désorption de liège modifié a été effectué par trois méthodes, l'eau distillé, l'eau osmosé et l'enzyme partiellement purifié (Peroxydase de navet blanc) pour trois activité enzymatique 3, 5 et 7 unités mL^{-1}. La méthode de régénération la plus performant a été l'enzyme avec une activité 7 unités mL^{-1} ou le rendement et la quantité d'adsorption a été quasi stable pendant 8 réutilisation sous un nombre maximal de régénération qui atteint 12 fois.

MOTS CLES. Bleu de Méthylène, Liège modifié chimiquement, adsorption, Régénération.

STUDY OF THE ADSORPTION OF DYE BY CORK AMENDED BY CHEMICAL WITH REGENERATION OF ENZYMATIC ADSORBENT

ABSTRACT. The adsorption of methylene blue modified by sodium dodecyl sulfate on the cork has been studied. Kinetics, thermodynamics and adsorption isotherms were used to identify the mechanisms of retention. The experiments, conducted in open reactor and thoroughly stirred for determination of the kinetics were carried out after setting the parameters influencing the system, such as pH, adsorbent mass and the initial concentration of dye.

The results were modeled according to the kinetic equations of pseudo-first order, pseudo-second order, as well as those related to external and internal diffusion. The experimental results of the overall reaction are perfectly adjustable to the pseudo-second order, with very large regression coefficients(>98). The internal diffusion is the key step in the adsorption process beyond 90 minutes of contact. Thermodynamics and adsorption isotherms predict the passage of a spontaneous endothermic reaction surface, chemisorption type, with retention of the methylene blue molecules in monolayers organized on the surface of the adsorbent.

The modified cork desorption was carried out by three methods, distilled water, osmosis water and partially purified enzyme (white*Turnip Peroxidase*) for three enzymatic activity 3, 5 and 7 units mL^{-1}. The most efficient method of regeneration was the enzyme with an activity 7 units mL^{-1} or the yield and the amount of adsorption was almost stable for 8 reuse as a maximum number of regeneration cracked 12 times.

KEYWORDS. Methylene Blue, Cork chemically modified, Adsorption, Regeneration.

ملخص. قد تمت دراسة امتزاز الفلين على أزرق الميثيلين المعدلة بكبريتات الصوديوم دوديسيل. واستخدمت حركية، والديناميكات الحرارية والأيسوثرم الامتزاز لتحديد آليات الاحتفاظ. التجارب التي أجريت في فتح كستر لتحديد حركية تحققت بعد الاعدادات المؤثرة على النظام، مثل درجة الحموضة ، وكتلة المكثف والتركيز الأولي للصباغة.

النتائج المتحصل عليها عدلت وفقا للمعادلات الحركية من الدرجة الأولى والدرجة الثانية , كذلك تلك المرتبطة باالإنشار الخارجي. تعتبر النتائج التجريبية للتفاعل الكلي قابلة للتعديل على الدرجة الثانية مع معاملات انحدار كبيرة جدا ان الإنتشار الداخلي هو الخطوة الأساسية في عملية الإمتزاز بعد 90 دقيقة من الإتصال , تتحكم الديناميكا الحرارية وإيزوترم الإمتزازتلقائيا في التفاعل المار من سطح الماص للحرارة من نوع الكيماويات مع الإبقاء على الطبقات الوحيدة لجزيئات أزرق الميثيلين التي عقدت على سطح المكثف .

تم تجديد الفلين المعدل بثلاث طرق : الماء المقطر , المياه بالتناضح والإنزيم المنقى جزئيا (بيروكسيد اللفت الأبيض) في ثلاث نشاطات انزيمية 3 و 5 و7 (1 – مل).

وكانت طريقة التجديد الأكثر فعاليه بالإنزيم في النشاط 7(1 – مل). حيث أن المحصول وكمية الإمتزاز تستقر تقريبا في المرة 8 من إستخدامها حيث يصل أكبر عدد من التجديد 12 مرة.

الكلمات المفتاحية : أزرق الميثيلين ، الفلين المعدل كيميائيا ،الإمتزاز، تجديد .

SOMMAIRE

SOMMAIRE I
ABREVIATION II
LISTE DES TABLEAUX III
LISTE DES FIGURES IV
INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

1.1 Les colorants 3
1.1.1 Toxicité des colorants 4
1.1.1.1 Toxicité par les rejets industriels 4
1.1.1.2 Toxicité par les colorants alimentaires 5
1.1.1.2 Toxicité par les colorants alimentaires 6
1.1.2 Le bleu de méthylène 7
1.2 l'adsorption 8
1.2.1 Comment l'adsorption a-t-elle lieu ? 8
1.2.2 Caractéristiques de l'adsorption 9
1.2.2.1 Physisorption 9
1.2.2.2 Chimisorption 10
1.2.3 Les isothermes de l'adsorption 11
1.2.3.1. Capacité d'adsorption 11
1.2.3.2. Classification des isothermes d'adsorption 11
1.2.4 Modélisation des isothermes d'adsorption 12
1.2.5 facteurs influençant le phénomène d'adsorption 13
1.2.5.1 La surface spécifique 13
1.2.5.2 La nature d'adsorbant 13
1.2.5.3 Le pH 13
1.2.5.4 Polarité 13
1.2.5.5 La température 13
1.2.5.6 Porosité 13
1.2.5.7 Nature de l'adsorbat 14
1.2.6 Application de l'adsorption en phase liquide 14
1.3 Liège 14

1.3.1 Constitution du liège 15
1.4. Les enzymes 15
1.4.1 la peroxydase 16
1.4.1.1 Constitution 16

CHAPITRE 2. MATERIELS & METHODES

2.1 Matériels 18
2.2 Réactifs 18
2.3 Méthodes 18
2.3.1 Méthodes préparation des solutions 18
2.3.2 Analyse spectroscopique par UV-Visible 19
2.3.4 Méthode d'extraction et purification
de peroxydase de navet blanc 20
2.3.5 Teste de l'activité enzymatique 21
2.3.6 Modification chimique de liège 22
2.3.7 Le pH du point de charge zéro (pH_{pzc}) 22
2.3.8 Régénération enzymatique de l'adsorbant 22

CHAPTRE 3. RESULTATS & DESCUSSION

3.1 Effet du pH sur l'élimination du colorant 24
3.2 Effet de la masse de l'adsorbant 26
3.3 Cinétique de l'adsorption 27
3.3.1 Cinétique de pseudo-premier ordre 29
3.3.2 Cinétique de pseudo-second ordre 30
3.3.3 Processus de diffusion 31
3.3.3.1 Processus de diffusion externe 32
3.3.3.2 Processus de diffusion intra-particulaire 33
3.4 Modèle de Elovich 34
3.5 Influence des sels 35
3.6 Effet de la température 36
3.7 Isothermes d'adsorption 38
3.7.1 Modèle de Langmuir 38
3.7.2 Modèle de Freundlich 38
3.8 Paramètres thermodynamiques 40
3. 9 Régénération enzymatique de l'adsorbant 42

CONCLUSION GÉNÉRALE 43

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 44

Liste des Abréviations

Abréviation	Signification
AE	Activité Enzymatique
EEB	Extrait Enzymatique Brut
EEPP	Extrait enzymatique Partiellement Purifiée
PH	potentiel hydrogène
PH_{PZC}	point de charge zéro
UV	Rayonnement Ultraviolet

Nomenclature et symboles

Lecture	*Désignation*	*Unité*
C_o	concentration initiale de l'adsorbat	*mg/ l*
C_e	concentration à l'équilibre de l'adsorbat	*mg/ l*
k_1	constantes de pseudo-premier ordre	-
k_2	constantes de pseudo-second ordre	-
K_d	constante de distribution	-
K_F	constantes de Freundlich	-
KL	constante de Langmuir	-
m	masse d'adsorbant	*g*
qe	capacité d'adsorption à l'équilibre	$mg \bullet g^{-1}$
qm	capacité d'adsorption de saturation	$mg \bullet g^{-1}$
Q_t	quantité adsorbée	*mg/ g*
R	constante des gaz parfaits	$J \bullet mol^{-1} \bullet K$
R^2	coefficients de régression	-
T	température absolue	K
V	volume de la solution	*l*

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

Tableau **page**

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochrome 3

Tableau 1.2 : Différences entre l'adsorption chimique

et l'adsorption physique 10

CHAPTRE 3. RESULTATS & DESCUSSION

Tableau3.1 Constantes de la cinétique del'adsorptiondu

bleu de méthylène sur liège modifi 34

Tableau 3.2 Paramètres de Langmuir et Freundlich de

l'adsorption du bleu de méthylène sur liège modifié 40

Tableau3.3 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

du bleu de méthylène sur la liège 41

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

FIGURE	PAGE
Figure 1.1 Structure chimique du bleu de méthylène	7
Figure 1.2 Étapes décrivant le phénomène d'adsorption	9
Figure 1.3 Schéma de l'adsorption physique	9
Figure 1.4. L'isotherme d'adsorption	12
Figure 1.5. Structure de *l'hémine*	*17*
Figure 1.6. Structure de la peroxydase du raifort (HRP)	17

CHAPITRE 2. MATERIELS & METHODES

Figure 2.1 Solution de Bleu de méthylène	19
Figure 2.2 La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	19
Figure 2.3 Préparation de l'extrait enzymatique de la peroxydase de *Navet blanc*	*21*
Figure 2.4 Modification chimique de liège	22
Figure 2.5 Séparation de l'adsorbat-adsorbant	23

CHAPTRE 3. RESULTATS & DESCUSSION

Figure 3.1 Effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié 24

Figure 3.2 Le point charge zéro (pH_{PZC}) de liège modifié 25

Figure 3.3 Effet de masse de liège modifié sur l'adsorption du bleu de méthylène 26

Figure 3.4 Effet du temps de contact sur le rendement l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié 28

Figure 3. 5 Effet du temps de contact sur la quantité d'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié 29

Figure 3.6 Application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption duBleu de méthylène par liège modifié 30

Figure 3. 7 Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Bleu de méthylène par liège modifié 31

Figure 3.8 Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié 33

Figure 3.9 Application du modèle de intra-particulaire pour l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié 34

Figure 3.10 Application du modèle de Équation de Elovich pour l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié 35

Figure 3.11 Influence de NaCl sur l'adsorption du bleu de méthylène sur liège modifié 36

Figure 3.12 Influence de la température sur le rendement

d'adsorption du bleu de méthylène sur le liège modifié 37

Figure 3.13 Influence de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le liège modifié 37

Figure 3.14 Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié 39

Figure 3.15 Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié 40

Figure 3.16 Van't Hoff Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié 41

Figure 3.17 Réutilisation de liège modifié lors d'adsorption de bleu de méthylène 42

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leur rejet dans les milieux naturels. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux (CHOY et al., 1999; FARIA et al., 2004; GOMEZ et al., 2007; JOHN KENNEDY et al., 2007; KANNAN et al., 2002). L'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est elle aussi une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité (KACHA et al., 2003; YU et al., 1995).

Durant les deux dernières décennies, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels d'arbres fruitiers (ARAMI et al., 2005; FORGACS et al., 2004), de palmiers (HAZOURLI et al., 2007) ou encore la sciure de bois (PEKKUZ et al., 2008), pour les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces bioadsorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire. À ce titre, nous citons les noyaux de dattes (HAZOURLI et al., 2007), la pulpe d'olive traitée (BANAT et al., 2007), le bois (HO et MCKAY, 1998), la fougère d'arbres (HO et al., 2005), le kudzu (ALLEN et al., 2005) et la fibre des palmiers (OFOMAJA, 2007).

Pour que l'utilisation de ces adsorbants devienne plus effective, notre recherche se sont orientée vers l'étude des mécanismes régissant la fixation de bleu de méthylène sur liège modifié chimique par un tension actif(SDS). Il est évident que l'interaction entre les colorants et ces adsorbants dépend du type de groupements réactifs sur la molécule du colorant, ainsi que les fonctions de surface que renferme le solide. L'étude des isothermes d'adsorption, d'une part, et la cinétique, d'autre part, permet de contrôler la conception et le dimensionnement des ouvrages assurant l'épuration des eaux usées colorées par adsorption. Le taux de transfert du colorant à partir de la solution jusqu'à l'adsorbant nécessite de savoir la nature de rétention des molécules du colorant : adsorption sur la surface ou diffusion dans les espaces internes de 'adsorbant (HO et MCKAY, 1998). Liège a été importé a partir la wilaya de Jijel. Il a été broyé et séché avant d'utiliser.

Dans ce travail, Le liège modifié chimique (poudre) par un tension actif a été utilisé dans l'élimination de bleu de méthylène dissous dans l'eau. Un étude d'optimisation des paramètres reflétant l'opération d'adsorption, la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption pour prévoir le mode de fixation ont été entamés au départ. L'autre part, une étude de régénération de l'adsorbant a été effectué par trois méthodes : eau distillé, eau osmosé et l'enzyme partiellement purifié pour différentes activités enzymatiques a été clôturé le travail expérimentale.

Par conséquent, ce contexte a été organisé en trois partie :une étude bibliographique, matériels et méthodes et résultats et discussions, il a été clôturé par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

1.1 Les colorants

La matière colorante est due à l'adsorption du rayonnement lumineux dans le spectre du visible (380 à 750 nm). Le colorant contient des groupes de chromophores dont ses atomes sont parfaitement arrangés et capables d'absorber sélectivement de l'énergie. Les groupes chromophores sont cités dans le tableau 1.1.

Les groupes chromophores sont des groupes insaturés présentant des électrons π et/ou des doublets libres appelés doublets non liants on électrons n qui se situent dans l'oxygène par exemple.la matière colorante ne contient pas que le chromophore mais aussi un autre groupe appelé <<auxochrome>>, celui-ci peut intensifier comme il peut complètement changer la couleur émise par le chromophore, puisque l'auxochrome possède des doublets libres qui peuvent déplacer la longueur d'onde de la bande d'adsorption vers des valeurs plus grandes.

La matière colorante contient le chromophore, l'auxochrome et aussi un noyau aromatique (cycle benzénique, anthracène, ect ...). Lorsque le nombre de ces groupes aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons devient plus importante, et donc, l'énergie des électrons π diminue tandis que leur activité et celle des électrons n augmente, donc ils passeront vers des longueurs d'ondes plus importantes ceci donne des coleurs plus foncées que celles données par le chromophore et l'auxochrome (Zhenwang et al .2000).

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochrome **(Rerrain et al .1991).**

Groupes chromophores	**Groupes auxochromes**
Azo (-N=N-)	Amine primaire ($-NH_2$)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiere ($-NR_2$)
Vinyl (-NH=NH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro($-NO_2$)	Alkoxy(-OR)
Thiocarbonyle(>C=S)	Donneur d'electrons (-Cl)

1.1.1 Toxicité des colorants

1.1.1.1 Toxicité par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques…) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes…). Dans ces conditions la dose létale (DL_{50}) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50 % d'espèces animales testés en expérimentation (Kebiche .1996).

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A, (Kebiche .1996; Walsh et al .1980).
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l, Meink et al .1977; Kebiche et al .1996).
- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1 mg/l et 20 mg/l respectivement. *(Meink et al .1977, Kebiche et al .1996).*
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement. (Meink et al .1977, Kebiche .1996).
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l (Meink et al .1977).
- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que

le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan. (Balakina et al .1987). (Kebiche .1996).

Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

1.1.1.2 Toxicité par les colorants alimentaires

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ses produits répondait à des considérations socio-psychologiques (L'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégré plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ce qui a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait *(Lederer .1986).*

Lock (1959) a montré l'existence de réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard. Juhlin (1972) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine. Gatelain (1977) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant.

L'erythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de toutes sortes. *Clement* a montré que ce composé a provoqué des cas importants d'allergie chez les personnes sensibles et chez celles qui en font un large produit de consommation (les enfants par exemple).

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.

- Augmentation du poids des reins et du foie.
- Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain :
- Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.
- Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).
- Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérigènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux. Nous citons quelques exemples :
- les colorants azoïques, le rouge écarlate, le soudan III, l'orange SS (orange gras TX), l'amaranthe, le jaune AB, le jaune OB, le rouge ponceau, le soudan I, le rouge citrus etc.…
- les dérivées du triphénylméthane tel que la verte lumière SF, le vert solide, le vert guinée, le bleu patenté (V), le violet cristallisé etc. …
- les dérivées du diphénylamine comme l'auramine.
- Les dérivées de la phtaléine comme l'éosine, la fluorescéine, la rhodamine B etc. … Il convient de mentionner que les techniques d'innocuité pratiquées sur les animaux ne permettent pas de détecter les prédispositions de certains colorants à provoquer des réactions allergiques ou d'autres effets toxiques, indépendamment des effets cancérigènes.

1.1.2 Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène**,** on chlorhydrate de tétraméthylthionine, et un composé organique dont la formule chimique est bis-(dimethylamino)-3,7 phenazathionium chlorure . ce colorant fait partie du groupe des quinones-imides, famille des xanthines

Mabrour et al .2004 qui sont des colorants sulfurés dans lesquels deux noyaux benzénique sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de quatre atomes de carbone comme le montre la figure 1.1.

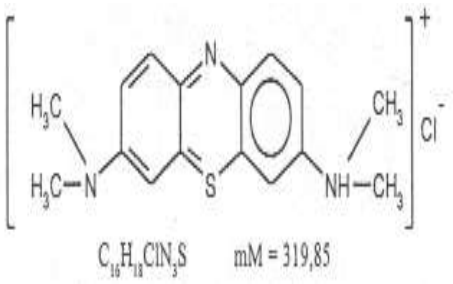


Figure 1.1 . Structure chimique du bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène présente des propriétés physico-chimiques qui lui permettent d'être un colorant à usage très fréquent .Sa formule brute est $C_{16}H_{12}ClN_3S$ avec une masse molaire de l'ordre de 316,852 $g.mol^{-1}$ une température de furion avoisinant les 180°C et c'est un colorant cationique à caractère basique, aussi le bleu de méthylène à une solubilité instantanée dans l'eau à température instantanée dans l'eau à température ambiante. L'usage très fréquent de ce colorant s'effectue dans différents domaines :

- comme indicateur coloré dans des réactions oxydoréduction, car sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore
- il est employé comme colorant histologique le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu
- en médecine il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure. Il est aussi utilisé lors de la chimiothérapie anticancéreuse comme antidote (Lakomte .1989).
- le bleu de méthylène est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine (Lakomte .1989).
- Il peut servir d'antiseptique et aussi en traitement d'appoint des plaies
    - superficielles (Lakomte .1989).

En revanche, le bleu de méthylène présente certaines contraintes, pouvant nuire à l'environnement, à savoir que :

- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les crustacés (Meink et al .1977) ci partir de la concentration de 0,1 mg/l et 2 mg/l .
- Les colorants cationiques (ou basique) soit généralement très toxiques et résistent à toute oxydation.

- Ces mêmes colorants peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain, en l'occurrence, le bleu de méthylène peut entrainer des cas d'anémie après une adsorption prolongée.

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne, vue le nombre importante des études effectuées sur son adsorption sur les matières adsorbants *(Meink et al .1977; Bhattachary et al .1982)* et pour déterminer la surface specifique *(Panaday et al .1988*).

1.2 l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant *(Boucif .2008)*. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) *(Ming Sun Meunier .2003)*.

1.2.1 Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption
peut être décomposée en quatre étapes (figure 1.2):

- **Étape 1.** Transfert de la particule →Très rapide.
- **Etape 2.**Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide →Rapide.
- **Etape 3.** Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration →Lente.
- **Etape 4.** Adsorption dans un micropore →Très rapide.

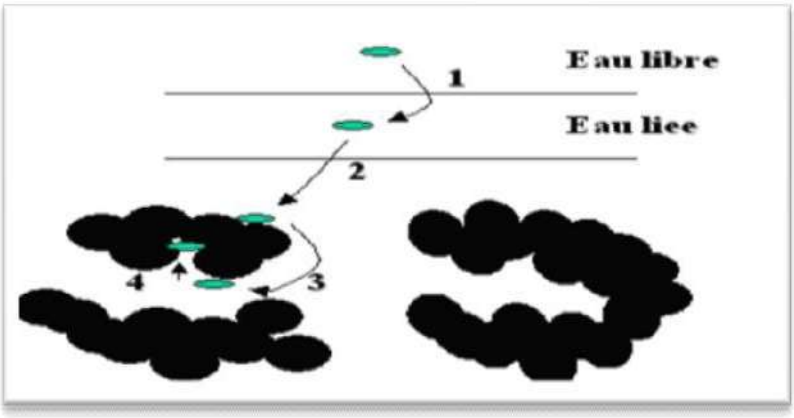


Figure 1.2. Étapes décrivant le phénomène d'adsorption, (*http://www.lenntech.fr/adsorption.htm*)

1.2.2 Caractéristiques de l'adsorption

1.2.2.1 Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui Fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure 1.3). Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase Fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité, (*Koller .2005)*.

Figure 1.3 Schéma de l'adsorption physique (Koller .2005)

1.2.2.2 Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de Réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption Physique.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats (*Koller .2005*).

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

Tableau 1.2. Différences entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique (*Slasli .2002*)

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mol
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

1.2.3 Les isothermes de l'adsorption

1.2.3.1. Capacité d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (qe) et la concentration sous laquelle elle a lieu (Ce).Il s'agit de relations non cinétiques qt= f (Ce), que l'on nomme isothermes. En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté Co et la concentration finale du soluté C. la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre qe est donnée par l'équation suivante (*Marsteau .2005.*)

$$Q_t = (C_o - C_e)\, V/m \qquad (I.1)$$

Avec :

Q_t *:* quantité adsorbée *(mg/ g) ;*

V : volume de la solution *(l) ;*

m : masse d'adsorbant *(g) ;*

C_o *:* concentration initiale de l'adsorbat *(mg/ l) et*

C_e *:* concentration à l'équilibre de l'adsorbat *(mg/ l)*

1.2.3.2. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les Phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les Courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la Quantité Adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante (*Bounour .2009)* :

- **Les isothermes de types I.** Sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli .Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant.

- **Les isothermes de types II** Correspondent en général a l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de types III** Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly moléculaires dés le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.
- **Les isothermes de types IV** Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de types IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.
- **Les isothermes de types V** Reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de méso pores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Figure 1.4 L'isotherme d'adsorption, *Bounour .2009*.

1.2.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour

décrire ces isothermes. Les deux isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich ces modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches **(Ming Sun et al .2003).** Cette paragraphe sera détaillé dans le chapitre 3.

1.2.5 facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux Facteurs dont les principaux sont décrits ci-après (*Ming Sun et al .2003*) :

1.2.5.1 La surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m /g), la quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible.

1.2.5.2 La nature d'adsorbant

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre.

1.2.5.3 Le pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

1.2.5.4 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le pluspolaire.

1.2.5.5 La température

La quantité adsorbée a l'équilibre augmente quant la température diminue, de la plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

1.2.5.6 Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux**.**

1.2.5.7 Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant (*Moreau 2003*)

1.2.6 Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- La décoloration des jus sucrés;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels *(Chittoor .2008)*.

1.3 liège

Le liège est un produit naturel provenant de l'écorce du chêne liège, c'est une masse homogène de cellules mortes liées par une substance grasse le rendant imperméable à l'eau et aux gaz, d'où son utilisation par les fabricants de boissons.

Cette caractéristique donne au liège des propriétés très utiles pour l'industrie : un faible poids, une grande élasticité et une grande résistance mécanique. Autrement dit, c'est un assemblage de cellules remplies d'air (42 millions par cm3) à quintuple parois, dont deux sont parfaitement étanches, ce qui explique qu'en dehors de sa légèreté et son élasticité, il bénéficie d'une caractéristique isolante contre la chaleur (empêche la propagation du feu), le froid, le son et les vibrations. C'est aussi un produit abrasif qui sert à polir le cristal *(Yessad .2000)*

Le liège est un tissu mort, spongieux, élastique et compressible qui résiste parfaitement aux incendies et préserve ainsi les couches corticales inférieures

(Bouhraoua .2003). Il est composé de couches de cellules mortes et creuses qui se forment de manière centrifuge à partir de l'assise subéro – phellodermique (la mère).

On distingue dans le liège deux éléments : le suber et les lenticelles *(Bouhraoua .2003)*. Lorsque le liège n'a jamais été récolté, on parle de liège mâle (site web 2), liège vierge ou liège naturel. Il est dur, d'une élasticité médiocre, profondément crevassé et de couleur grisâtre *(Bouhraoua .2003)*. Il est impropre à la transformation bouchonnière. L'action de récolter le liège mâle est appelée le démasclage. Le liège se régénère continuellement, la repousse après la récolte (levée) est appelée liège de reproduction ou liège femelle (il est beaucoup plus homogène et donc propice à la fabrication de bouchons) (site web 2).

Le principal intérêt du liège est de protéger l'arbre du feu, fréquent en région méditerranéenne.

1.3.1 Constitution du liège

Le liège est constitué de : La subérine pour 45% : Principale composante des parois des cellules du liège et lui permettant son élasticité.

- La lignine pour 27% : Elle permet la liaison entre les divers composants.
- Les polysaccharides, cellulose pour 12% : Composants des parois des cellules, contribuent à la définition de sa texture.
- Les tannins pour 6% : Ils déterminent la couleur.
- Les céroïdes pour 5% : Composés hydrophobes assurant l'imperméabilité. Les autres constituants pour 5% : Minéraux, eaux, glycérine …. *(Amboise .2007)*.

Une étude menée par Gil et al (Karade et al .2002), en utilisant des techniques de RMN, il a été vérifié que la subérine est responsable de l'imperméabilité à l'eau de liège.

1.4. Les enzymes

Les enzymes, peuvent être définies comme étant des biomolécules de nature protéique jouant le rôle de biocatalyseurs impliquées dans des réactions métaboliques spécifiques dans les organismes vivants ou ex-situ

dans des milieux et des conditions favorables après les avoir extraites de ces organismes.

Sans la catalyse enzymatique aucune forme de vie n'aurait pu exister. Par ailleurs, sans l'introduction des procédés enzymatiques dans la catalyse industrielle, l'innovation de plusieurs produits nécessaires à notre vie quotidienne, n'aurait jamais vu le jour (*Cornish-Bowden et al .1978).*

Les enzymes constituent la classe de protéines, à la fois la plus vaste et la plus spécialisée, qui en reconnaissant spécifiquement certaines molécules, accélèrent les réactions de transformation de ces molécules suffisamment pour que leur vitesse devienne compatible avec le fonctionnement de l'organisme (*Augère 2001; Audigié Zonzain 1995*).

1.4.1 la peroxydase

Avant même que la notion d'enzyme eût été formulée, tel M. Jourdain faisant de la prose sans le savoir, Planche constatait en 1810 que des extraits de racine de diverses plantes avaient la propriété d'oxyder et donc de recolorer la teinture de gaïac (incolore à l'état réduit) en présence d'eau oxygénée *(Passardi et al .2007).*

1.4.1.1 Constitution

La peroxydase est une enzyme oxydoréductase qui a notamment pour fonction de décomposer les peroxydes d'hydrogènes, ce qui lui vaut son nom. Les deuxièmes substrats sont les électrons des composés phénoliques comme les phénols, les colorants et les anilines. Cette fonction des peroxydases a été découverte pour la première fois en 1855 dans l'oxydation du gaïacol par les peroxydases en présence du H_2O_2 *(Tognolli et al .2002).*

La peroxydase est une protéine héminique c'est-à-dire qu'elle contient une partie non protéique plane l'hème (Fig.1.5), caractérisée par la présence d'un Fe III au centre d'une porphyrine et qui est en mesure de catalyser une série de réactions oxydatives (*Peter et al 2000).*

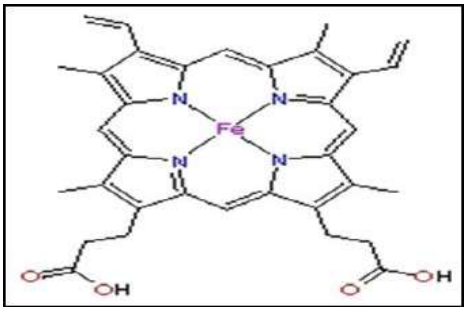


Fig. 1.5. Structure de *l'hémine www.neptune.labunix.uqam.ca.html*

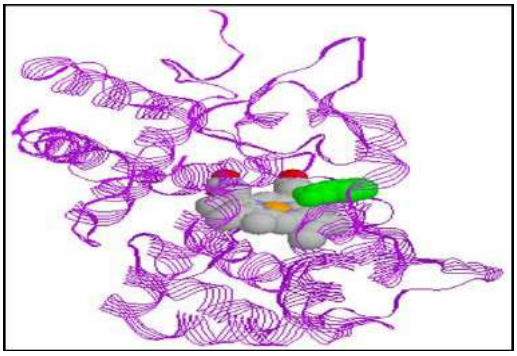


Fig. 1.6. Structure de la peroxydase du raifort (HRP), *www.perso. Orange .fr/jean- jacques. auclair/ exaosite/ peroxydase.htm*)

Aujourd'hui, la Peroxydase de raifort (HRP) est l'enzyme la plus couramment utilisée en raison de ses applications ayant la structure montrée dans la figure (Fig.1.6), c'est une molécule de grande taille, son poids moléculaire est de 40 kDa *(Tognolli et al .2002).*

CHAPITRE 2

MATERIELS & METHODES

CHAPITRE 2. MATERIELS & METHODES

Ce chapitre rassemble les méthodologies analytiques et la méthode qui permettre d'éliminer ce polluant avec un biosorbant ,le liège, régénéré par un enzyme. Tous les matériels nécessaire et leurs applications sont d'écrit par la suite.

2.1 Matériels

Les matériels et les réactifs utilisés dans ce travail sont résumé dans les paragraphes suivantes. pH mètre: DENVER instruments; Balance analytique: Sertorius LP620P (Précision 0.01g) ; Agitateur VWR; Etuve type UNB 400 (Germany) ; Spectrophotomètre UV- visible de type SHIMADZU (UV mini 1240) l'analyse a été faite dans des cuves en en plastique de langueur 1cm ; Spectrophotomètre infrarouge.

2.2 Réactifs

Le bleu de méthylène (fabriqué par Fluka analytical) ;NaOH(chem-lab);Sodium chloride; HCL.La poudre de liège utilisé a été fourni par la société algérienne "EPE / SPA de Jijel Etancheite's." diamètre < 0.3 mm.

2.3 Méthodes

2.3.1 Méthodes préparation des solutions

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption, on a préparé des solutions mères en colorants d'un volume de 250 mL à une concentration initiale de 480 mg/L. Les solutions fils sont préparés par la loi de dilution. La courbe d'étalonnage a été effectué par spectroscopie UV-vis avec une longueur d'onde de 664 nm qu'elle a été déterminé par balayage(voir la figure).



Figure 2.1 Solution de Bleu de méthylène.

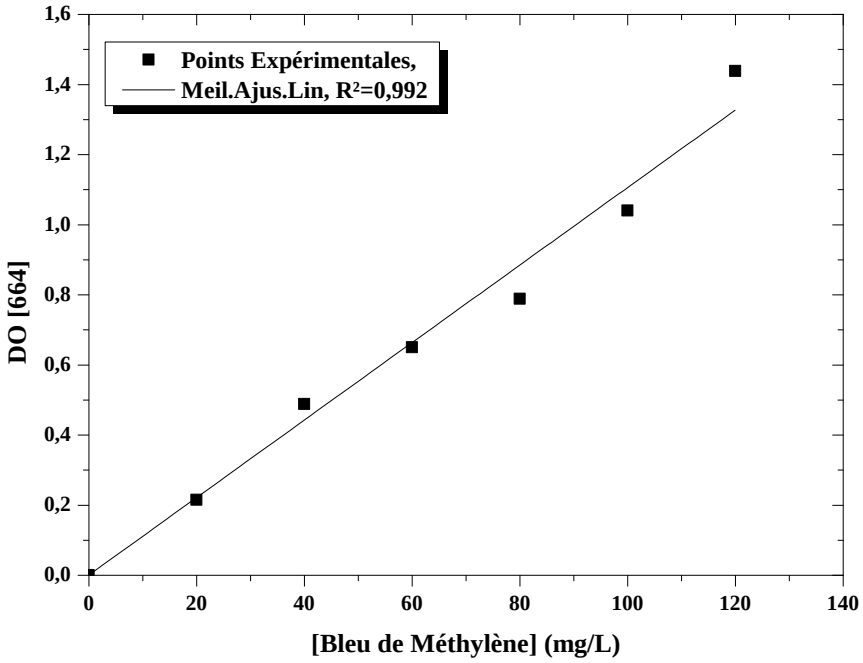


Figure2.2 La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

2.3.2 Analyse spectroscopique par UV-Visible

Le suivi d'élimination de bleu de méthylène dissous dans l'eau a été analysé par UV-visible avec un langueur d'onde d'absorption maximale de 664 nm qui a été déterminé expérimentalement.

2.3.4 Méthode d'extraction et purification de peroxydase de navet blanc

La procédure d'extraction et de la purification de la peroxydase de navet blanc est comme suit :

- Mettre 500 g de navet dans un mixer après l'avoir éplucher avec 1000 mL de l'eau distillée. Filtrer avec la gaze, on obtient un extrait brut extrêmement efficace qui peut être dilué avant utilisation.
- Placer un erlenmeyer contenant 500 mL de l'extrait brut et un bécher contenant 500 ml de l'acétone au congélateur. Préparer de la glace pilée dans un cristallisoir
- Après 15min au congélateur, faire sortir l'extrait brut et le disposer sous l'agitation dans la glace pilée puis verser de l'acétone sortie du congélateur dans l'extrait brut, goutte à goutte.
- Laisser le mélange (l'extrait brut-l'acétone) dans le frigo (4C°) pendant 2 heures ; il se forme un précipité pour le récupérer, centrifuger à 3000 rpm pendant 15min.
- Dissoudre le culot dans 25mL de tampon phosphate (pH 7), la solution obtenue est de la peroxydase partiellement purifiée (EEPP).
- Répartir la solution en aliquotes dans des tubes à hémolyse et les placer au congélateur (4C°).

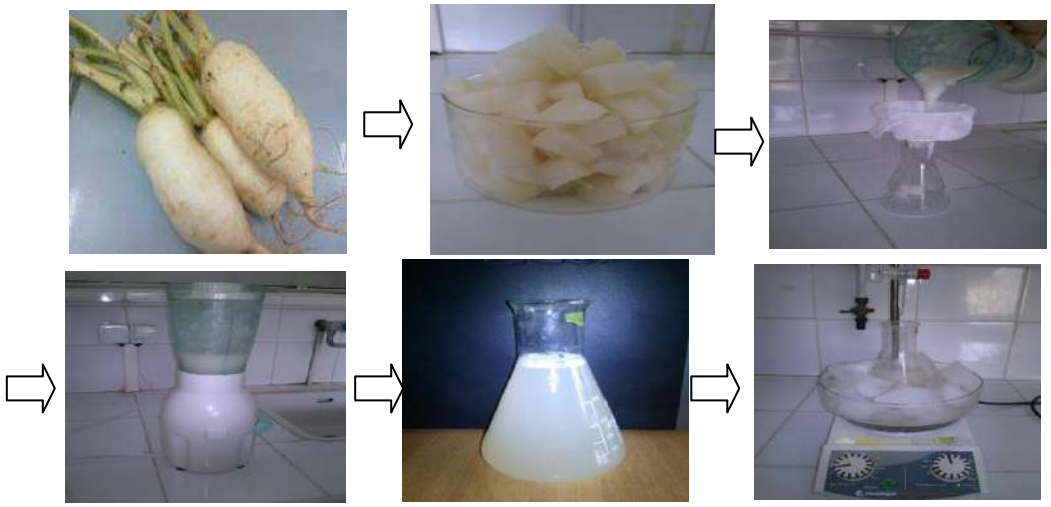




Figure 2.3 Préparation de l'extrait enzymatique de la peroxydase de *Navet blanc.*

2.3.5 Teste de l'activité enzymatique

Le protocole de mesure est réalisé comme suit :

- Prélever 0.5ml de la solution d' H_2O_2 à 0.0017 M (10%) et mettre dans 25 ml de la solution tampon phosphaté à pH=7.(solution 1)
- Mélangez 25 mL de 4-Aminoantypirine(0.0025 M) avec 20 mL de phénol(0.17M).(solution 2)
- Prendre 1.5 mL de la solution1 avec 1.4ml de la solution 2, et mettez dans la cuve.
- La longueur d'onde du spectrophotometre UV-vis est ajustée à 510 nm.
- Le zero d'absorbance est obtenu a l'aide du blanc qui est le mélange réactionnel sans enzyme.
- La réaction se déclenche avec l'ajout de 0.1ml d'enzyme. La variation de l'absorbance est enregistrée en fonction du temps jusqu'a l'obtention d'une valeur constante.
- Pour calculer l'activité enzymatique AE, la relation suivante a été utilisée :

$$AE(U/ml) = \frac{\Delta DO}{\Delta t} \times \frac{V_r}{V_e} \times \frac{1000}{7425} \qquad (2.1)$$

2.3.6 Modification chimique de liège

Tout d'abord, prendre 20 g de support dans 100 ml du tensioactif SDS (2,9 g/l =0,01 mol/l) ensuit chauffer ce mélange à 50 °C sous l'agitation pendant 4h et après cette filtration, on lave le support plusieurs fois (10 fois) par l'eau

ultra pure puis on le séche à 60° C pendant 24h. à la fin de cette opération on range le support dans le
dessiccateur.



Figure 2.4 Modification chimique de liège.

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

Le point de charge zéro a été utilisé pour déterminer le point ou la densité de la charge électrique est nul. La méthode de ***(Balistrieri and Murray 1981)*** a été utilisée pour déterminer le point de charge zéro de l'adsorbant. Une masse de 0,15 g de l'adsorbant a été introduit dans une solution aqueuse de NaCl (50 ml à 0,01 N) et le pH a été ajusté à des valeurs initiales successives entre 2 et 10. Les suspensions ont été agitées durant 48 heures et le pH finale a été mesuré. Le point d'intersection de la courbe $(pH_i - pH_f) = f(pH_i)$ est le point de charge zéro de la surface de l'adsorbant ***(weber 1963).***

2.3.8 Régénération enzymatique de l'adsorbant

Des expériences de l'adsorption et de désorption ont été menées en utilisant trois type de régénération : par l'eau distillé, eau osmosé et l'enzyme partiellement purifié. Le dernier type de régénération a été effectué avec trois activité enzymatique 3, 5 et 7 unités mL^{-1}. Tous expériences ont été réalisé dans les conditions optimales(voir la figure).



Figure 2.5 Séparation de l'adsorbat-adsorbant.

CHAPITRE 3

RESULTATS & DESCUSSION

CHAPTRE 3. RESULTATS & DISCUSSION

3.1 Effet du pH sur l'élimination du colorant

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH2 à pH8. Les quantités de colorant retenues par l'adsorbant à partir de différentes solutions ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution (Figure 3.1). Les taux de rétention sont appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 4 et 7, avec un pic de rétention vers pH6, puis une légère diminution d'efficacité est observée avec l'augmentation du pH jusqu'à pH9; le taux diminue de ~90 à ~71 % entre ces deux valeurs. Au-delà de pH7, une diminution de l'efficacité a été observée. Le même phénomène est observé pour les valeurs inférieures à pH4.

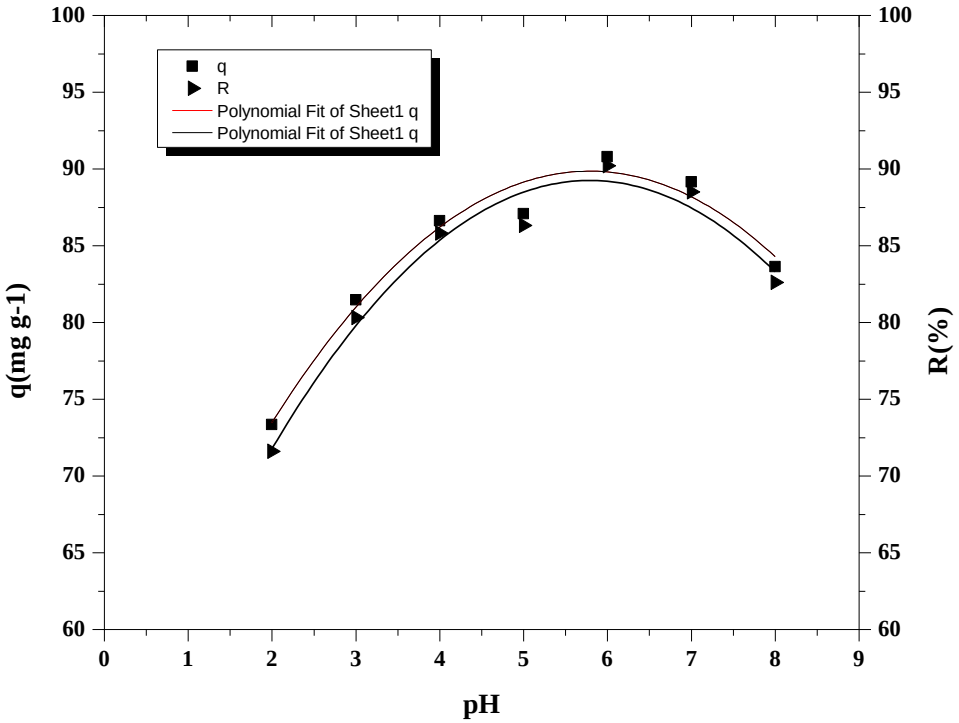


Figure 3.1 Effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié. Masse d'adsorbant (M)= 0,02 g; Volume de solution (V)= 20 mL; Concentration[BM] = 100 mg•L^{-1} ;Temps(T)= 120 min; Vitesse d'agitation(V) = 250 tr/min; Température (T)= 298 °K.

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{PZC} . Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Le pH_{PZC} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les biomasses. Ainsi, pour déterminer le pH_{PZC}, des essais de pH ont été réalisés par une méthode simple et rapide (voir chapitre 2, CRINI et BADOT, 2007).

Le pH_{PZC} est le point où la courbe ΔpH_{final} vs. $pH_{initial}$ intercepte la ligne ΔpH_{final} =0 avec la courbe. La figure 4 montre que le pH_{PZC} de liège modifié chimiquement est égal à 4,8. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pHs sont supérieurs au pH_{PZC}. Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations). La bleu de méthylène contient des groupements polaires tels que les hydroxyles et les carboxyles. Aussi, la charge électrique du bioadsorbant dépend du pH du milieu, du fait de l'ionisation de ces groupements fonctionnels de surface. OFOMAJA (2007) a remarqué que la rétention du bleu méthylène sur un bioadsorbant augmente avec l'augmentation de la charge négative de la surface.

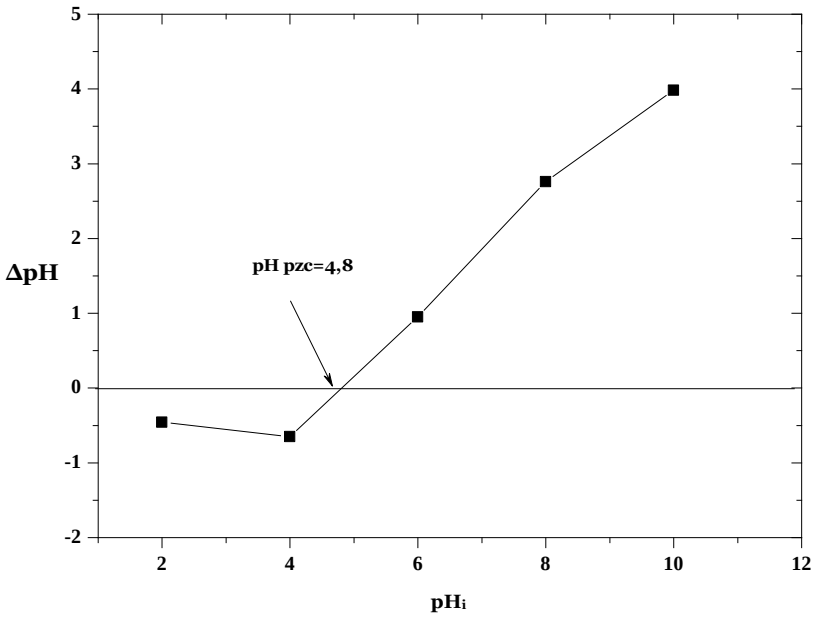


Figure 3.2 Le point charge zéro (pH_{PZC}) de liège modifié.

3.2 Effet de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 0.01–0.07 g. La courbe de la figure 2 montre qu'une masse de 0,04 g de liège modifié est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de 98 %. Les quantités de colorant fixées doivent être en accord avec les doses d'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption.

Au-delà d'une certaine masse, le taux de rétention diminue légèrement indiquant probablement la présence d'un autre type d'interaction entre colorant et liège modifié. Il s'agirait peut-être d'une compétition entre les fibres retenant des fractions de colorant et les fibres libres de l'adsorbant qui attirent celui-ci, le faisant revenir en solution. Il est donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant ≤ 0,04 g et d'éviter un surdosage inefficace. Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de 0,04 g.

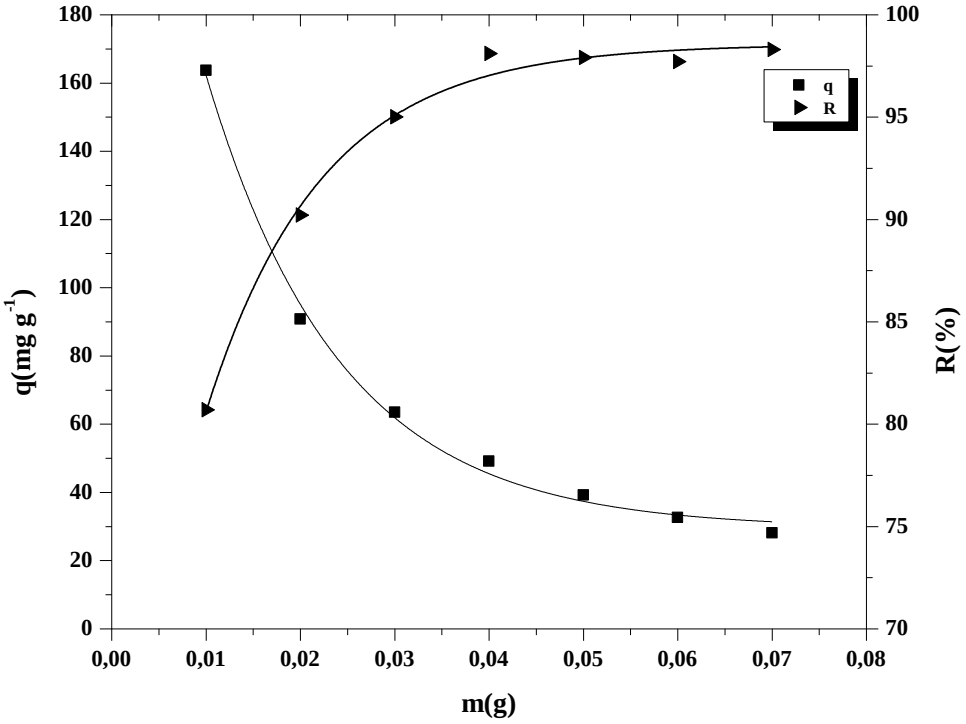


Figure 3.3 Effet de masse de liège modifié sur l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse. Volume de solution(V) = 20 mL; Concentration[BM] = 100 mg•L^{-1};Temps(T) = 120 min; Vitesse d'agitation(V) = 250 tr/min; pH = 7; Température(T) = 298 °K.

3.3 Cinétique de l'adsorption

Il a été rapporté dans la bibliographie que la chimisorption est un processus fréquent dans l'adsorption des colorants sur les biosorbants (HO et MCKAY, 1998; HO et al., 2005; OFOMAJA, 2007). La réaction se passe entre les groupements fonctionnels de la surface du bioadsorbant et les ions du colorant basique portant une charge positive (cations) en solution aqueuse, à travers la complexation ou l'échange cationique avec les charges négatives de la surface de l'adsorbant. La réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux de transfert de masse. Cette hypothèse n'empêche pas d'envisager d'autres processus régissant l'interaction entre les molécules du colorant et l'adsorbant, qui pourraient se dérouler simultanément en faisant intervenir le transport du colorant à partir du volume de la solution vers la surface du solide, la diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intraparticulaire (HO et MCKAY, 1998).

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les ordres concernant l'adsorption sur les biomasses les plus cités dans la littérature sont :

1) Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren (SRIVASTAVA et al., 2006) :

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

Après intégration entre t = 0 et t, d'une part, et q_t = 0, l'équation devient :

$$log(q_e - q_t) = log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$$

Le tracé de log(q_e-q_t) vs. t donne la droite avec la pente égale à −k 12 303 , et l'ordonnée à l'origine égale à log(qe).2) Le pseudo-second ordre exprimé par l'équation (HO et MCKAY, 1999) :

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

Après intégration entre t = 0 et t, d'une part, et q_t = 0 et q_t, on obtient la forme linéaire :

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

Les constantes peuvent être déterminées en traçant la droite t/q tvs. t.
Avec q_t et q_e : les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre.
k_1, k_2 : constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

La figure 4 montre l'effet de la concentration initiale en colorant sur le taux de rétention à différents temps de contact.
Pour les trois concentrations utilisées, le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 90 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles désorbées. La rétention globale est comparable pour les trois concentrations avec un rendement qui diminue lorsque la concentration augmente, avec des ordres de grandeurs de 96, 85,4 et 75 % respectivement pour les concentrations 100, 200 et 300 mg•L $^{-1}$. La capacité d'adsorption augmente, elle aussi, avec l'augmentation de la concentration de la solution pour atteindre les valeurs d'environ 48, 85 et 112 mg•g^{-1} pour des concentrations respectives de 100, 200 et 300 mg•L $^{-1}$.

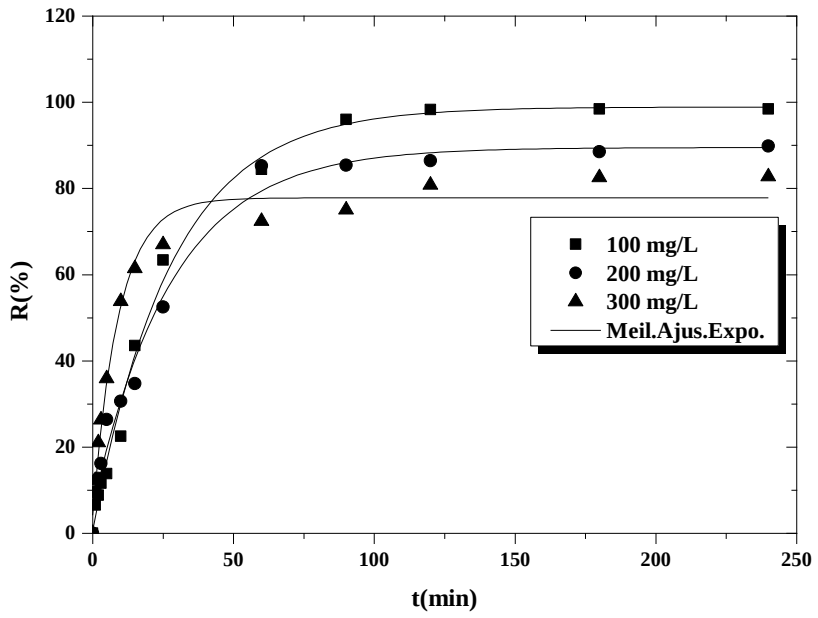


Figure 3.4 Effet du temps de contact sur le rendement l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse par liège modifié. Masse d'adsorbant(M) = 0,04 g; Volume de

Solution(V) = 20 mL; Vitesse d'agitation = 250 tr/min; pH= 7;
Température= 298 °K; Temps = 240 min.

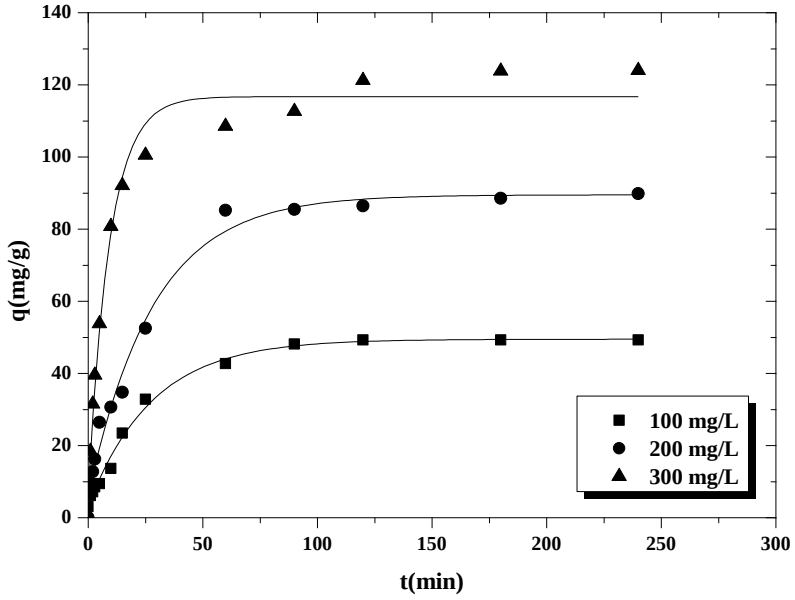


Figure 3.5 Effet du temps de contact sur la quantité d'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse par liège modifié. Masse d'adsorbant = 0,04 g; Volume de solution = 20 mL; Vitesse d'agitation = 250 tr/min; pH= 7; Température = 298 °K; Temps = 240 min.

3.3.1 Cinétique de pseudo-premier ordre

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(q_e-q_t)$ vs. t. Les valeurs des quantités adsorbées q_e, les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 pour les trois concentrations utilisées sont données sur le tableau 3.1. Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,904, 0,908 et 0,944. Le calcul de q_e pour les trois concentrations montre que les quantités de colorant adsorbées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du bleu de méthylène n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

$$ln(q_e - q_t) = ln(q_e) - \frac{k_1}{2{,}303}t$$

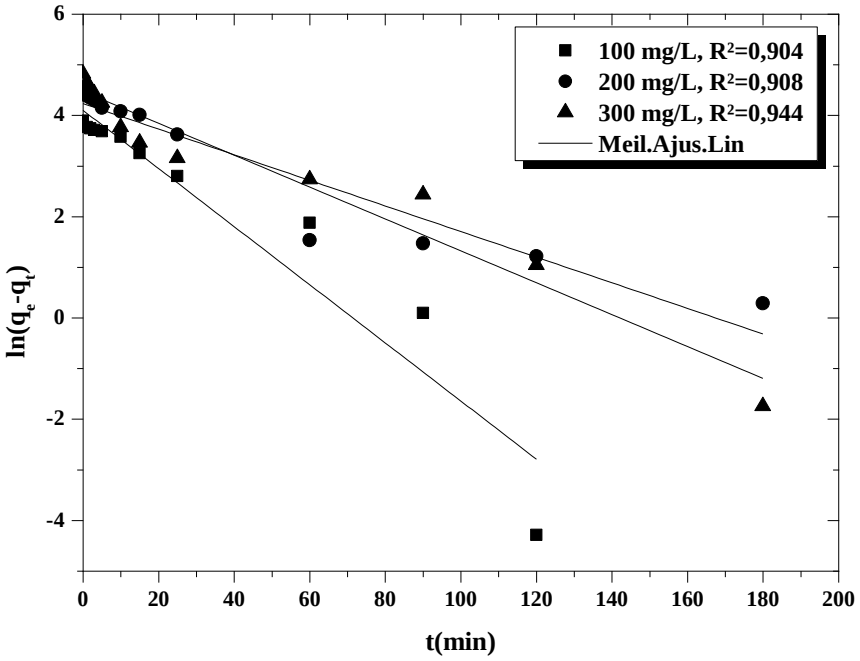


Figure 3.6 Application du modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption du Bleu de méthylène par liège modifié.

3.3.2 Cinétique de pseudo-second ordre

La figure 6 montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du bleu de méthylène. Les valeurs des quantités adsorbées qe, les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression R^2 pour les trois concentrations utilisées sont données sur le tableau 3.1. Au vu de ces résultats, il apparait que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante k_2 diminue. Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,98 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre q_e sont de l'ordre de 16, 24 et 31 mg•g^{-1} respectivement pour les concentrations 20, 30 et 40 mg•L $^{-1}$ et sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement de l'ordre de 15, 22 et 28 mg•g $^{-1}$. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Les tracés des droites t/q tvs. t(equation), pour les trois concentrations initiales en colorant, permet de déterminer, par extrapolation, les constantes du pseudo-second ordre, à différents temps de contact :

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

Ainsi, la quantité adsorbée à l'équilibre ne dépendra que de la concentration initiale en colorant et le temps appliqué,

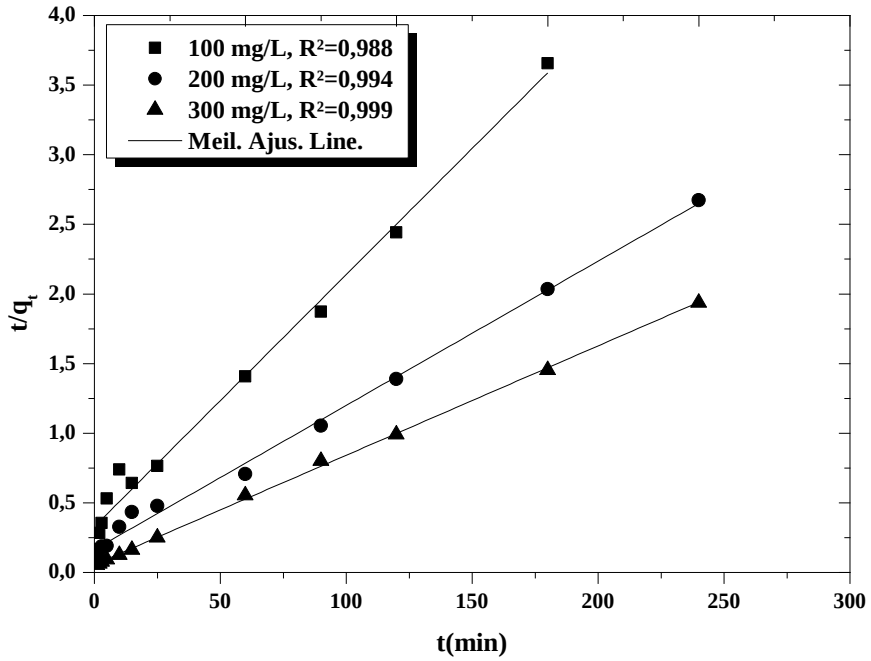


Figure 3.7 Application du modèle de pseudo- second ordre pour l'adsorption du Bleu de méthylène par liège modifié.

Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du bleu de Méthylène.

3.3.3 Processus de diffusion

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (le colorant dans notre cas) sur une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe). La troisièmes concerne la diffusion intraparticulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs du colorant. Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de

diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption.

3.3.3.1 Processus de diffusion externe

La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe, est souvent donnée par l'expression :

$$-\frac{dC_t}{dt} = k\left(\frac{a}{V}\right) \bullet (C_t - C_e)$$

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en solution;

a : aire de l'interface solide/liquide;

V : volume de solution.

La forme intégrée est :

$$ln\left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_t - C_e}\right] = k\left(\frac{a}{V}\right) \bullet t = k' \bullet t$$

Le tracé de $ln\left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_t - C_e}\right]$ en fonction du temps de réaction t devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction.

La figure 7 présente les tracés de ce modèle pour les trois concentrations utilisées en colorant (100, 200 et 300 mg•L^{-1}). Les valeurs de la constante de diffusion externe k', ainsi que celles de R^2 , ne reflètent pas une bonne corrélation (Tableau 3). À partir de la figure 7, il est facile de constater que la diffusion externe du colorant entre les particules de l'adsorbant ne représente pas une étape déterminante dans le processus d'adsorption; les points expérimentaux ne s'ajustent pas sur l'équation de ce modèle (les valeurs de R^2 ne sont pas très élevées), en plus les droites ne passent pas par l'origine. La réaction de surface de pseudo-second ordre, plus rapide, devrait l'emporter sur la diffusion externe aux alentours des particules de l'adsorbant.

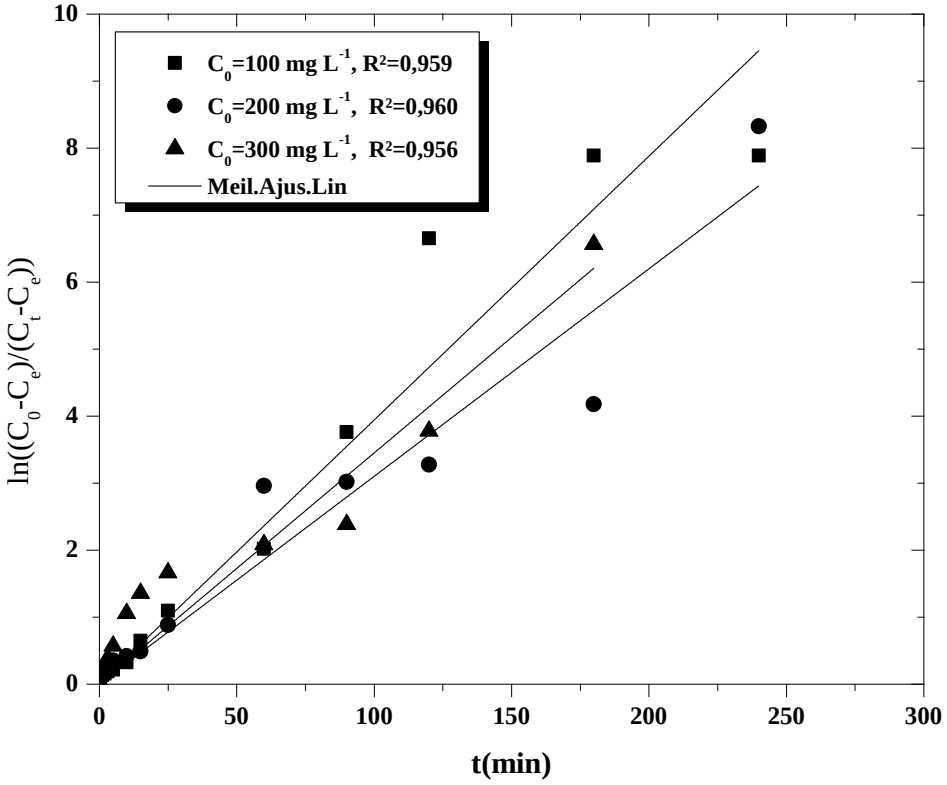


Figure 3.8 Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié.

3.3.3.2 Processus de diffusion intra-particulaire

Conformément aux travaux de SRIVASTAVA et al. (2006), l'expression cinétique de diffusion intraparticulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$q_t = k_{id} \bullet t^{1/2} + C$$

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire; C : constante.

La figure 8 présente les tracés de ce modèle pour les trois concentrations utilisées en colorant (100, 200 et 300 mg•L $^{-1}$). Les valeurs de la constante de diffusion externe kid, ainsi que celles de R^2 sont données sur le tableau 4. À partir de cette figure, il est aisé de voir que la diffusion intraparticulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption du bleu de méthylène sur la liège modifié, en particulier après les 90 premières minutes. Ce temps de latence peut être expliqué par le déplacement des molécules de colorant dans les canaux des fibres de liège de l'adsorbant, avant d'arriver à la surface où elles seront arrangées en couches le long des

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

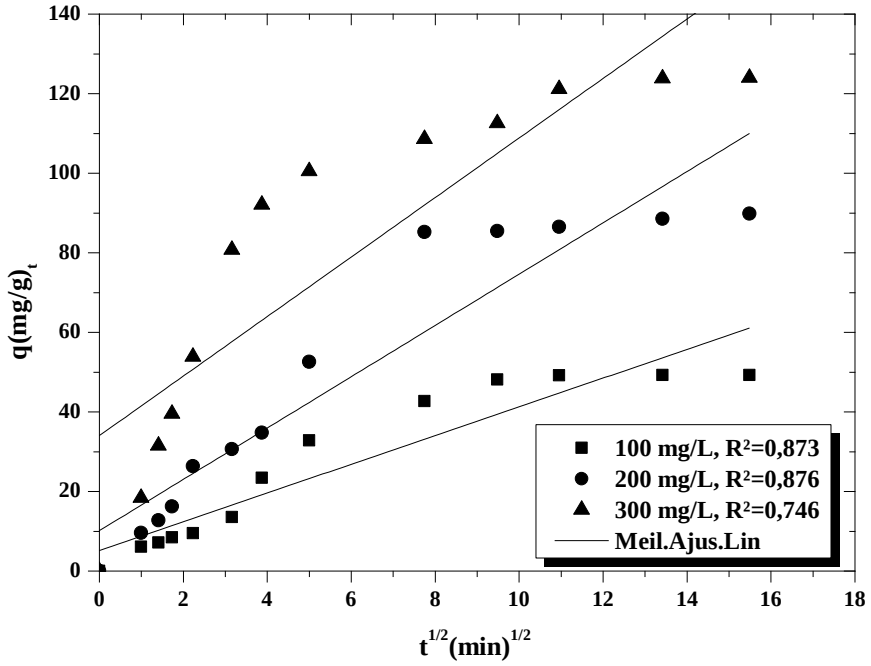


Figure 3.9 Application du modèle de intra-particulaire pour l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié.

Tableau3.1 Constantes de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur liège modifié.

	Pseudo-premier ordre			**Pseudo-second ordre**			**Diffusion intra particule**		
Co (mg L^{-1})	k1 (min^{-1})	Qe (mg g^{-1})	R^2	k2 (L mg^{-1} min^{-1})	qe (mg g^{-1})	R^2	k_{id} (m L^{-1} $min^{-0,5}$)	C	R^2
100	0,13222	60,29	0.904	0,00033	55,22	0.988	3,61014	5,125	0.873
200	0,05824	68,98	0.908	0,00011	96,53	0.994	6,44761	10,093	0.876
300	0,07245	87,35	0.944	0,00006	127,23	0.999	7,48187	33,974	0.746

3.4 Modèle de Elovich

Équation de Elovich est également utilisé avec succès pour décrire la cinétique de seconde d'ordre en supposant que les surfaces solides réels sont énergétiquement hétérogènes, mais l'équation ne propose aucun mécanisme précis pour adsorbat-adsorbant [21]. Il a largement été admis que le processus

d'adsorption chimique peut être décrit par l'équation semi-empirique [26]. La forme linéaire de l'équation [21] est donnée par:

$$q_t = \frac{\ln a_e b_e}{b_e} + \frac{1}{b_e} \ln t$$

où a_e est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g min), et le paramètre b_e est en relation avec l'étendue de la couverture de la surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption (mg/g).

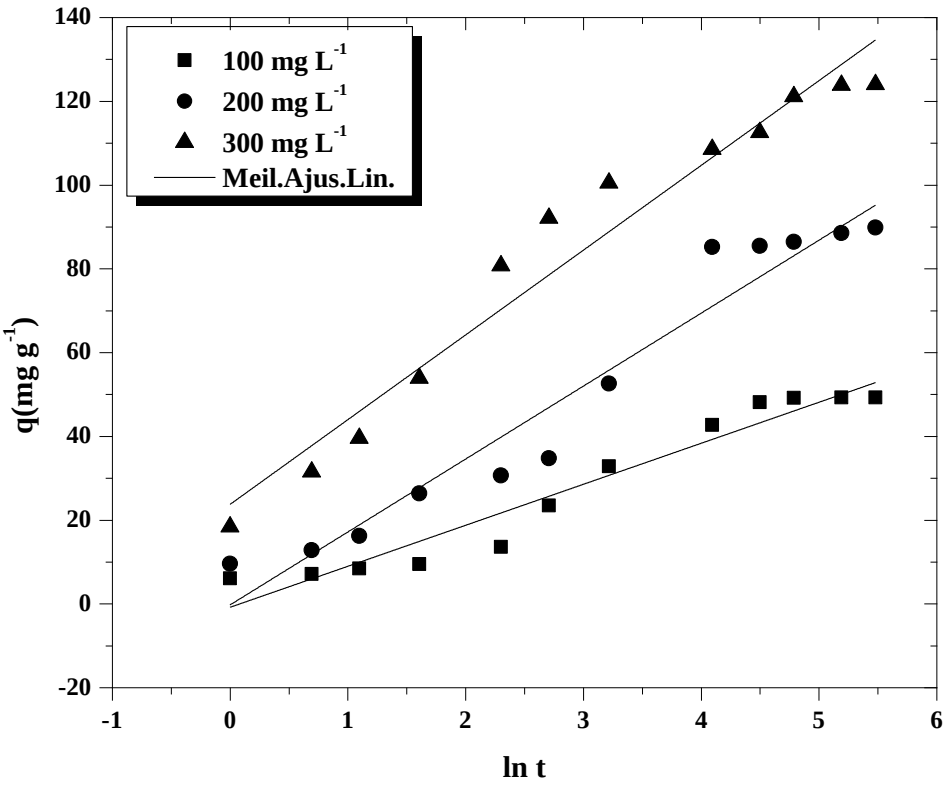


Figure 3.10 Application du modèle de Équation de Elovich pour l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié.

3.5 Influence des sels

Il est connu que les eaux naturelles et contaminées contiennent à des concentrations variables des ions organiques et inorganiques. Pour ces derniers, il s'agit principalement de cations de métaux lourds et légers et d'anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates. Ainsi dans le but de mieux comprendre l'impact de ces ions sur le processus de rétention de colorant sur le liège modifié en poudre, des expériences ont été effectuées, en mélangeant à chaque solution de colorant et au temps t=0, un sel typique (NaCl).

Concernant l'adsorption, les résultats présentés dans la figure 6 a montré que l'influence de ce sel est pratiquement insignifiante tant sur rendement que sur la capacité maximale d'adsorption ou les valeurs de rendement comprises entre 96 et 87% et la capacité d'adsorption ont été varié entre 48 et 44 mg g^{-1} pour une concentration de NaCl entre 0 et 0.8 M respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus avec le Bleu de Methylène [O. Baghriche, K. Djebbar, T.Sehili, D. A. Rouag and A. Bouchoul, Asian J. Chem., 18 (2006)111.].

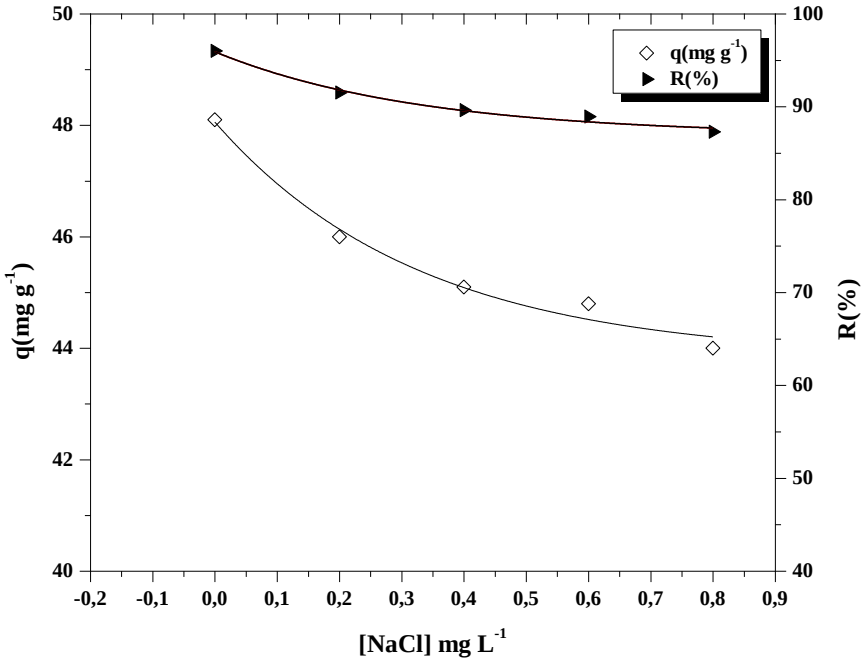


Figure 3.11 Influence de NaCl sur l'adsorption du bleu de méthylène sur liège modifié. [NaCl]= 0 à 0,8 mol/l, [Bleu de Méthylène]= 100 mg/L, pH=7 et T= 25 °C; temps de contact= 90 min .

3.6 Effet de la température

Les figures représentes l'influence de la température sur l'adsorption de ce colorant. Lorsque nous utilisons différentes températures à 90 minutes d'agitation, la capacité d'adsorption du liège modifié en fonction du temps augmente entre la température 25 et 35 °C et démunie pour la température de 45 °C. Les valeurs obtenues sont de R=96 % et Q=47 mg/g à T=25 °C , R=97 % et Q=48.5 mg/g à T=35 °C et R= 93 % et Q=46.8 mg/g à T= 45 °C. Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Donc, il est intéressant de noter que

l'apport du chauffage joue un rôle inhibiteur dans la cinétique de rétention de ce colorant pour une température supérieur au 45 °C, indépendamment de leur affinité pour ce support. Ce qui signifier que le processus de rétention pourrait être endothermique (ΔH>0) et conduirait dans ces conditions à une physisorption [10] .

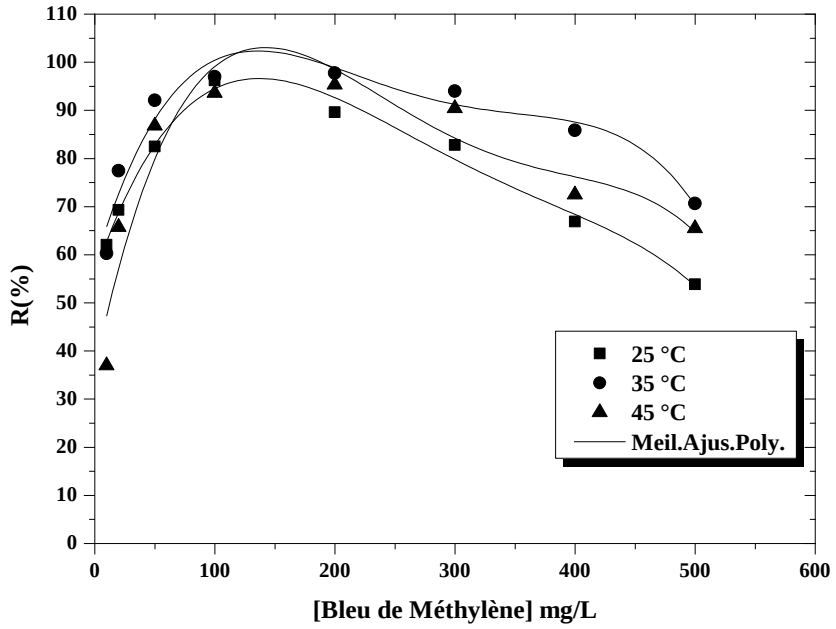


Figure 3.12 Influence de la température sur le rendement d'adsorption du bleu de méthylène sur le liège modifié.

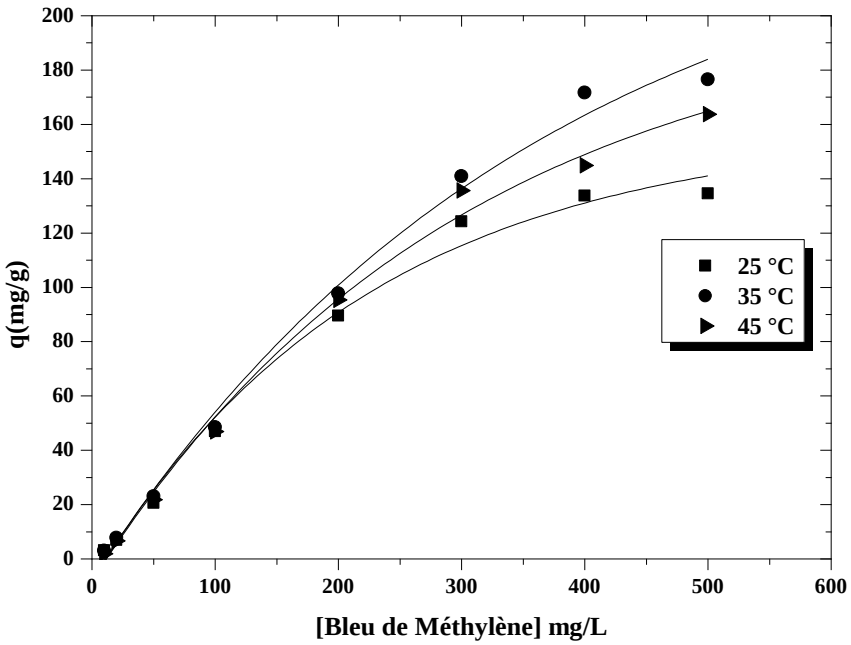


Figure 3.13 Influence de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le liège modifié.

3.7 Isothermes d'adsorption

La figure 10 présente l'isotherme de l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse par liège modifié. Les modèles qui ont été les plus utilisés par les chercheurs dans l'expression des isothermes d'adsorption des colorants sur les biomasses sont celui de Langmuir et celui de Freundlich (MITTAL et al., 2007); ils sont donnés par les équations suivantes :

3.7.1 Modèle de Langmuir. Isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir (3) permet de déterminer les paramètres q_m et K_L.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m}$$

où qe : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg•g $^{-1}$);qm : capacité d'adsorption de saturation (mg•g $^{-1}$);KL : constante de Langmuir.

3.7.2 Modèle de Freundlich. Isotherme de Freundlich peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

La forme linéaire de cette équation permet la détermination de K_F et de 1/n

$$log\, q_e = log\, K_F + \frac{1}{n} log\, C_e$$

où qe : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg•g^{-1}); n, K_F : constantes de Freundlich.

Les résultats représentés dans les figures et montrent bien que l'adsorption du bleu de méthylène sur le liège modifié suit les deux modèles linéaires de Langmuir et Freundlich.

Le tableau 4 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. En ajustant les points expérimentaux sur les deux modèles, et en se basant sur les valeurs du coefficient R^2, il apparait que celui de Langmuir (Figure) exprime mieux le type d'adsorption ($R^2 > 0{,}98$). Ainsi, les molécules du colorant pourraient être adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait

d'interactions colorant-colorant. Cette hypothèse est renforcée par les résultats de thermodynamique qui indiquent que l'ordre augmente pendant l'adsorption pour donner, en fin de compte, une distribution bien organisée des molécules du colorant au niveau des sites d'adsorption.

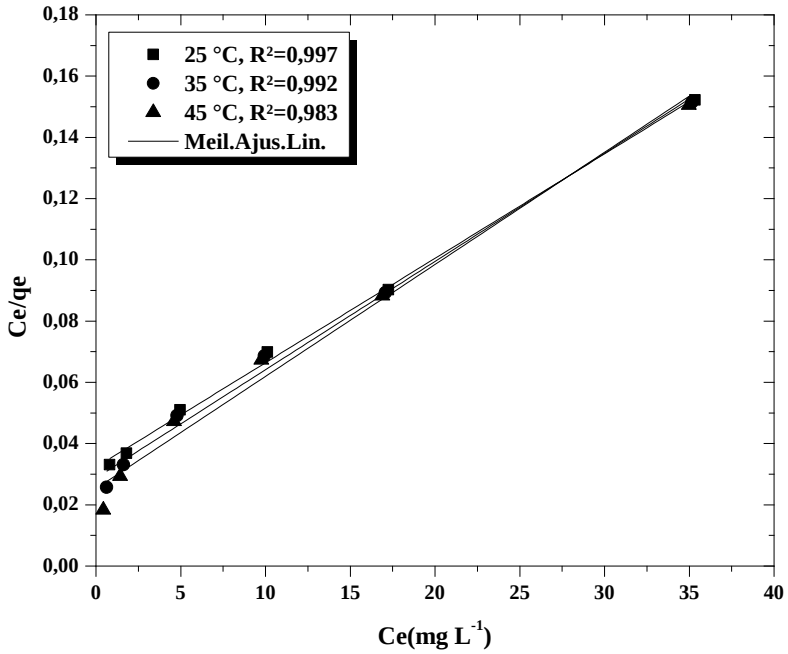


Figure 3.14 Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié pour différentes température. Masse d'adsorbant = 0,04 g; Volume de solution = 20 mL; Temps = 18 h; Vitesse d'agitation = 250 tr/min; pH = 7; Température = 298 °K.

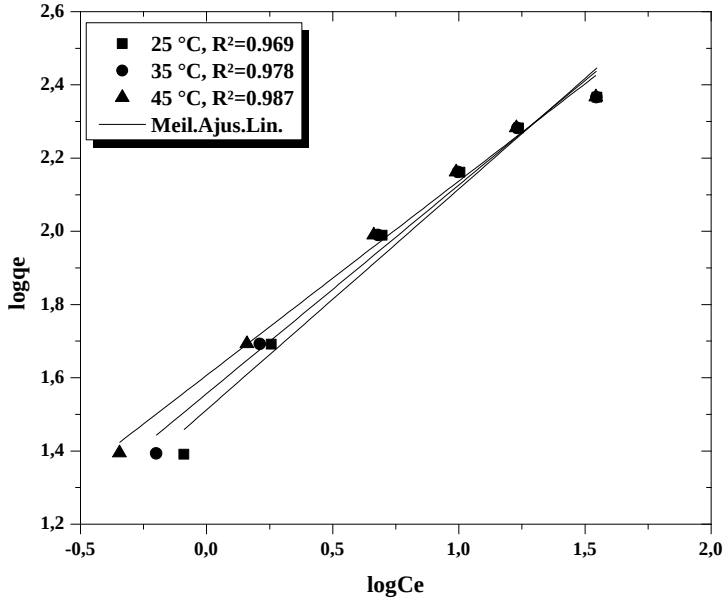


Figure 3.15 Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié pour différents températures. Masse

d'adsorbant = 0,04 g; Volume de solution = 20 mL; Temps = 18 h; Vitesse d'agitation = 250 tr/min; pH = 7; Température = 298 °K.

Tableau 3.2 Paramètres de Langmuir et Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène sur liège modifié.

Isotherme de Langmuir				**Isotherme de Freundlich**		
T(°K)	q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	K_F($mg^{(1-n)}$Ln g^{-1})	n	R^2
298	293,26	0,1058	0.997	32,50	1,66	0.969
308	282,49	0,1234	0.992	35,96	1,75	0.978
318	273,22	0,1452	0.983	40,36	1,88	0.987

3.8 Paramètres thermodynamiques

La figure présente l'influence de la température sur le taux de rétention du colorant sur l'adsorbant. À partir de la figure, nous remarquons que ce taux diminue avec l'augmentation de la température du réacteur. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est endothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes (BOUBERKA et al. 2005) :

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

$$\Delta G^\circ = -RT \bullet \ln K_d$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right)\frac{1}{T}$$

Où K_d : constante de distribution;

R : constante des gaz parfaits [J•mol $^{-1}$ •K $^{-1}$];

T : température absolue [K].

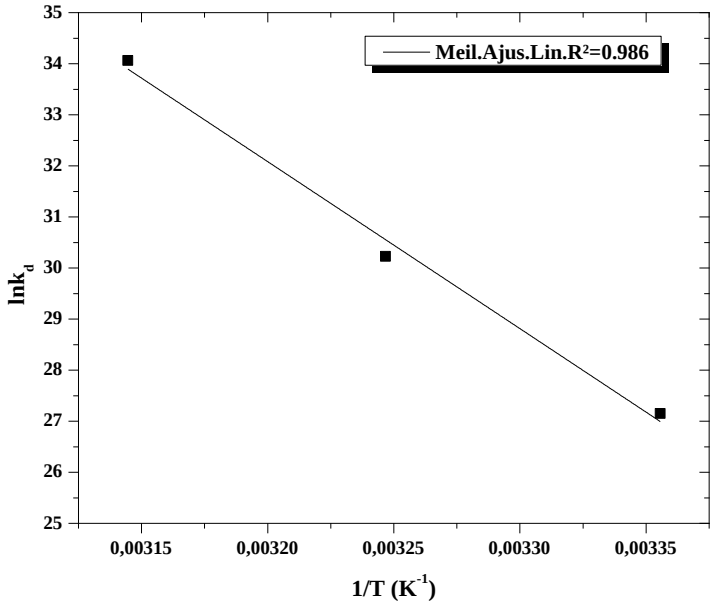


Figure 3.16 Van't Hoff Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse par liège modifié. Masse d'adsorbant = 0,04 g; Volume de solution= 20 mL; Concentration = 100 mg•L^{-1} ; Temps = 90 minutes; Vitesse d'agitation = 250 tr/min; pH = 7.

Le tableau donne les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard, extrapolées à partir de la droite lnK_d vs. 1/T. Par ailleurs, les valeur de l'enthalpie standard 271,88 kJ•mol^{-1}) et l'entropie (1136,76 J mole^{-1}) sont positifs. La valeur positives indique de ΔH indique de manière claire qu'il s'agit bien d'une adsorption est endothermique (Hameed et al. 2007). La valeur positive du changement d'entropie (ΔS) reflète une bonne affinité des ions bleu de méthylène vers le liège modifié et le caractère aléatoire de plus en plus à l'interface solide-solution au cours du processus d'adsorption (Yeddou Mezenner et Bensmaili 2009).

Tableau3.3 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène sur la liège modifié.

lnK_d	T(°K)	ΔS (J mole^{-1})	ΔH°(KJ.mole^{-1})	ΔG°(KJ.mole^{-1})	R^2
26,98998	298	1136,76	271,88	-66,87	0.986
30,55290	308			-78,24	
33,89174	318			-89,60	

3. 9 Régénération enzymatique de l'adsorbant

Des expériences de l'adsorption et de désorption ont été menées en utilisant trois type de régénération : par l'eau distillé, eau osmosé et l'enzyme partiellement purifié. Le dernier type de régénération a été effectué avec différente activité enzymatique. Tous expériences ont été réalisé dans les conditions optimales(voir la figure).

D'après la figure , il est claire que l'enzyme présente un mode de régénération la plus efficace ou le nombre de réutilisation a été atteint 12^{ième} fois pour une activité enzymatique 7 unités/mL avec une quasi-stabilité de rendement d'adsorption. Ce phénomène a été faible pour des activités enzymatique moins de 7 unités/mL(voir la figure).

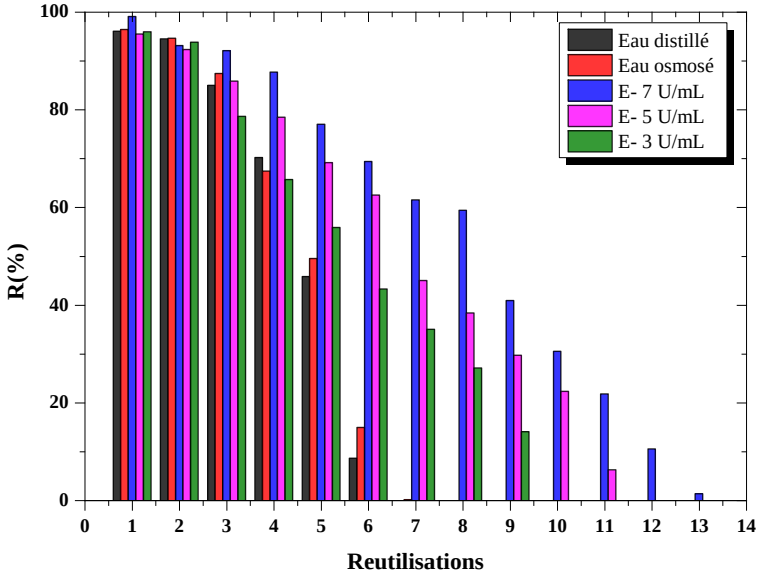


Figure 3.17 Réutilisation de liège modifié lors d'adsorption de bleu de méthylène. T=35 °C, , pH=7, [Colorant]=100 mg/L, m=0.04 g, temps =90 minutes.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude des mécanismes de l'adsorption du bleu de méthylène par liège modifié a fait l'objet de ce travail. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur l'adsorbant. L'étude de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. La capacité d'adsorption d'une masse de liège modifié augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant dans la solution. Par ailleurs, la diffusion intraparticulaire semble être une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption, en particulier après les 90 premières minutes de la réaction.

Les valeurs positives des deux paramètres thermodynamiques (ΔH et ΔS) indiquent que la réaction est une chimisorption spontanée ($\Delta G<0$), endothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur liège modifié chimique augmente par rapport à celui dans la solution. Le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption; les molécules du colorant sont alors adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface du bioadsorbant.

La désorption de liège modifié a été effectué par trois méthodes, l'eau distillé, l'eau osmosé et l'enzyme partiellement purifié (Peroxydase de navet blanc) pour trois activité enzymatique 3, 5 et 7 unités mL^{-1}. La méthode de régénération la plus performant a été l'enzyme avec une activité 7 unités mL^{-1} ou le rendement et la quantité d'adsorption a été quasi stable pendant 8 réutilisation comme le nombre maximal de régénération a été attient 12 fois.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. A.K.Bhattachary, C.Venkobachare, J.Environ(1982), Eng., 110-115

2. A.Boucif (2008), ALLAM, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique.

3. Augère B (2001), Les enzymes, biocatalyseurs protéiques, Ellipses, Paris.

4. Audigié C, Zonzain F (1995). Biochimie métabolique, Biosciences et techniques, paris,

5. Bouhraoua R.T(2003) Situation sanitaire de quelques forêts de chêne-liège de l'ouest algérien : étude particulière des problèmes posés par les insectes- Thèse d'état, département de foresterie, faculté des sciences, université de Tlemcen. 290p.

6. Balakina T.D and Baktueva L. A (1987) *Plerum Publishing Corporation*, 1264-1267

7. C.Lacomte (1989) Essai pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats cookd. Cookd. Chem . Rev . , 1313-1407

8. Cornish-Bowden A, Jamin M, Saks V (2005). Cinétique enzymatique, EDP sciences.

9. C. E. Chittour, 2008. Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liqude-solide, 415-17

10. E. Koller, 2005. Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNO. Avril 364-366.

11. F.Meink, H.stope, H.kohsch uter (1977), les eaux résiduaires industrielles, maisson 2éme édition.

12. Jean Lederer, Malone S.A (1986) . Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauewelearts.. Edition.

13.J.Mabrour ,M.Akssira ,M.Azzi,A.Albizane,M.Rertoubi,N.Saib,A. Messaoudi, S.Tahiri (2004), Effect of vegetal tannin on anodic copper dissolution in chloride solution , corrosion sciences . 46 1833-1847.

http://www.institutduliege.com

http://www.lenntech.fr/adsorption.htm

14. I. Bounour(2009), Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique.

15. Kebiche Ounissa(1996), Biodégrabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine .

16. K.K.Panaday.V.N.Singh(1988),J.Chem.Technol.Biotechnol., 39-45.

17. Luís Gil, « Cork as a building material.Technical Manual.» Edition, APCOR – Portuguese Cork Association. www.realcork.org

18. l.zhenwang,l.zhenlu,l.jianyan(2000),15th World.conference on non destructive testing,

19. L. Ming Sun, F. Meunier (2003), Adsorption, aspect théorique, Edition technique de l'ingénieur, J 2730

20. Lepage J.F(1978), Catalyse de contact : conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels, Editions Technip – Paris.

21. Meink F , Stoof H , Kohschuter H(1977), Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2ème édition

22. M .A. SLASLI,*(2002)*, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale**,** Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel

23. Passardi F., Bakalovic N., Teixeira F.K., Marqis-Pinheiro M., Penel C., Dunand C. (2007), Prokaryotics origins of the non-animal peroxidase superfamily and organelle-mediated transmission to eukaryotes; Genomics, 567–579

24. Peter J., Brien O. (2000), Peroxidases ; Chemico-Biological Interactions 129; 113–139, Canada,

25. R.rerrain,j.p.scharff (1991), chimie industrielle, 2eme Edition Dunod , paris.

***26. S.* Marsteau, 2005**, Adsorption, traitements des gaz dangereux captés sur les lieux de travail**,** Edition 4263, Département Ingénierie des Procédés, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)

27. S R Karade, F Caldiera , M Irle, K Maher (2002), « Cork granules as lightweight aggregate ». Sustainable concrete construction: proceedings of the international conference. University of Dundee, Scotland, UK, September 2002. Edited by : Ravindra K Dhir,Thomas D Dyer,Judith E Halliday.Printed par Thomas Telford.pp 253-262.

28. Simon Amboise(2007) , Aurélie PEYRICHOU, « Concours génération développement durable. Comment économiser l'énergie à la maison ? Technique d'isolation par liège et tapisserie. » Mars.

29. Thevenet F., Guaitella O., Herrmann J.-M., Rousseau A., Guillard C. Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalystsAppl. Catal

30. Tognolli M., Penel C., Greppin H., Simon P(2002), Analysis and expression of the large class III peroxidase gene family in Arabidopsis thaliana. Gene; 288:129–138.

31. Walsh G.E., Bahner L. H. and Houninig W. B. (1980), *Env. Pollut. Ser*., A, 21, 169-179.

www.neptune.labunix.uqam.ca.html

www.perso.orange.fr/jean-jacques.auclair/exaosite/peroxydase.htm.)

32. YY essad S. A., (2000), Le chêne liège et le liège dans les pays de la Méditerranée occidentale. Louvain La Neuve : Forêt Wallone ASBL., 190 p.