République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique



Université Dr. Yahia Farès de Médéa
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés
Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Contribution à la valorisation des écorces de fruits pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques présents dans les effluents industriels.

Proposer et diriger par

Dr. BENAISSA FAIZA

Réaliser par

DAYA ACHOUAK

ZEBICHE SOUHEYLA

Promotion : 2023/ 2024

Remerciement

Après avoir remercié Dieu Tout-puissant de m'avoir accordé l'opportunité de compléter ce mémorandum.

Nous remercions sincèrement mes chers parents de m'avoir aidé sur le chemin de la connaissance et de la réussite.

*On tient à exprimer nos sincères remerciements à notre promotrice madame « **BEN AISSA FAIZA** » maitre de confiance à l'université de Médéa d'avoir dirigé ce travail, pour son sérieux et ses efforts afin de m'aider, de me conseiller et de m'orienter. On lui exprime mon profond respect et mon chaleureux remerciement pour la confiance, la disponibilité et le soutien qu'il m'a accordé tout au long des étapes de ce travail.*

*Nous remercions également notre sœur « **BEN HAOUA MARIEM** » pour son aide.*

Nous adressons tous nos remerciements aux membres du jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer de ce travail.

On n'oublie pas non plus nos remerciements à l'ensemble du personnel universitaire, pour leur soutien dans ce cheminement.

Dédicace

Louanges et remerciements à Dieu, qui a permis d'arriver cette étape de mon parcours universitaire, c'est le fruit de l'effort et de la réussite grâce à Dieu Tout Puissant.

A mes deux adorables parents, À mon guide qui a construit ma personnalité et m'a inculqué l'ambition et passion d'atteindre mes objectifs ma chère mère ***Ghania*** *et le généreux père* ***Ali***

A Mes chers frères, ***Abd elkader*****,*****Tamer*** **,*****Abou baker***

*A Mes chères sœurs,****Malek*** **,*****Safa Ines***

A mon autre moitié et mon soutien ***Rafik***

À ma compagne fidèle, amie des années, ***Ines Gmz***

A toutes mes chères amies, ***Hannane*****,*****Yasmin*** **,*****Rania*** *; .Je les remercie de m'avoir soutenu*

A tous les membres de ma famille surtout ma belle tante ***Nabila***

A ma chère binôme ***Souheyla***

A tous mes amis de promotion de 2 éme année Maste génie des procédés (GPE)

A toute personne qui occupe une place dans mon cœur

ACHOUAK

Dédicace

Avec mes sentiments de gratitudes les plus profonds, je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents sans eux je n'ai pas pu être ce que je suis, en reconnaissance de leurs efforts, leurs amours et leur encouragement durant toutes mes études et mes recherches.

A mes frères ***Marwane****, et* ***Yousef*** *auquel je souhaite une très bonne continuité et réussite dans la vie.*

A mes sœurs ***Sabrina****, et* ***Mariam*** *que j'aime beaucoup.*

A mon mari ***Yassine.***

A ma chère binôme ***Achouak****.*

SOUHEYLA

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تثمين مخلفات الفاكهة واستخدامها في معالجة مياه الصرف الصحي المحملة بالملوثات العضوية وغير العضوية. الخطوة ألولى هي إعداد وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد. على وجه الخصوص، التنشيط الفيزيائي والكيميائي لقشور الحمضيات. سمح
التعديل الكيميائي بتعديل التركيب الكيميائي وزيادة قدرة االمتزاز للمواد الماصة. سمحت المعالجة الكيميائية بتعزيز
المجموعات الوظيفية الكربوكسيلية بمعدالت احتفاظ عالية تزيد عن 95% للملوثات المختلفة أزرق الميثيلين وبنفسجي الجنطيانا وكبريتات النيكل على قشور الحمضيات المنشطة كيميائيا" بحمض الكبريت مع حركية االمتصاص الحيوي التي تؤثر على درجة
الحرارة و الرقم الهيدروجيني. كشف
تحليل التحليل الطيفي لألشعة تحت الحمراء للتحويل عن مجموعات وظيفية مؤكسجة وبنية سطحية مسامية نسبي"ا للقشور، بينما أدى التنشيط الكيميائي لقشور الحمضيات إلى التخلص من الهيمسيلولوز، مما أدى إلى ظهورها. من البنية المجهرية الجديدة التي تساهم في زيادة قدرة االمتصاص
الحيوي المحتملة.

الكلمات المفتاحية : الكلمات المفتاحية : االمتصاص الحيوي، الملوثات العضوية، الملوثات، اللحاء، البرتقال، الليمون، المندرين.

Résumé

Cette étude a pour objectif de valoriser les déchets de fruits et leur utilisation pour le traitement d'effluents chargés en polluants organiques et inorganiques. La première étape consiste à préparer et à déterminer les caractéristiques physicochimiques des matériaux. En particulier, l'activation physico-chimique des écorces d'agrumes. La modification chimique a permis la modification de la structure chimique et l'accroissement de la capacité d'adsorption des adsorbants.

Le traitement chimique a permis le renforcement des groupements fonctionnels carboxyles avec des taux de rétention élevés et qui dépassent 95% pour les différents polluants BM ,VG ET SN, sur les écorces activées chimiquement (EOAS ,ECAS et EMAS) avec des cinétiques de biosorptions rapides influencée par la température et le pH.

L'analyse FTIR a mis en évidence des groupements fonctionnels oxygénés et une structure surfacique relativement poreuse des écorces, tandis que l'activation chimique des écorces d'agrumes a induit une élimination des hémicelluloses, qui s'est traduite par l'apparition d'une nouvelle microstructure qui contribut à l'accroissement de la capacité potentielle de biosorption.

Mots-clés : biosorption, Polluants organiques, Polluants, écorce, Orange, Citron, Mandarine.

Abstract

The aims of this study is to valorize fruit peels and to use it for the treatment of wastwaters loaded with organic and inorganic pollutants. The first step is to prepare and determine the physicochemical characteristics of the materials. In particular, the physicochemical activation of citrus peels. Chemical modification allowed the modification of the chemical structure and the increase in the adsorption capacity of the adsorbents.

The chemical treatment allowed the reinforcement of the carboxyl functional groups with high retention rates, which exceed 95% for the different pollutants BM, VG and SN, on the chemically activated peels (EOAS, ECAS and EMAS) with rapid adsorption kinetics influenced by temperature and pH.

The FTIR analysis revealed oxygenated functional groups and a relatively porous surface structure of the peels, while the chemical activation of the citrus peels induced an elimination of hemicelluloses, which resulted in the appearance of a new microstructure, which contributes to the increase in the potential biosorption capacity.

Keywords: biosorption, Organic pollutants, Pollutants, peels, Orange, Lemon, Mandarin.

LISTE DES ABREVIATIONS

NaOH : hydroxyde de sodium

HCl : acide chlorhydrique

H_2SO_4 : acide sulfurique

$NaHCO_3$: bicarbonate de sodium

$NiSO_4$ $5H_2O$: Sulfate de nickel

$C_{16}H_{18}ClN_3S$: bleu de méthylène

$C_{25}H_{30}ClN_3$: violet de gentiane

CH3COOH : acide acétique

HCOH : formaldéhyde

Mm : millimètre

CRE : Capacité de rétention d'eau

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).

C_0 : La concentration initiale de la solution.

C : La concentration finale de la solution.

R : le rendement de décoloration

Nm : nano mètre

ML : millilitre

G : grammes

% : pourcentage

EOB : écorces d'orange brute

EOC : écorces d'orange calciné

EOAS : écorces d'orange traité par acide sulfurique

EO_{NaOH} : écorces d'orange traité par NAOH

EOFA : écorces d’orange traité par formaldéhyde

EOAA : écorces d’orange traité par l'anhydride acétique

ECB : écorces de citron brute

ECC : écorces de citron calciné

EC_{NaOH} : écorces de citron traité par NAOH

ECAS : écorces de citron traité par acide sulfurique

ECFA : écorces de citron traité par formaldéhyde

ECAA : écorces de citron traité par l'anhydride acétique

EMB : écorces de mandarine brute

EMC : écorces de mandarine calcinée

EM_{NaOH} : écorces de mandarine traitée par NAOH

EMAS : écorces de mandarine traitée par acide sulfurique

EMFA : écorces de mandarine traitée par formaldéhyde

EMAA : écorces de mandarine traitée par l'anhydride acétique

VG : violet de gentiane

BM : bleu de méthylène

SN : sulfate de nickel

T : Température absolue (K)

t :Temps de contact (min)

V : Volume de solution

λ_{max} : Longueur d’onde maximale

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

UV : Ultraviolet

mi : masse intiale.

mf :masse finale

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Les espèces et les variétés des agrumes 4

Figure I.2 : Production mondiale d'agrumes 5

Figure I.3 : Schéma détaillant la structure du péricarpe de l'orange 6

Figure I. 4 : Feuilles, fleurs et fruits d'oranger 11

Figure I.5 : Feuilles, fleurs et fruits de citron 13

Figure I.6 : fruit et feuilles de mandarinier 15

Figure I.7. La structure de la cellulose, le glucose est le monomère de cellulose, la cellobiose est le dimère 19

Figure I.8. Illustration schématique des xylènes : (A) structure partielle de xylène de bois dur et (B) structure partielle de xylène de bois tendre 20

Figure I.9. Illustration schématique des unités formant la lignine 21

Figure I.10. Structure de la chitine/chitosane 22

Figure II.1. La pollution de l'eau 25

Figure II.2. Le bleu de méthylène en poudre liquide 35

Figure II.3. Le bleu de méthylène 35

Figure II.4. Le méthyle violet en poudre violet 36

Figure II.5. La formule chimique de méthyle 36

Figure III.1. PH mètre 48

Figure III.2. Spectrophotomètre FTIR-8400 49

Figure III.3. Les écorces d'orange (a) les écorces de citron (b) et les écorces de mandarine (c) 50

Figure III.4. Etuve 50

Figure III.5. Les différentes écorces broyées (a) Orange (b) Citron (c) mandarine 51

Figure III.6. Les différentes granulométries obtenues après tamisage des écorces (a) Orange (b) Citron (c) mandarine 51

Figure III.7. Traitement thermique (Calcination) des écorces d'orange, citron et Mandarine 52

Figure III.8. Le traitement des écorces avec le avec de la soude caustique (a) écorces d'orange(b) écorce de citron (c) écorces de mandrine 53

Figure III.9. Le traitement des écorces avec le formaldéhyde (Méthylation) (a) écorces d'orange

(b) écorce de citron (c) écorce de mandarine 54

Figure III.10. Le traitement des écorces avec l'anhydride acétique (Acétylation) (a) écorces d'orange (b) écorce de citron (c) écorce de mandarine.....55

Figure III. 11. La loi de Beer Lambert 58

Figure III.12 : L'appareille de spectrophotomètre UV-Visible 59

Figure III.13. Spectrophotomètre UV visible pour le bleu de méthylène à pH = 5.3 60

Figure III.14. Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène à λmax 60

Figure III.15. Courbe d'étalonnage de violet gentiane à λmax 61

Figure III.16. Courbe d'étalonnage de sulfate de nickel à λmax 61

Figure III.17. L'effet du temps de contact sur la biosorption de bleu de méthylène sur les écorces d'orange brutes et activées (C0 = 1mg/L, T=25°C temps= 60 min).....64

Figure III.18. L'effet du temps de contact sur la biosorption de bleu de méthylène sur les écorces de citron brutes et activées (C0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min) 64

Figure III.19. L'effet du temps de contact sur la biosorption de bleu de méthylène sur Les écorces de mandarine brutes et activées (C0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min).....65

Figure III.20. L'effet du temps de contact sur la biosorption de violet de gentiane sur les écorces d'orange brutes et activées (C0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min).....66

Figure III.21. L'effet du temps de contact sur la biosorption de violet de gentiane Sur les écorces de citron brutes et activées (C0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min) 67

Figure III.22. L'effet du temps de contact sur la biosorption de violet de gentiane sur les écorces de mandarine brutes et activées (C0 = 1mg/L, T=25°C , temps= 60 min).....67

Figure III.23. L'effet du temps de contact sur la biosorption de sulfate de nickel sur les écorces d'orange brutes et activées (C0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min).....69

Figure III.24. L'effet du temps de contact sur la biosorption sur de sulfate de nickel sur les écorces de citron brutes et activées (C0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min).....70

Figure III.25. L'effet du temps de contact sur la biosorption sur de sulfate de nickel sur les écorces de mandarine brutes et activées (C0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min)..... 70

Figure III.26. Effet de la température sur la biosorption de bleu de méthylène sur les écorces d'orange brutes et activées (Co=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,63)..... 72

Figure III.27. Effet de la température sur la biosorption de bleu de méthylène sur les écorces de citron brutes et activées (Co=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,34)..... 73

Figure III.28. Effet de la température sur la biosorption de bleu de méthylène sur les de mandarine brutes et activées (Co=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,29) 73

Figure III.29. Effet de la température sur la biosorption de violet gentiane sur les écorces d'orange brutes et activées (Co=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,63)..... 74

Figure III.30. Effet de la température sur la biosorption de violet gentiane sur les écorces de citron brutes et activées (Co=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,34)..... 75

Figure III.31. Effet de la température sur la biosorption de violet gentiane sur les écorces de mandarine brutes et activées (Co=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,29)..... 75

Figure III.32. Effet du pH initial sur l'adsorption de Bleu de méthylène sur les écorces d'orange brutes et activées (C0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C)..... 76

Figure III.33. Effet du pH initial sur l'adsorption de Bleu de méthylène sur les écorces de citron brutes et activées (C0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C)..... 77

Figure III.34. Effet du pH initial sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les écorces de mandarine brutes et activées (C0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C) 77

Figure III.35. Effet du pH initial sur l'adsorption de sur le violet de gentiane sur les écorces d'orange brutes et activées (C0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C) 78

Figure III.36. Effet du pH initial sur l'adsorption de violet de gentiane sur les écorces de citron brutes et activées (C0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C) 78

Figure III.37. Effet du pH initial sur l'adsorption du violet de gentiane sur les écorces de mandarine brutes et activées (C0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C) 79

Figure III.38. Spectres IR pour (EOB), (EOC), (EO/ NaOH), (EOAS), (EOFA) et (EOAA)..... 80

Figure III.39. Spectres IR de (ECB), (ECC), (EC/ NaOH), (ECAS), (ECFA) et (ECAA) 82

Figure III.40. Spectres IR de (EMB), (EMC), (EM/ NaOH), (EMAS), (EMFA) et (EMAA)..... 83

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Composition en caroténoïdes des écorces d'agrumes (µg/g bs)..... 8

Tableau I.2 : Composition en fibres des écorces d'agrumes…..... 8

Tableau I.3 : Composition en minéraux des écorces d'agrumes… 9

Tableau I.4 : Composition biochimique moyenne du citron…..... 15

Tableau I.5 : Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique 25

Tableau II.1 : Seuil de toxicité de polluants organiques…..... 28

Tableau II.2 : Seuil de toxicité des polluants minéraux en France 29

Tableau. II.3 : Avantages et inconvénients des procédés chimiques… 40

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène..... 46

Tableau III.2 : Caractéristiques physico-chimiques de violet de gentiane..... 47

Tableau III.3 : Caractéristiques physico-chimiques de sulfate de nickel…..... 48

Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimiques des écorces d'orange et de citron et de mandarine 62

SOMMAIRE

Remerciements

Dédicace

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I. LES AGRUMES

I.1. Origine et historique des agrumes 3

I.2. Généralités sur les agrumes..... 3

I.3. Définition des agrumes 4

I.4. Production mondiale d'agrumes..... 5

I.5. Description morphologique et physiologique 5

I.6. Diversité du genre citrus 6

I.7.Composition des écorces d'agrumes.....7

I.7.1. Pigments.....7

I.7.2. Fibres.....8

I.7.3. Minéraux 9

I.7.4. Huiles essentielles 9

I.8. Utilisation des agrumes.....10
I.9. Généralités sur les fruits étudiés..... 10
I.9.1. Orange.....10
I.9.2. Citron 13
I.9.3. Mandarine..... 15
I.10. Les biosorbants..... 16
I.10.1. Définition et origine des biosorbants 17
I.10.2. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants 18
I.10.3. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse 23
I.10.4. Facteurs modifiants la mobilité des éléments métalliques 23
I.10.5. Modification des biosorbants (activation physique et chimique) 24

CHAPITRE II .POLLUTION ORGANIQUE ET INORGANIQUE

II.1. Introduction..... 25
II.2. pollution de l'eau.....25
II.3. la source de la pollution.....25
II.3.1. la source industrielle 26
II.3.2. la source naturelle.....26
II.3.3. la source agricole.....26
II.3.4. Source naturelle 27
II.3.5. Source microbiologique 27
II.4. Les Polluants organiques 27
II.5. Les Polluants inorganiques 28
II.6. Paramètres de pollution des eaux..... 29

II.6.1. Les matières solides en suspension (MES) 29

II.6.2. les micro- organismes 30

II.6.3. Les éléments nutritifs 30

II.6.4. Les phénols 30

II.6.5. Les colorants 31

II.7. Procédés d'élimination des colorants 37

II.7.1. Biologique 37

II.7.2. Chimique 37

II.7.3. Physique 37

II.7.3.1. Adsorption 37

II.8. Les procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en colorants ou en métaux lourds 38

II.8.1. Procédés chimiques 38

II.8.2. Procédés physicochimiques 40

II.9. Conclusion 43

CHAPITRE III. ETUDE EXPERIMENTALE

III.1 Introduction 45

III.2 Méthodologie expérimentale 45

III.2.1. Matériels… 45

III.2.2. Produits chimiques… 46

III.2.3. Méthodes d'analyse 48

III.2.3 Préparation et caractérisation des matériaux… 49

III.2.4 Activation des matériaux 52

III.2.4a. Traitement thermique (Calcination) 52

III.2.4b. Traitement par l'acide sulfurique.....52
III.2.4c. Traitement avec de la soude caustique.....53
III.2.4d Traitement avec le formaldéhyde (Méthylation) 54
III.2.4 e Traitement avec l'anhydride acétique (Acétylation).....54
III.2.5 Caractérisation des matériaux 55
III.6. Spectroscopie UV/Visible.....57
III.3.1 Principe d'une détermination par spectroscopie d'absorption..... 57
III.3.2 La loi de Beer Lambert.....57
III.6.2 . Détermination de la longueur d'onde maximale 59
III.6.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage..... 60
III.7. Résultats et discussion.....62
III.7.1. Caractérisation des écorces..... 62
III.7.2. Biosorption des colorants sur les écorces d'orange de citron et de mandarine 63
III.7.2.1. Cinétique de biosorption des colorants sur les écorces d'orange, de citron et de mandarine..... 63
I.7.2.2. Cinétique de biosorption de sulfate de nickel sur les écorces d'orange de citron et de mandrine.....69
II.7.2.3. Effet de la température sur la cinétique de biosorption des colorants..... 72
III.7.2.4. Effet du pH sur la cinétique de biosorption des colorants.....76
III.7.2.5. Caractérisation des écorces par spectrophotométrie FTIR 79
III.8. Conclusion.....84

CONCLUSION GENERALE..... 85

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....87

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus a conduit à de nombreux travaux de recherches tant au niveau fondamental qu'appliqué. Les termes 'pollution' et 'contamination' sont utilisés alternativement d'une manière abusive d'où, peut-être la nécessité d'apporter une clarification afin d'éviter toute confusion, où le terme 'contamination' doit qualifier un apport d'éléments, issus de l'extérieur du site, engendrant une élévation de leur teneur initiale, sans indication sur leurs conséquences sur le comportement des organismes vivants présents sur ou à proximité du site. Le terme 'pollution', par contre, doit être réservé à une contamination qui engendre une perturbation du milieu, ou de l'usage normal qui en est fait habituellement [1].

Le rejet brutal et massif de résidus toxiques dans le milieu naturel a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes, mais aussi pour l'homme lui-même, le producteur de ces déchets, et instigateur de ce grand déséquilibre.

Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération,

constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins couteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, particulièrement les écorces de certains fruits comme les oranges les citrons et les mandarines afin d'éliminer certains polluants organiques et inorganiques, par biosorption, et aussi améliorer leur capacité de rétention par activations physique et chimiques.

- Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.
- Le premier chapitre met l'accent sur la valorisation des sous-produits d'agrumes, des généralités sur des écorces d'agrumes avec leurs trois natures : l'orange, le citron et la mandarine, leurs compositions, leurs propriétés fonctionnelles et leurs domaines d'utilisation. Ainsi qu'un aperçu sur les procédés d'utilisation pour le traitement des polluants organiques et inorganique.
- Le deuxième chapitre décrit les différentes et principales sources de la pollution de l'eau, leurs origines, les effets des polluants sur ses propriétés physico chimiques, décrit et définit en détails le procédé de la biosoption ainsi que l'origine et les propriétés physicochimiques des biosorbants utilisés dans la technique de biosorption et les différentes modifications apportées aux matériaux (biosorbants) afin d'améliorer leurs capacités de rétention pour différents types de polluants.
- Le troisième chapitre décrit en premier palier la méthodologie expérimentale suivie dans ce travail, la présentation et la caractérisation physico-chimique et structurale des différents biosorbants avant et après activation chimique et thermique.
- En deuxième palier nous présentons la biosorption proprement dite, des colorants et sel métallique sur les écorces d'oranges de citron et de mandarines brutes et activées en se basant sur l'étude de l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur la capacités de rétention de ces polluants
- Et enfin nous concluons notre étude par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats et des perspectives.

I.1. Origine et historique des agrumes

L'agrumiculture constitue le plus grand secteur de production de fruits dans le monde, avec plus de 89 millions de tonnes produites durant l'année 2014 [2], plus que le tiers de cette production est transformé industriellement en jus. La quantité correspondante de déchets industriels d'agrumes est estimée à 15×106 tonnes [3]. Le coproduit de la transformation industrielle des agrumes est constitué essentiellement des écorces d'agrumes et de résidus de graines Les [4] écorces d'agrumes sont l'association du livédo qui est la surface périphérique du fruit coloré par des pigments caroténoïdes et de l'albédo qui est la couche intérieure blanchâtre du fruit [5].

Les écorces d'agrumes sont une matrice hautement valorisable vue sa richesse en ingrédients fonctionnels (huiles essentielles, fibres, caroténoïdes, vitamine C, composés phénoliques) ayant des applications très variées dans les industries agroalimentaires, cosmétique, nutraceutique et dans les industries de production de biocarburant et de matériaux biodégradables [6]. Les écorces d'agrumes représentent un gisement important de composés phénoliques, essentiellement des flavonoïdes et des acides phénoliques. Les flavonoïdes présents dans les agrumes sont les flavionnais glycosylés et les flavones poly méthoxyles. Les flavonoïdes des écorces d'agrumes sont caractérisés par leur activité antioxydante, thérapeutique, antivirale, antifongique et antibactérienne [7].

I.2. Généralités sur les agrumes

Les agrumes C'est une famille des Rutacées sont originaires des régions subtropicales et tropicales d'Asie, originaires de certaines parties de l'Asie du Sud-est, nota ment de la Chine de l'Inde et de l'archipel malais Pour que La diffusion des agrumes dans d'autres parties du monde notamment en Afrique du Nord et en Europe du Sud. La première l'introduction des agrumes en Amérique a été réalisée par les Espagnols et Les explorateurs portugais et les vergers sont apparus pour la première fois en Floride et Californie vers 1655 et 1769.

La première grande migration des agrumes a eu lieu au premier millénaire avant notre ère, en direction de l'ouest, vers la Mésopotamie. De là, ils atteignirent les rivages de la Méditerranée, l'Égypte et la Grèce entre le VIIIe et le Ive siècle av [8].

Le premier type connu d'agrumes est le Citrus Medica, et il l'est resté pendant des centaines d'années jusqu'à ce que les autres types d'agrumes mentionnés sont un fruit au goût délicieux et acidulé qui pousse sur les arbres en fleurs avec une odeur aromatique qui contient une peau à l'intérieur de laquelle il y a de la chair. Il y a ceux qui contiennent des pépins et d'autres qui n'en

contiennent pas. Les agrumes comprennent également les fruits suivants : les citrons, oranges, mandarines, pamplemousses et certains hybrides**.**

I.3. Définition des agrumes

Les agrumes sont des petits arbres ou arbustes, dont la taille peut varier de 2 à 10 mètres de haut suivant les espèces. Leur frondaison est généralement dense et leurs feuilles sont persis- tantes, à l'exception des Ponceurs. Leurs fruits et toutes les parties de l'arbre (écorce, feuilles, branches, et fleurs) contiennent des glandes à essence. La peau du fruit est une écorce (péri-carpe) composée de deux couches concentriques.

La couche superficielle, rugueuse et résistante, de couleur vive souvent jaune orange sous l'action des flavonoïdes, est nommée épicarpe ou flave do ou encore zeste en terme culinaire. La couche interne, blanche et spongieuse, est le mésocarpe ou albédo. La pulpe est composée de quartiers juteux contenant les pépins.

Elle est riche en vitamine C. Ce sont des fruits non-climactériques qui doivent être récoltés à maturité. Ils sont résistants au transport et à la conservation. Si les fruits sont assez aisés à différencier sur le plan culinaire, la distinction des espèces botaniques est en revanche com-plexes, car les différentes espèces s'hybrident très facilement et sont difficiles à fixer. Le genre Citrus ne contiendrait finalement pas plus de onze espèces [9].



Figure I.1 : les espèces et les variétés des agrumes [10]

I.4. Production mondiale d'agrumes

La production mondiale d'agrumes se situe autour de 89 millions de tonnes (MT), dont 73%de la production sont consommés en frais, 26% sont destinés à la transformation et 9% à l'exportation. Cette production est répartie en plusieurs variétés d'agrumes dans laquelle l'orang représente 57%, la mandarine 30%, le pamplemousse 7% et le citron et la lime 6% [2]. Avec une production de 17,34 MT, le Brésil est le premier producteur d'oranges dans le monde. Il assure 34% de la production mondiale, suivi par la Chine (7,6MT), les Etats-Unis (6,29 MT) et l'Union Européenne (6,07 MT). Dans la région Méditerranéenne, 22,5 MT d'agrumes sont produites par les 12 pays membres du Comité de Liaison des Agrumes Méditerranéens (CLAM) dont l'Espagne, le Maroc, la Turquie, l'Italie l'Egypte, la Grèce et la Tunisie [2] (voir figure I.2).

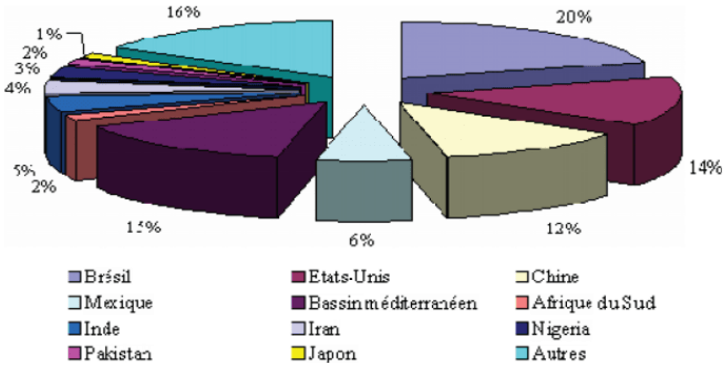


Figure I.2 : Production mondiale d'agrumes [11].

I.5. Description morphologique et physiologique

Les fruits des principales espèces et variétés cultivées du genre Citrus diffèrent par leur coloration, leur forme, leur calibre, la composition de leur jus et leur époque de maturité.

Cependant, tous les fruits des Citrus cultivés présentent la même structure anatomique présentée sur la figure (I.3) [12]. D'un point de vue botanique, les agrumes sont des fruits charnus de type baie avec un péricarpe structuré en trois parties bien différenciées : l'épicarpe appelé flavé do, le mésocarpe appelé albédo et l'endocarpe (pulpe).

L'épicarpe est la surface périphérique du fruit. Il est coloré par des pigments caroténoïdes être présente 8 à 10% du fruit. Il contient de nombreuses glandes sécrétrices d'essences aromatiques qui sont réparties de façon irrégulière.

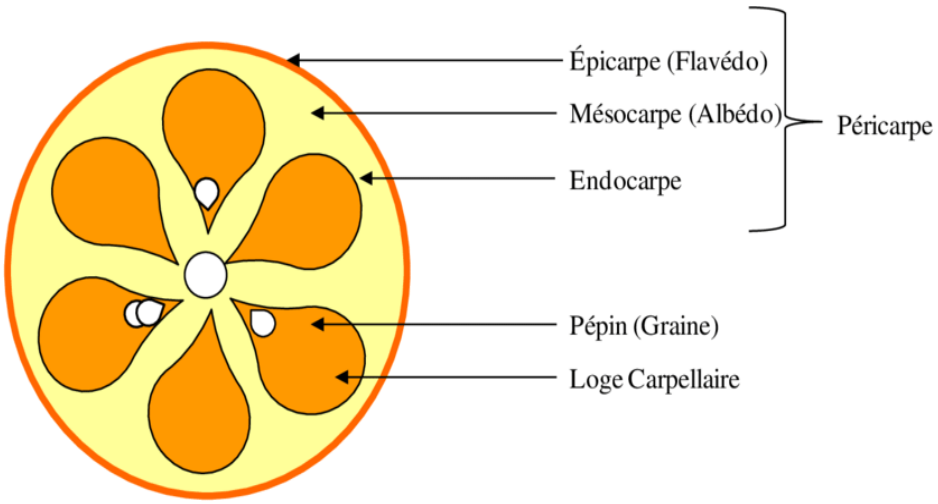


Figure .I.3: Schéma détaillant la structure du péricarpe de l'orange [12]

I.6. Diversité du genre citrus

- **Oranges « Citrus sinensis »** appelées aussi oranges du Portugal, oranges douces et le terme le plus populaire est oranges de la Chine. Depuis, son nom scientifique est devenu Citrus sinensis (agrume chinois). Elles représentent l'espèce commerciale de Citrus la plus importante dans le monde.
- **Mandarines « Citrus réticulât Blanco »** : elles occupent une place de plus en plus importante dans le marché des agrumes frais.
- **Bigarades « Citrus aurantium »** : elles sont communément appelées « oranges amères », mais c'est une espèce différente de l'orange douce. Des appellations plus familières telles que « Pomme du jardin des Hespérides » lui ont été données. Ce fruit est peu ou pas comestible.
- **Citrons « Citrus »** : sont juteux, acides et très parfumés. Le citron est reconnu pour ses propriétés diététiques (35 kcal/100g). Il renferme du calcium à un taux relativement élevé (25mg/ 100g)

- **Limes « Citrus aurantifolia »** : La Lime est un petit citron vert, qui peut cependant devenir jaune et être confondu ainsi avec les citrons jaunes.
- **Cédrats « Citrus medica »** : Le cédrat est un fruit ovale et verruqueux. L'écorce du fruit est très épaisse, jaune pâle et laisse peu de place à la pulpe.
- **Pomelos « Citrus maxima »** : le pomelo n'est pas très juteux ni acide ; comparé aux autres agrumes, il peut être très doux et il est le plus grand agrume.
- **Pamplemousses « Citrus paradisi ».**
- **Kumquats « Citrus japonica Thunb »** : sont des agrumes de petite taille, de couleur rouge orangée avec une chair peu juteuse et contenant de gros pépins. C'est le seul agrume qui semange avec sa peau [13].

I.7. Composition des écorces d'agrumes

I.7.1. Pigments

La couleur verte des oranges immatures est due aux chlorophylles. Au cours de la maturité, la couleur de l'épicarpe ou flavédo vire du vert au jaune orangé. Ce virage résulte de la dégradation des chlorophylles et l'augmentation de la synthèse des caroténoïdes associée à la disparition des chloroplastes et la formation des chromoplastes [14].

Ainsi, la couleur des écorces et de la pulpe de la plupart des oranges matures est due aux pigments caroténoïdes. La couleur de certaines variétés appelées orange sanguines telles que l'orange Maltaise est due aux caroténoïdes et aux anthocyanes. Une alimentation riche en caroténoïdes peut diminuer le risque du cancer, la dégénérescence musculaire, les dommages de la peau induits par les brûlures du soleil et les maladies cardiovasculaires [15]

Le tableau (I.1) montre que les teneurs en caroténoïdes des écorces sont variables d'une variété d'agrumes à une autre (orange, mandarine, citron, pamplem ousse). Par exemple, pour la ltéine, les teneurs peuvent aller de 0,80 µg/g bs pour le pamplem ousse jusqu'à 29,3 µg/g bs pour les oranges. Pour le β-carotène, le pamplemousse contient 0,96 µg/g bs alors que la mandarine en contient 69,2 µg/g bs.

Les oranges contiennent la plus grande quantité de zeaxanthine (27,7 µg/g bs), suivie par la-mandarine (6,46 µg/g bs), le citron et le pamplemousse et concernant la β cryptoxanthine, c'est

la mandarine qui présente la concentration la plus importante (30,5 µg/g bs), suivie par les autres variétés (<1 µg/g bs)

Tableau I.1 : Composition en caroténoïdes des écorces d'agrumes (µg/g bs) [15]

Variété	Lutéine	Zooxanthine	β-crypto xanthine	β-carotène
Mandarine	**7,75**	**6,46**	**30,50**	**69,20**
Orange	**29,30**	**27,70**	**0,76**	**50,30**
Citron	**2,95**	**0,81**	**0,81**	**10,30**
Pamplemousse	**0,80**	**0,51**	**0,40**	**0,96**

I.7.2. Fibres

Les écorces d'agrumes sont riches en fibres (13,9-78,66 g/100g bs) et surtout en fibres hydro-solubles (pectines). En effet, les teneurs en pectine varient selon la variété d'agrumes : 2,58-3,73% pour la mandarine, 6,52-13,00% pour le citron et 0,22-23,02% pour les oranges d'agrumes contiennent aussi des fibres insolubles (l'hémicellulose, la cellulose et la lignine).

Les teneurs (tableau I.2) en lignine sont de l'ordre de 7,52% pour les oranges et de 13,54% pour la mandarine [3], alors que pour la cellulose, c'est l'orange qui a la teneur la plus élevée par rapport à la Mandarine et au citron respectivement 30,53% et 23,06%.

Tableau I.2. Composition en fibres des écorces d'agrumes [3,15].

	Classes des fibres (% bs)			
Variété	**Pectine**	**Hémicellulose**	**Lignine**	**Cellulose**
Citron	**6,52-13,00**	**7,56**	**23,06**	**8,09**
Orange	**0,22-23,02**	**7,52**	**37,08**	**11,04**
Mandarine	**2,58-3,73**	**13,54**	**30,53**	**11,04**

I.7.3. Minéraux

Les écorces d'agrumes sont riches en minéraux majeurs (Ca, Mg, K, Na) et quelques Minéraux mineurs (Zn, Fer, Cu). Ces teneurs varient selon la variété considérée d'agrumes (Tableau I.3). oranges Maltaise sont riches surtout en calcium (1201,21mg/100g bs) et en potassium (220,40 mg/100g bs) alors que les mandarines sont, essentiellement, riches en potassium (641-831 mg/100g bs) [16] . Concernant les éléments mineurs, on remarque que les oranges « Maltaise » contiennent des concentrations appréciables en zinc, en cuivre et en fer (1,86 ; 1,13 ; 1,58 mg/100g bs) Par apport à la mandarine qui en contient respectivement 0,42 ; 0,31 ; 2,67 mg/100g.

Tableau I.3. Composition en minéraux des écorces d'agrumes [16,17,18].

Minéraux	Teneurs (mg/100g bs)			
	Orange Maltaise	Orange Thompson	Mandarine	Citron
Potassium	220,40	816,24	641-831	527,93
Sodium	312,89	148,28	-	188,00
Calcium	1201,21	485,73	363-584	747,36
Magnésium	156,77	111,09	63-104	182,08
Zinc	1,86	1,43	0,42-2,82	8,61
Cuivre	1,13	1,58	0,31-2,26	1,19
Fer	1,58	7,96	2,67-9,38	7,87

I.7.4. Huiles essentielles

Les écorces d'agrumes sont riches en huiles essentielles qui sont localisées dans des glandes situées dans le flavédo. Ces huiles essentielles sont extraites à partir des écorces par unesimple pression à froid ou bien simultanément avec l'extraction du jus.

En effet, les huiles essentielles d'agrumes peuvent être extraites à froid. Ces huiles sont ensuite entraînées par un courant d'eau froide. Une émulsion constituée d'eau et d'huile se forme [19]. Les huiles essentielles des écorces d'agrumes peuvent aussi être extraites par la distillation à la vapeur ou l'hydro-distillation et par des solvants organiques [20]

I.8. Utilisation des agrumes

Les agrumes sont utilisés dans plusieurs domaines de la vie en raison de leur richesse en composés précieux, de sorte que leurs pelures et graines sont considérées comme des sources vitales pour diverses utilisations dans les secteurs alimentaire et non alimentaire, où les composés présents dans les pelures d'agrumes peuvent être utilisés comme additifs alimentaires, molécules secondaires, ou source de pectine, d'huiles essentielles, de polyphénols, de carotène, de fibres alimentaires et de jus. Il est également utilisé pour les cosmétiques et les médicaments [21].

I.9. Généralités sur les fruits étudiés :

Les agrumes sont originaires du Sud-est Asiatique. Ce sont des arbres de la famille des Rutacées composés de 156 ou de 16 espèces, selon que les auteurs ont ou n'ont paspris en compte les hybrides [22] La diffusion des agrumes à travers le monde s'est faite très lentement. Le bigaradier, le citronnier et l'oranger ont été introduits dans le bassin méditerranéen vers la moitié du XIIe siècle, et le mandarinier au XIXe siècle. L'introduction des agrumes en Afrique de l'Est a été faite par les commerçants Arabes et hindous vers le XIVe siècle [22] (L'expansion dans le sud de l'Europe au XVe siècle est le fait des portugais, qui les ont exportées d'Asie. Au moment de la conquête, l'orange traverse l'atlantique avec le Bigarade, la lime et le cédrat. Ces dernier-sont été cultivés dans les Antilles, au Mexique et en Amérique du sud [22].

I.9.1. Orange

- **Définition**

L'oranger est un petit arbre ou arbuste, pouvant atteindre 10 à 15 m de hauteur environ. L'arbre est à rameaux nombreux ; formant une cime touffue, avec un feuillage vert sombre, glabre, persistant et légèrement ailé. Les feuilles sont persistantes, cireuses, coriaces et alternes, la floraison blanche très parfumée, Le fruit est une baie, ronde ou allégée, savent pourvue d'un mamelon proéminent du côté opposé au pédoncule fructifère [23].

Les fruits mettent 10 à 12 mois pour murir, ils sont de taille moyennée de couleur caractéristique orange L'intensité de la couleur et la forme du fruit sont caractéristiques pour chaque variété [22]. La figure (I.4). Montre les feuilles, fleurs et fruits d'oranger.



Figure I. 4 : Feuilles, fleurs et fruits d'oranger [22].

- **Les principales parties d'un arbre fruitier d'orange**

1. **Racines :** Elles sont responsables de l'ancrage de l'arbre dans le sol et de l'absorption de l'eau et des nutriments.
2. **Tronc :** C'est la partie principale de l'arbre qui supporte les branches et transporte la sève entre les racines et le reste de l'arbre.
3. **Branches :** Elles se développent à partir du tronc et portent les feuilles, les fleurs et les fruits.
4. **Feuilles :** Elles sont cruciales pour la photosynthèse, un processus par lequel les plantes produisent de la nourriture en utilisant la lumière du soleil, le dioxyde de carbone et l'eau.
5. **Fleurs :** Elles se forment sur les branches et sont essentielles pour la reproduction de l'arbre chez l'orange, les fleurs sont généralement blanches et dégagent un parfum agréable.
6. **Fruits :** Ce sont les oranges elles-mêmes, qui se forment à partir des fleurs fécondées. Elles contiennent les graines de l'arbre et sont riches en vitamines et en saveur [24].

- **Classification**

Taxonomiquement, les oranges douces appartiennea :

Ordre : Sapindales

Sous-ordre : des geraniineae

Classe : des dicotyledoneae

Famille : Rutaceae

Genre : Citrus

Espèce : Citrus sinensis

- **Composition chimique et valeur nutritive d'orange**

L'orange contient de glucides (40% de saccharose), de la vitamine C, vitamines P, B1, B9, E, provitamine A. Riche en calcium, riche en pectines, elle a un rôle de régulateur du transit intestinal. Elle contient une flore mésophile (levures et lactobacilles) indispensable pour une bonne digestion [25]

Glucides : 8.5 à 12 % dans le fruit à maturité, représente par le saccharose (40 %). Fructose et glucose.

Acides organiques : 1.2 %, surtout de l'acide citrique et de l'acide malique.

Autres composés Energétiques : Lipides concentres dans les pépins peu de protéines.

Vitamines : Teneur élevée en vitamine C (40 a 80 mg pour 100g). Vitamines hydrosolubles qui sont toutes des vitamines du groupe B (B1 et B9, en particulier), vitamine A (0.05 a 0.2mg pour 100g), vitamine E (0.24mg pour 100g).

Minéraux : Calcium, Magnésium, Potassium et Phosphore

Oligoéléments : Fer, Cuivre, Zinc, Manganèse, Nickel, Iode, trace de Bore et de Sélénium

Fibres : Une teneur de 2.4 % en moyenne, elles ont l'originalité d'être riches en pectine (environ 50 %) Flore mésophile Levures et lactobacilles indispensables à sa bonne digestion Flore

Mésophile : Levures et lactobacilles indispensables à sa bonne digestion

Substances aromatiques : Ce sont des composés complexes caractéristiques de ce fruit (aldéhyde, esters… etc.), des essences odorantes [25].

Pigments : Donnent à la pulpe sa couleur plus ou moins marquée jaune orange pour les flavonoïdes et les caroténoïdes, jaune pour les xanthophylles, rouge ou rouge violace pour les anthocyanex.

I.9.2. Citron

- **Définition**

Le citronnier, un membre de la famille des Rutacées, est un petit arbre (arbuste) vert et aromatique dont la taille peut varier de 2 à 10 m de haut, porte 5-6 branches charpentières très fournies en rameaux, les racines superficielles forment un réseau dans les 80 premiers centimètres de sol. Les feuilles des citronniers sont des feuilles vertes, alternatives et persistantes, très adurantes en raison des multiples poches à essence qu'elles contiennent, qui sont visible à l'œil nu [26].



Figure.I.5 : Feuilles, fleurs et fruits de citron [26].

- **Les principales parties d'un arbre fruitier de citron**

Comprennent les racines, le tronc, les branches, les feuilles, les fleurs et les fruits. Les racines sont généralement superficielles et préfèrent un sol légèrement acide ou neutre. Le tronc soutient l'arbre et peut atteindre 5 à 8 cm de diamètre. Les branches poussent à partir du tronc et soutiennent les feuilles et les fruits. Les feuilles sont oblongues, en forme de lancette et disposées alternativement sur les branches. Les fleurs sont petites, blanches et ont une teinte violette,

poussant en petites grappes. Les fruits, appelés citron, sont de forme ovale, jaunes et ont une peau épaisse et aromatique et une pulpe juteuse et acide. Le citronnier peut vivre de 50 à 80 ans [27].

- **Classification**

Selon Padrini et al. (1996) la classification de citron est la suivante :

Ordre : Sapindales

Famille : Rutaceae

Genre : Citrus

Espèce : Citrus limon

- **Composition chimique et valeur nutritive du citron.**

Comme les autres agrumes, le citron est un fruit très juteux renfermant 90%d'eau, fortement acide (pH inferieur a 3). L'acidité est due Essentiellement à l'acide citrique accompagne de faibles quantités d'acides malique, Caféique et férulique Le citron est un fruit remarquable par sa haute teneur en vitamine C et d'un large éventail de vitamines du groupe B avec des quantités Considérables de flavonoïdes (naringosides, hesperidosides). La teneur de ce fruit en glucides est faible mais les fibres (cellulose, hémicelluloses et pectines) représentent 2,1% du poids total. La teneur en protéines ne dépasse pas 1g/100g. Diverses substances minérales ont été identifiées dans le citron. Le potassium est le minéral le plus abondant [28].[29] la composition biochimique moyenne du citron (pour 100g de fruit frais) (Tableau I.4).

Tableau I.4 : Composition biochimique moyenne du citron [29]

Composition	Teneur
Eau	**90,20 g/100 g**
Glucides	**3.16/ 100g**
Protéines	**0,70 g/100g**
Lipides	**0,60 g/100g**
Acides organiques	**4,88 g/100g**
Fibres alimentaires	**0,50 g/100g**
Les vitamines	**51,26 mg/100g**
Les minéraux	**211,95 mg/100g**
Apports énergétiques	**36,48 K Calories**

I.9.3. Mandarine

- **Définition**

La mandarine Blanco est un fruit originaire du nord-est, d'inde, de chine et japon. C'est est un fruit de 6,5 à 7,5 cm, elle est de forme aplatie et composée de 9 à 12 quartier juteux (Figure I.6) [30]. Les mandarines et leurs hybrides, dénommés petits agrumes, concurrencent aujourd'hui les orange sur le marché des fruits frais. Ce sont des fruits juteux à chair fondante et parfumée, présentent un rapport sucre/acide équilibré. Les différentes variétés de mandarine se caractérisent par la grande diversité de leurs caractères morphologiques [31].



Figure I.6 : fruit et feuilles de mandarinier [26]

- **Les principales parties d'un arbre fruitier de mandarine**

Un mandarinier, comporte plusieurs éléments clés. Le tronc est la tige principale de l'arbre, qui supporte les branches sont les extensions du tronc, qui contiennent les feuilles et les fruits. les feuilles sont vertes, plates et de forme ovale et sont utilisées pour la photosynthèse, qui est le processus du soleil en énergie. Les fleurs sont petites et blanches et produisent le parfum odorant caractéristique des orangers. Le fruit du mandarinier est la mandarine, qui est une sorte d'oronge petite et sucrée. La peau de mandarine est lâche et facile à peler, et le fruit est divisé en segments faciles à séparer. La mandarine est riche en vitamine C, ainsi qu'en minéraux et acides. L'arbre a également des racines, qui absorbent l'eau et les nutriments du sol, et une couronne, qui est la partie supérieure de l'arbre où poussent les branches et les feuilles [32].

- **Les Variétés de mandarine**

Il existe plusieurs variétés de mandarines

- Mandarine (Citrus reticulata Blanco.) :
- Mandarine commune (Citrus reticulata « Ponkan »)
- Clémentine
- Tangerine
- Satsumas (Citrus un Shin) : mandarines précoces, déjà mûres quand la peau est en cor verte.
- Mandarines méditerranéennes Willow Lear (Citrus deliciosa): les fruits sont sphériques et aplatis aux pôles avec une peau fine, lisse, colorée en jaune orangée.
- La pulpe, orange clair, est juteuse, tendre, agréablement parfumée mais présentant de nombreux pépins [33].

I.10. Les biosorbants

En raison de la libération de substances et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs travaux ont examiné les possibilités de modification de leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques [34].

I.10.1. Définition et origine des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pèche. L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé.

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

Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds [35], [36], la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants [37] , pour la fixation des ions métalliques les épluchures de grenadier [38]; déchet de thé [39], cendre d'enveloppe de riz [40], pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane [41], la sciure de bois [42], des écorces d'ail [43], marc de café [44], de papaye [45], des fibres marines [46].

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux. Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc. [47].

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

Afin de contribuer au développement de nouveaux adsorbants ou à l'amélioration de ceux existants, la grande majorité des travaux de recherche considère les déchets agricoles qui présentent toujours un coût insignifiant [48,49].

En effet les sous-produits agricoles se composent généralement de lignine et de cellulose en tant que constituants principaux et peuvent également inclure d'autres groupes fonctionnels polaires de lignine, les groupes d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, carboxyliques, phénoliques et d'éther. Ces groupes ont la capacité dans une certaine mesurée lier les métaux lourds par donation d'une paire d'électrons pour former des complexes avec les ions métalliques en solution [50, 51].

I.10.2. 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. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables [54, 52], 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 [55]. L'intérêt de ces composés vient du fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique que pour les propriétés d'adsorption des biosorbants.

Le terme biomasse (de grecque, bio, la vie + maza ou la masse) se rapporte à plusieurs matériaux comme le bois, les récoltes boisées de recyclage, les déchets agricoles, le recyclage d'espèce herbacée, les résidus industriels, les déchets de papier, les déchets solides municipaux, la sciure de bois, les bio solides, les herbes, les déchets issus des transformations des produits alimentaires, les plantes aquatiques, les déchets des animaux, d'algues, etc. [56]. Les plus grandes catégories d'hydrate de carbone qui sont prépondérants dans la composition de ces biomasses sont la cellulose et les hémicelluloses (holocellulose).

La méthode de Van So est [57] est la plus utilisée pour analyser quantitativement la fraction pariétale de ces matériaux, cette méthode repose sur une série d'hydrolyses sélective et permet de la distinguer, par analyse gravimétrique, les résidus d'hydrolyse des quatre fractions de plus en plus résistantes : les solubles, les hémicelluloses, la cellulose et la lignine. Mis au point pour l'analyse de la valeur nutritionnelle de fourrages destinés à l'alimentation animale, ce protocole peut être mis en œuvre sur compostes, déchets ou d'autres catégories [58].

a. Cellulose

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (voir figure I.7). Elle est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule $(C_6H_{10}O_5)$ n (n compris entre 200 et 14000) [59].

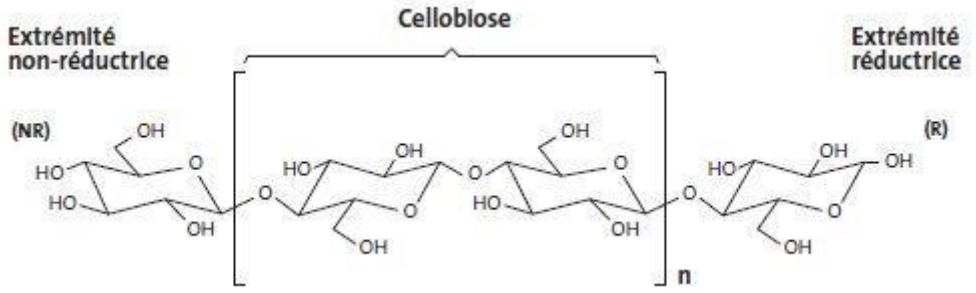


Figure I.7. La structure de la cellulose, le glucose est le monomère de cellulose, la cellobiose est le dimère [51].

b. 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.

Différemment à la cellulose, les hémicelluloses se composent de différentes unités de mono-saccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau. Les hémicelluloses sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, et agir comme le ciment liant les micelles et la fibre de cellulose [60]. Parmi le sucre le plus important des hémicelluloses, la xylose (voir figure 8).

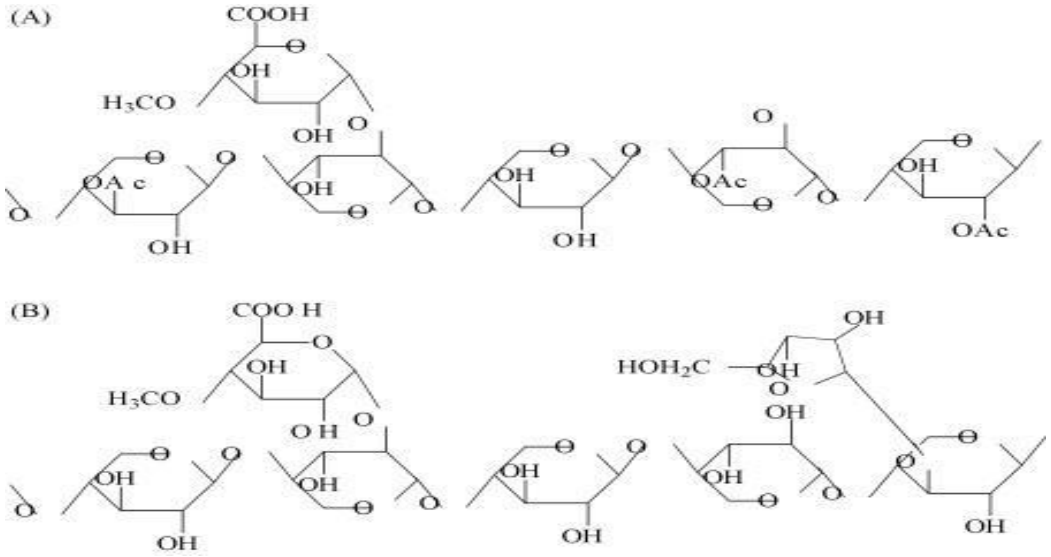


Figure I.8. Illustration schématique des xylènes : (A) structure partielle de xylène de bois dur et (B) structure partielle de xylène de bois tendre [51]

c. 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 (I.9).

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.

La lignine a une forte résistance aux réactions chimiques, une superficie élevée (180m2/g) [60]. Le poids moléculaire de la lignine polymère change de 2000 en 15.000 g/mol [61]. Ces propriétés de lignine indiquent son grand potentiel comme matériau d'adsorption pour retenir les métaux lourds des eaux résiduaires. Sa structure comporte une variété de groupements fonctionnels, comme l'hydroxyle, le méthoxyl et le carbonylique, qui lui confèrent une polarité élevée [34, 62, 51].

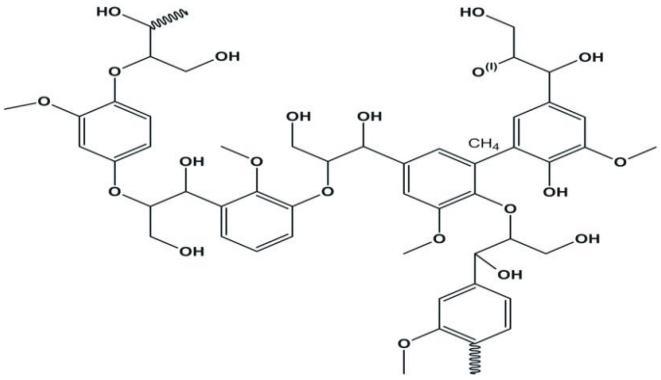


Figure I.9. Illustration schématique des unités formant la lignine [51]

La lignine est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée comme biosorbant. C'est le cas, entre autre, de la lignine extraite de la bagasse, [63] dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du cadmium est de 0,519 et 0.338 m mol/g respectivement. Pour leur part, d'autres chercheurs [64] ont obtenu des capacités d'adsorption respective de 1.37 et de 1.22 m mol/g vis-à-vis du cuivre et du cadmium pour une lignine préparée à partir d'un extrait de pulpe d'eucalyptus.

d. Les tanins

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcools du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoique) et les acides polyphénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les parties d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits) et comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants.

L'efficacité des sous-produits dérivés de l'industrie du bois pour l'adsorption est déterminée par leur contenu en tanin et en lignine. En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous- produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds [65].

Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Il arrive toutefois qu'un prétraitement chimique soit nécessaire pour les matériaux riches en tanin, en vue de pré- venir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques

e. La chitine/chitosane

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la figure (I.10), est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [66]. 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.

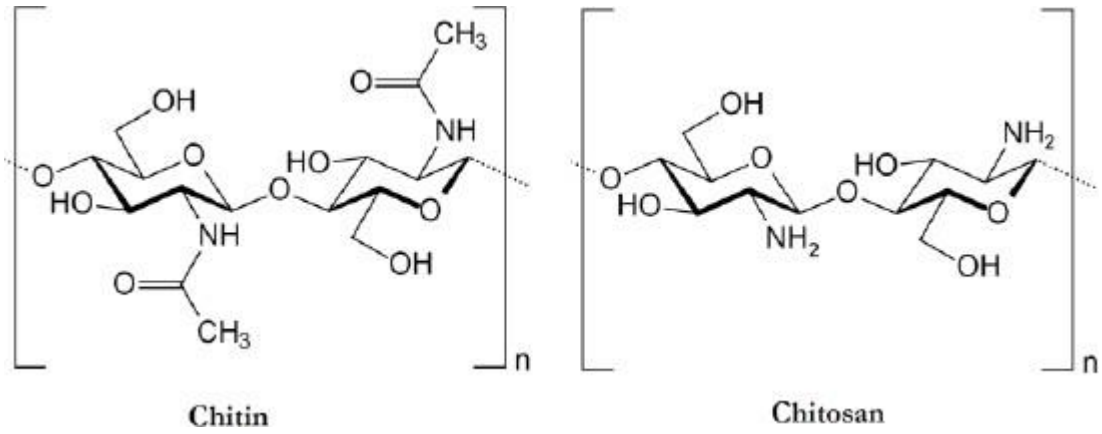


Figure I.10. Structure de la chitine/chitosane [66].

Par exemple la carapace de crabe a été utilisée comme adsorbant par [67] et a montré une capacité maximale d'adsorption de 243. 9 mg/g vis-à-vis du cuivre. Cependant le dérivé déacétyle de la chitine, le chitosane, est le plus utilisé comme adsorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption [66]. Il importe aussi de souligner que ce matériau présente un potentiel d'adsorption remarquable vis-à-vis d'une grande variété de colorants avec des capacités d'adsorption souvent supérieures à celles des charbons actifs commerciaux [68].

f. Les pectines

Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaîne secondaires. Les monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique.

Le rôle des pectines est mis en évidence de façon plus spécifique par [53], lors de l'étude de la fixation des cations métalliques sur les pulpes de betteraves. Ainsi, en raison de la présence de fonctions carboxyliques, l'acide galacturonique confère de bonnes propriétés adsorbantes aux substances pectiques vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse. La similitude de la pectine et de l'alginate a fait que certaines écorces de fruits sont des biosorbants prometteurs.

Cependant leur potentiel de biosorption a été seulement étudié jusqu'à un degré limité malgré leur disponibilité abondante au coût minimal.

I.10.3. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse

a. Fraction soluble

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement de l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation en traitement des eaux. Quoiqu'elle puisse comporter une partie minérale, la fraction soluble des biosorbants est en générale majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT) [69], ou par la teneur en carbone organique dissous.

b. Gonflement

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec le solvant. Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu [53]. Il est exprimé par le rapport un volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement des biosorbants est de nature à entraver leur utilisation en lit fixe.

c. Capacité de rétention d'eau

L'évaluation de la capacité de rétention d'eau (CRE) d'un biosorbant correspond à la mesure de son affinité pour l'eau. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres intrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants.

I.10.4. Facteurs modifiants la mobilité des éléments métalliques

a. Le pH

Le pH constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution. D'une façon générale, lorsque le pH augmente, les cations sont moins solubles et les anions sont plus solubles [70]. De plus, l'augmentation de pH induit souvent la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques. Cependant, elle entraîne

également la dissolution de matières organiques et la formation consécutive de complexes organo-métalliques plus solubles [71]. Les variations de pH ont donc des conséquences complexes et parfois contraires sur la mobilité des métaux lourds, en particulier en présence de ligands organiques et inorganiques.

b. Le potentiel redox

Le potentiel redox permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, les formes oxydées prédominent pour un potentiel redox élevé, alors que les faibles valeurs favorisent l'apparition d'espèces réduites.

De plus, la modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des métaux lourds. D'autre part, la dissolution des (hydro) oxydes est favorisée entraînant de manière opposée la solubilisation des métaux associés [72]. Par conséquence, l'influence des conditions oxydo réductrices apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH. En raison du nombre important des couples redox et de la cinétique des réactions, l'influence du potentiel redox est souvent difficile à comprendre.

c. La température

La température a un impact direct sur la mobilité des éléments métalliques en déplaçant les équilibres des réactions de dissolution - précipitation et co- précipitation, et un impact indirect, en modifiant la teneur en eau du solide, le pH ou le potentiel redox [73].

I.10.5. Modification des biosorbants (activation physique et chimique)

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit fortement poreux. Les procédés divers de préparation des charbons actifs se rattachent à l'un des deux modes d'activation dénommés activation physique et activation chimique. L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption des écores de fruite en lui faisant subir un traitement chimique ou physique [74].

a. Activation physique

L'activation physique suit deux phases. La première phase, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500 °C). Elle a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'une carbonisation. Ensuite, le matériau subit une

activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone ou encore par un mélange de ces gaz. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 $m^2 \cdot g^{-1}$), alors que l'arborisation originale n'a en générale qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 $m^2.g^{-1}$) [75].

b. Activations chimique

Utilisée généralement pour l'élimination des impuretés et les différents cations échangeables, elle se fait en général en utilisant des acides forts, sulfurique, chlorhydrique et nitriques. Par contre la charpente de Si n'est pas affectée par l'activation, son taux augmente dans le matériau. L'activation aux acides forts a ses avantages comme elle a ses inconvénients, car elle accroît la surface spécifique mais détruit brutalement la C.E.C. le tableau I.5 illustre les avantages et les inconvénients de l'activation physique et chimique.

Tableau I.5. Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique et physique [76].

	Avantages	Inconvénient
Activation chimique	• Temps d'activation plus courts	• Processus corrosif
	• Températures de pyrolyse plus basses (400°C à 800 °C)	• Exige d'étape de lavage
	• Un meilleur contrôle des propriétés textu-rales	• Les impuretés
	• Haut rendement	• Inorganiques Plus cher
	• Grande surface spécifique	
	• Microporosité bien développé Distributions de taille des micropores étroites	
	• Réduction de la teneur en matière minérale	
Activation physique	• Absences des impuretés	• Deux étapes de préparations
	• Processus non corrosif	• Températures d'activation plus élevées de (800 °C -1000 °C)
	• Moins cher	• Mauvais control de la porosité

II.1. Introduction

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 [77].

II.2. pollution de l'eau

La pollution de l'eau peau être définit comme la dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles par des déchets ou sous-produits, solides, liquides ou gazeux d'origines diverses. Ce phénomène qui affectées rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat d'énormes quantités de rejets des déchets [78].



Figure II.1. La pollution de l'eau

II.3. la source de la pollution

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les 3⁄4 des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagère).

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun. [79].

II.3.1. La source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la Transformation de matières premières en produits industriels.

Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la Précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [80]

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agro-alimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie).

Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l [81]

II.3.2. La source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H2CO3. On comprend ainsi qu'une concentration de CO2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [81].

II.3.3. La source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [81]. Ce type de Pollution s'est intensifiée depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé.

La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

II.3.4. Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H2CO3. On comprend ainsi qu'une concentration de CO2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [80].

II.3.5. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [81].

II.4. Les Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer.

Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels.

Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires.

À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les micro- organismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris.[82]. Le seuil de toxicité de polluants organiques est présenté sur le tableau (II.1).

Tableau II.1 : Seuil de toxicité de polluants organiques.[82]

Polluants	Procédé aérobie	Nitrification	Procédé anaérobie
	(Valeur Limite en mg/l)		
Hydrocarbures	50	50	50
Phénol	50 (1000)	10	(*)
Dinitrophénol	5	(*)	5
Pentachlorophénol	5	(*)	5
Chloroforme	20	20	10
Chlorure de méthylène	50	(*)	(*)
Chlorure	15000	(*)	(*)
Nitrites	40	(*)	(*)
Sulfites	20	(*)	(*)
Ammoniac	1600	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants. **(**) : Après acclamation des bactéries.**

II.5. Les Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [83].

Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels.

En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes. A titre indicatif le tableau (II.2) suivant présente le seuil de toxicité des polluants minéraux en France.[82]

Tableau II.2 : Seuil de toxicité des polluants minéraux en France.[82]

Polluants	Procédé aérobie	Nitrification	Procédé anaérobie
Cuivre	2	1	1
Zinc	5	0.5	5
Plomb	1	0.5	5
Chrome	5	2	5
Nickel	1	0.5	2
Cadmium	0.2	0.5	(*)
Sulfures	20(50) **	(*)	100
Cyanures	1(51) **	(*)	(*)

(*) : Résultats insuffisants (**) : Après acclimations des bactéries.

II.6. Paramètres de pollution des eaux

II.6.1. Les matières solides en suspension (MES)

L'eau contient de nombreux composés qui peuvent se regrouper en trois catégories :

a. Les matières en suspension : ces produits peuvent être d'origine minérale (sable, limons, argiles) ou organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animal, acides humiques ou fulviques) et les microorganismes tels que bactéries, plancton, algues et virus.

b. Les matières colloïdales :ce sont des particules de plus petites taille que les MES (supérieure à 1 micron) dont la décantation est lente.

c. Matières dissoutes : ce sont généralement des cations ou des anions, on peut trouver notamment des gaz comme O_2, CO_2, H_2S.

II.6.2. les micro- organismes

L'origine de la pollution microbiologique peut être au niveau de la ressource (eau Brute, ouvrage de captage), mais elle peut être aussi dans le réseau ou dans les ouvrages de stockage. Aussi comme mentionné auparavant, au cours de son transport, l'eau peut subir des dégradations et notamment des contaminations microbiologiques.

Ce sont, par exemple, les intrusions de pollutions extérieures par des retours d'eau ou des fuites, des phénomènes de corrosion ou de perméabilisassions liés à la nature des matériaux [84].

II.6.3. Les éléments nutritifs

L'agriculture n'est pas la seule responsable des rejets dans l'environnement d'azote, de phosphates et d'autres éléments nutritifs bien que dans les pays développés, elle joue un rôle majeur à cet égard et est d'environ les 2/3 des rejets d'azotes dans les masses superficielles d'eau douce et de mer et d'environ 1/3 de phosphore [83].

L'azote est déjà présent en abondance dans la nature comme résidu de la vie des végétaux (humus du sol), des animaux (lisiers) et des hommes (rejets d'eaux usées industrielles ou domestiques).

Il peut aussi être apporté par des engrais minéraux de synthèse. Les nitrites sont rarement présents dans les eaux de surface (moins de 1mg/l), mais leur présence peut être suspecte car elle est souvent liée à une détérioration microbiologique de l'eau.

En revanche, les nitrates (stade final de l'oxydation de l'azote) sont beaucoup plus abondants. Ils sont très solubles et peuvent s'infiltrer dans le sol et dans les eaux souterraines ou se déverser dans les cours d'eau par ruissellement. Les limites imposées en 2001 sont de 50 mg/L et de 0.1 à 0.5 mg/L pour les nitrates et nitrites, respectivement [85].

II.6.4. Les phénols

Le phénol est un polluant organique de l'eau, sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (OH^-). A température ordinaire, Il se Présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique).

Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une dose de 1mg/L est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0.1µg/l [86].

II.6.5. Les colorants

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille.

L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIXème siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers [87].

Il est connu que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée. Ce qui se traduit par des transitions des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité.

Il est connu également que les substances colorées contiennent des composés qui contribuent hautement à leur intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques, ceux qui confèrent aux colorants, une structure assez complexe.

Ces chromophores possèdent souvent des aux chromes tels que : OH, NH_2 et les halogènes. Ils contribuent ainsi à l'augmentation de l'intensité de l'absorption donc de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat [88].

a. Définition

Les Colorants sont des substances capables d'apporter une coloration à un support en s'y fixant. Cette propriété est fondamentalement liée à la structure et à la composition chimique de la substance. En effet, un colorant est un corps « chromogène » qui absorbe la lumière dans le visible et qui réfléchit les couleurs complémentaires de celles absorbées. Ce phénomène résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés « chromophores » [89].

b. 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 vie quotidienne. 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 [89].

c. 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 (1%)**
- **Matières plastiques et élastomères (10%)**
- **Cuire et fourrures (3%)**

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [90].

d. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique plus précisément de la nature des groupements chromophores (classification chimique) et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) et de la couleur qui dépond à son tour aux groupements auxochromes (classification tinctoriale).

d.1. Classification chimique

- **Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe -N=N-. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophore azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et par réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols.

Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïque qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50% [91,92]. Environ de la production mondiale de colorants. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [90].

➢ **Les colorants triphénylméthanes**

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.Ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

➢ **Les colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyesters, acétate et tri-acétate de cellulose.

➢ **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent.

Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales [93,94].

➢ **Les phtalocyanines**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du décane benzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

d.2. Classification tinctoriale

- **Colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [95,96].

- **Colorants basiques ou cationiques**

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [97, 98]. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

- **Colorants à complexe métallique**

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels déchrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [99].

- **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de types thiazidiques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [100, 101].

e. Les colorants utilisés dans cette étude

- **Le bleu de méthylène**



Figure II.2. Le bleu de méthylène en poudre



Figure II.3. Le bleu de méthylène liquide

Le bleu de méthylène est un dérivé de phénothiazine, un colorant cationique, il existe comme une poudre verte foncé sous plusieurs formes hydratées : monohydrate, d'hydraté, Tri hydraté et pentahytraté, le plus courant c'est le tri hydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le bleu de méthylène se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et l'introduction d'un atome d'hydrogène [102].

Il est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

- Un antiseptique, un antirhumatismal.
- Coloration du coton, bois, soie et papier.
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- Un photosensibiliser actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [102].

➢ **Le violet de gentiane**

Le MV10B est un polluant récalcitrant, c'est-à-dire qu'il est difficile d'être métabolisé par des microorganismes [103]. En conséquence, il est persistant dans l'environnement. De plus, le traitement biologique conventionnel des eaux usées les systèmes s'avèrent inefficaces dans le traitement du MV10B et peuvent donc entraîner une contamination grave de l'eau.

Le méthyle violet 10B (Chemical Abstracts Service n ° 548-62-9) a de nombreux noms communs, dont CI Basic Violet 3, Crystal violet et violet de gentiane. C'est un colorant triphénylméthane aux propriétés antibactériennes, antifongiques et anthelminthiques.



Figure II.4. Le méthyle violet en poudre violet



Figure II.5. La formule chimique de méthyle

Le violet de gentiane a été utilisé pour le traitement des infections fongiques et parasitaires chez les poissons et par voie topique pour les infections cutanées et oculaires chez Le bétail [104-105]. Il était auparavant utilisé dans les aliments pour volailles pour empêcher la croissance des moisissures et des champignons ; cependant, plusieurs pays ont retiré l'approbation ou l'enregistrement de cette utilisation. Chez l'homme, le méthyl violet 10B a été utilisé comme teinture capillaire, pour traiter les parasites intestinaux et pour le traitement topique des champignons [104-105]. Il a également été utilisé en médecine humaine pour traiter le sang détenu pour les transfusions afin de prévenir la transmission de la maladie de Chaggas causée par Try panosomacruzi. Il a également une activité en tant qu'agent antiviral topique.

Le méthyle violet 10B est utilisé dans les procédés industriels pour le bois, le cuir, la soie, le nylon, le papier et les rubans et aussi comme teinture biologique. La contamination de l'environnement peut se produire, car environ 10 à 15% de tous les colorants sont perd

directement dans les eaux usées lors du processus de teinture. La violette de gentiane dans l'eau provenant de la contamination du fait de ses applications industrielles ou de son utilisation illégale en aquaculture est efficacement absorbée de l'eau par les poissons.

II.7. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico et biologiques :

II.7.1. Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

II.7.2. Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaoH, HCl, H_2O_2)
- Réduction (Na2S2O4),
- Méthodes de complexassions,
- Résine échangeuse d'ions.

II.7.3. Physique

Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),[106]

- Adsorption.
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

II.7.3.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [107]. L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide.

L'adsorbant. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine de faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition pour

l'adsorption entre molécules de tailles différents et le prix relativement élevé des matériaux [108].Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique.

- **Adsorption physique**

L'adsorption est un phénomène réversible qui résulte connecte molécules d'adsorbant sur la surface l'adsorbat à médiation des forces de Van Der Waal.

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de température [109].

Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible. La faculté d'un matériau A retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C (capacité d'échange cationique) [110,111].

- **Adsorption chimique**

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y alors formation d'un composé chimique à l'adsorbant. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant parfois une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [112.113].

II.8. Les procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en colorants ou en métaux lourds

II.8.1. Procédés chimiques

- **La précipitation des hydroxydes métallique**

Cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques. Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par élévation du pH mais, selon les procédés utilisés, la précipitation a lieu sous forme d'hydroxydes Ca $(OH)_2$, de carbonates ($NaHCO_3$) ou plus rarement, sous forme de sulfures.

Par ailleurs, la précipitation ne suffit pas toujours à elle seule pour réduire la concentration des ces polluants jusqu'aux seuils de rejets admissibles par les normes de qualité de l'eau [114]. De

plus, le rendement de la précipitation est étroitement lié à la composition de l'effluent. En effet, l'efficacité de la précipitation, selon Chen et Lin [115], diminue fortement en présence de certains composés, tel que l'EDTA, les phosphates ou les cyanures.

- **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 (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), 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 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 nanofiltration [116].

- **Les procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électro chimiques [117]. Leur développement est en plein essor depuis environ trois décennies. Elles consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène. Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photo catalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles ($OH^{\cdot}$) dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone et du processus Photo-Fenton, qui a largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photo catalyse hétérogène a aussi émergé depuis quelques années [118].

- **Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques**

Le tableau 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.

Tableau. II.3. Avantages et inconvénients des procédés chimiques

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

II.8.2. Procédés physicochimiques

- **La coagulation-floculation**

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires. Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al (III) ou Fe (III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de flocs.

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation.

De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau usée est soumise à certaines conditions de brassage. Ensuite un floculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des flocs lors du traitement de filtration [119].

Cependant, cette technique seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques ou des colorants [113]. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé.

Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement d'eaux par coagulation-floculation- précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût de traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

- **L'échange d'ions**

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ion sans valeur ou moins nocifs. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations des ions métalliques [120.121] à l'entrée sont relativement faibles (< 500 mg/L), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de 0.05 à 0.1 mg/L. En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates. Le procédé d'échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques. Il a été montré que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains adsorbants ligno cellulosiques chimiquement modifiés, comme par exemple les écorces de riz modifiées par l'acide chlorhydrique [122] ; ou par l'acide tartrique. [123]

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. En cas d'épuration d'effluent chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement. Pa ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes [124]. Ainsi, ces techniques sont parfois regroupées et désignées sous le vocable de « procédé de sorption »

- **Les techniques membranaires**

La perm-sélectivité des membranes a été découverte dès le XVIIIe siècle (Abbé Jean-Antoine Nollet, 1735). Cependant le développement industriel des techniques à membranes ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts. On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide, par diffusion afin d'en séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant.

Ce sont les techniques de dialyse qui ont permis d'effectuer les premières séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant. Cette approche a donné lieu au développement de :

- L'hémodialyse qui désigne l'élimination des substances toxiques du sang à l'aide d'une membrane ;
- L'électrodialyse qui consiste en une séparation à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres.

Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, microfiltration / ultrafiltration, nanofiltration) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse. Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différents) associés, possédant une structure asymétrique : une couche fine (d'épaisseur environ 50µm) supportée par une couche plus épaisse (>100µm).

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en oeuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- Le fluide à traiter ;
- Le fluide traité (une solution à dépolluer, une eau à dessaler…) ;
- La membrane.

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre spontanément vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système [103].

II.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné une idée générale sur la pollution de l'eau, tout d'abord on a illustrés les différents polluants organiques et inorganiques ainsi que les différentes méthodes de traitements, ensuite nous avons finaliser par la description du processus d'adsorption et les méthodes d'activation abordées dans cette étude afin d'améliorer les propriétés physique et chimiques de ces matériaux en augmentant notamment le pourcentage de surface spécifique, de taille de pores et de leur capacité à absorber les polluants organiques et inorganiques .

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale de la biosorption sur des supports naturels écorces d'agrumes de polluants organiques et inorganiques contenues dans l'eau tels que des colorants et des cations de métaux lourds, respectivement. Comme mentionné auparavant, une description des différents supports utilisés pour l'adsorption ainsi que les méthodes de traitement physiques et chimiques appliquées sur ces derniers, ainsi que les méthodes d'analyses utilisées seront présentées [1].

III.2 Méthodologie expérimentale

Dans le but de la valorisation des déchets agricoles, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention d'une espèce métallique, des colorants ainsi qu'un composé métallique ont été testés. Cette étude repose sur la proposition de deux supports naturels qui sont les écorces d'orange locale, citron et mandarine. Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption des différents polluants à l'état brut et après avoir subi des traitements consistant en des activations thermiques et chimiques. Ceci a aussi permis d'examiner l'effet de ces traitements sur la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution de milieux aqueux. Tous les équipements et les méthodes de traitement sont présentés ci-dessous [1].

III.2.1. Matériels

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

2- Spectrophotomètre FTIR-8400 (INFRADER SPECTOPHOTOMETR/SHIMADZI).

3- pH-mètre (pH mètre /HANNA INSTRUMENTS) (STARTER 3100/OHAUS).

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

5- Agitateur magnétique et plaque chauffante (STUART et HOTPALTE).

6-Thermomètre (CHECKTEMP C°).

7- Balance analytique (ELECTRONIC BALANCE /JOANLAB).

8- Papier pH.

9- Etuve (MEMMERT).

10- Four à moufle (Nabertherm, Controller B180)

11- Tamiseur (ANALYSENSIEB- RETSH-5657 HAANW)

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 ($NaHCO_3$ 1%).

5- L'eau distillée.

6- Les Colorants

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

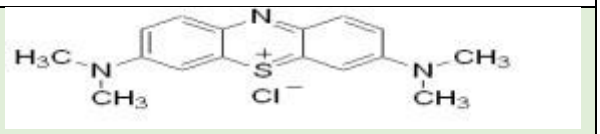
7-Les Métaux

- Sulfate de nickel ($NiSO_4$ $5H_2O$)

- **Bleu de méthylène**

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCI$ et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. [128] C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique, les différentes caractéristiques physicochimiques sont illustrées sur le tableau (III.1).

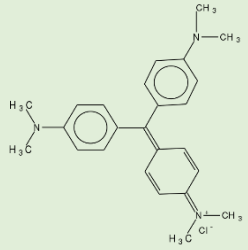
Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène [128].

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}	664 nm
Apparence	Poudre bleu foncé inodore
Solubilité dans l'eau	50 g·L^{-1}eau 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. Les différentes caractéristiques physicochimiques sont illustrées sur le tableau (III.2).[128]

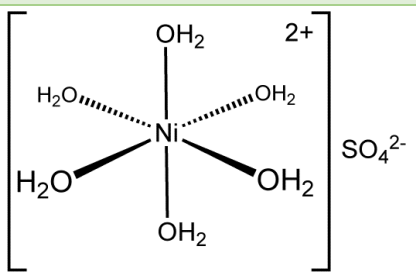
Tableau III.2. Caractéristiques physico-chimiques de violet de gentiane.

Formule brute	**$C_{25}H_{30}ClN_3$**
Structure chimique	
Dénomination chmique	Chlorure d'hexaméthylpararosanilinium
Masse molaire	408 g.mol-1
Λmax	586 nm
Apparence	Poudre vert foncé ou cristaux
Solubilité dans l'eau	4 g·l-1 (eau, 25 °C)
Utilité	Textile, Colorant en bactériologie

- **Le sulfate de nickel**

Le sulfate de nickel est un composé inorganique de formule chimique $NiSO_4$ sous forme anhydre. Il peut également se présenter sous forme hydratée. Ce composé bleu très soluble dans l'eau est une source courante d'ions Ni^{2+} en particulier pour l'électro-placage [129]. Les différentes caractéristiques physicochimiques sont illustrées sur le tableau (III.3).

Tableau III.3. Caractéristiques physico-chimiques de sulfate de nickel [129]

Formule brute	$NISO_4 (H_2O)$
Structure chimique	
Dénomination chimique	Sulfate de nickel
Masse molaire	154 75 $g.mol^{-1}$
λ_{max}	774 nm
Apparence	Poudre solide
Solubilité dans l'eau	293 g /L

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 [128] (STARTER 3100/OHAUS) équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre a été étalonné à l'aide des solutions tampons commerciales, voir figure (III.1)



Figure III.1. pH mètre

c. Analyse par FTIR

La Caractérisation des différents adsorbants (écorces d'orange de citron et de mandarine) 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 [128]. 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)**

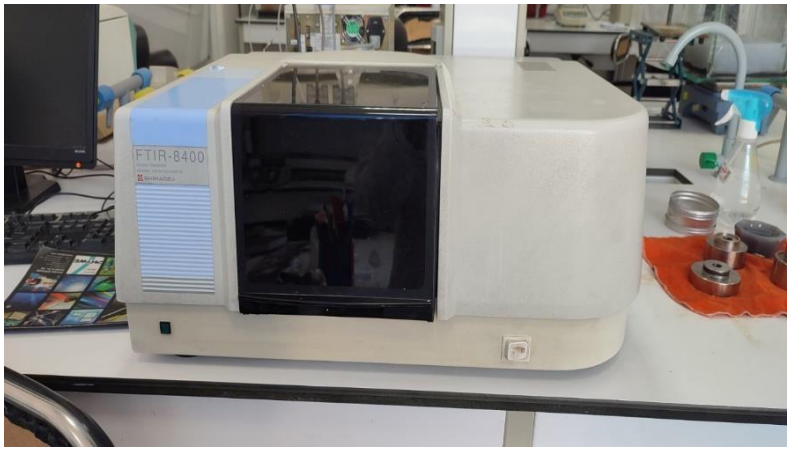


Figure III.2. Spectrophotomètre FTIR-8400

III.2.3 Préparation et caractérisation des matériaux

Les figure ci-dessous représentent les écorces d'orange (a) de citron (b) et de mandarine (c) 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) (c)

Figure III.3. Les écorces d′orange (a) les écorces de citron (b) et les écorces de mandarine (c)

a. Le lavage

Le lavage est effectué en mettant en contact le matériau 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 permet d'éliminer les impuretés et les résidus.

b. Le séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé au moyen d'une étuve (MEMMERT) entre une température 40 et 50°C pendant 24H en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux [123 ; 124].



Figure III.4. Etuve

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 différentes taille, la figure (III.5) représente les écorces d'orange (a) et de citron (b) mandarine (c) broyés à l'aide du broyeur de type FRITSCH industrie. 8 6580 Idar Oberstein.



Figure III.5. Les différentes écorces broyées (a) Orange (b) Citron (c) mandarine

d. Tamisage

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur (ANALYSENSIEB-RETSCH-5657 HAAN W) dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 2 mm. Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 250 mm ont été considérés pour les essais d'adsorption.



(a) **(b)** **(c)**

Figure III.6. Les différentes granulométries obtenues après tamisage des écorces (a) Orange (b) Citron (c) mandarine

III.2.4 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 Citron et de mandarine. Après un lavage préliminaire, ces déchets ont été calcinés à 500°C, avec exclusion d'air dans un four électrique (HERAEUS d-6450 HANAU) pendant 1 heure. Les produits obtenus ont été broyés dans un broyeur (FRITSCH industrie. 8 6580 Idar Oberstein) 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 250 mm. Cesderniers ont été conservés dans un dessiccateur, prêts à être utilisés.



Figure III.7. Traitement thermique (Calcination) des écorces d'orange, citron et Mandarine

b. Traitement par l'acide sulfurique

Pour ce traitement, 25 grammes de support considéré sont mélangés avec 250 ml de l'acide sulfurique (H_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

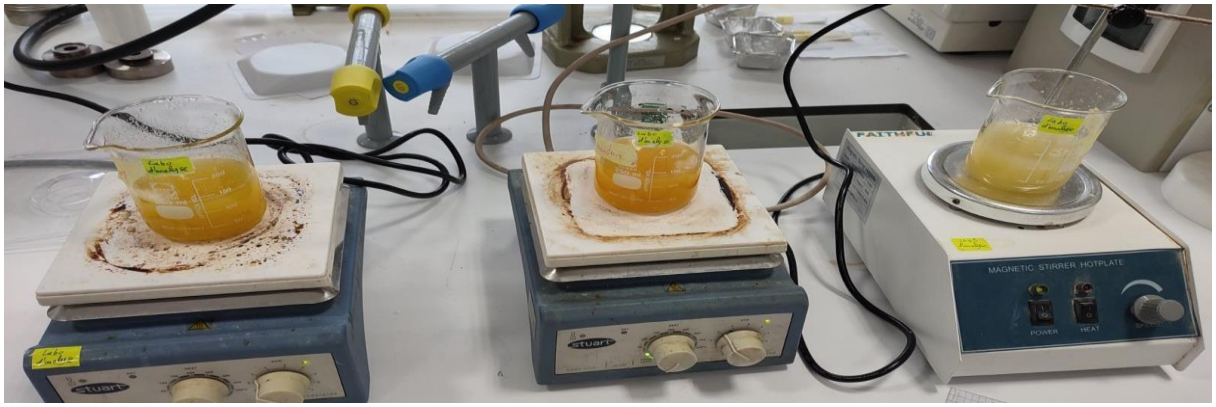
par l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide sulfurique, avant de subir une filtration sur papier filtre. Le produit obtenu est immergé dans une solution de bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ (1%) pendant une nuit afin d'éliminer la quantité d'acide sulfurique résiduaire. Finalement le produit obtenu est séché à une température modérée entre 40 et 50 °C jusqu'à un poids constant, prêt à être utilisé comme adsorbant [125]. 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 (III.1) suivante :

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

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 (Na OH) 0.1M (voir réaction 3. 2), donnant un rapport poids/volume de 1/5, qui est laissé au repos pendant 24heures, avant de subir un lavage par l'eau distillée jusqu'à l'obtention de la neutralité (Ph neutre) [126]. 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 250 mm. Le mécanisme de la réaction est représenté par la figure (III.2) ci-dessous.

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



(a) **(b)** **(c)**

Figure III.8. Le traitement des écorces avec le avec de la soude caustique (a) écorces d'orange(b) écorce de citron (c) écorces de mandrine

III.2.4d 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 (CH3COOH). 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 (III.3) de ce traitement est représenté comme suit [127] :

$$RNH_2 + 2HCHO + 2HCOOH \rightarrow RN(CH_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \qquad \textbf{(IIII.3)}$$



(a) **(b)** **(c)**

Figure III.9. Le traitement des écorces avec le formaldéhyde (Méthylation)

(a)écorces d'orange (b) écorce de citron (c) écorce de mandarine

III.2.4e 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 6 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 (III.4) et (III.5) suivantes [127] .

$$RNH_2 + CH_3COOH \rightarrow RNHCOCH_3 + H_2O \qquad \textbf{(III.4)}$$

$$RCH_2OH + CH_3COOH \rightarrow RCH_2OCOCH_3 + H_2O \qquad \textbf{(III.5)}$$



(a) **(b)** **(c)**

Figure III.10. Le traitement des écorces avec l'anhydride acétique (Acétylation)

(a) écorces d'orange (b) écorce de citron (c) écorce de mandarine

III.2.5 Caractérisation des matériaux

a. Caractérisation physico-chimique

- **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°Cpendant 24 heures[1].

- **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.

- ✓ **Capacité de rétention d'eau**

La capacité de rétention d'eau a été déterminée en mettant en contact 0.3g de matériau (250mm) 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 biosorbant sec [127].

$$T_{ret} = (m_{résidu} / m_i) \times 100 \qquad \text{(III.6)}$$

- **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 (250mm) sec (1g). Après avoir ajouté de l'eau distillée, la suspension a été homogénéisée et laissée au repos 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 duplicate.

$$T_g = (m_i - m_f / m_i) \times 100 \qquad \text{(III.7)}$$

mi : masse intiale.

mf :masse finale .

- **pH d'équilibre**

Le pH d'équilibre a été déterminé, en mettant 1 g de matériaux (250 mm) en contact avec100ml d'eau distillée (pH= 5.2±0.2). L'échantillon a été agité à 300 tr/min, pendant 24 heures. Les mesures du pH ont été effectuées toutes les 25 minutes à l'aide d'un pH-mètre (STARTER 3100/OHAUS) jusqu'à l'équilibre. Au terme des 24 h, le Ph d'équilibre des échantillons a été de nouveau mesuré.

- **Détermination de pHpzc**

• Préparation d'une solution de NaCl de (0.01N) ;

•Ajustement de pH (2, 4, 6, 8, 10 et12) puis introduction d'une masse de support ;

• Agitation pendant 48h (à une température ambiante) ;

• Mesure du pH final dans chaque solution

• Tracé du pH final en fonction de pH initial et de la bissectrice. L'intersection des deux donne le pHpzc.

III.6. Spectroscopie UV/Visible

La solution mère de chaque colorant (violet de gentiane, 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'à 5 mg/l.

La solution mère de sulfate de nickel a été préparée par dissolution de 8g 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 5 mg/l.

III.3.1 Principe d'une détermination par spectroscopie d'absorption

Un échantillon de la substance à examiner est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée ou variable, qui est absorbé.

III.3.2 La loi de Beer Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible (voir figure III.11). Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit ;

$$A = Log\frac{I_0}{I} = \varepsilon C L \qquad \textbf{(III.8)}$$

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 :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \qquad \textbf{(III.9)}$$

Avec :

C_0 : La concentration initiale de la solution.

C : La concentration finale de la solution.

R : le rendement de décoloration

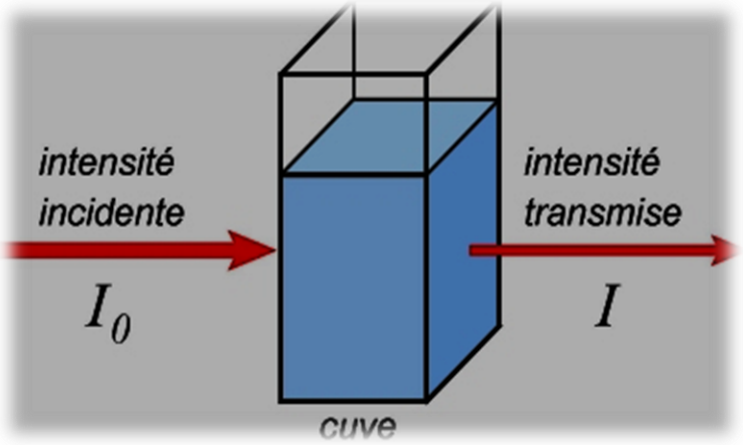


Figure III. 11. La loi de Beer Lambert.

Des écarts par rapport à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, une insuffisance de résolution ou des problèmes instrumentaux.

- **Validité de la loi de Beer-Lambet**

Bien que les équipements soient conçus avec un pouvoir de résolution élevé, de légères variations du coefficient spécifique d'absorption peuvent être constatées d'un équipement à un autre ou sur même équipement selon des conditions opératoires choisies, dues au fait que la loi

de Beer-Lambert n'est vraie que si le rayonnement est rigoureusement monochromatique, dû à la détermination du coefficient spécifique d'absorption apparent lié au mode opératoire retenu. Dans la pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert qui ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante



Figure III.12 : L'appareille de spectrophotomètre UV-Visible.

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 Les longueurs d'ondes maximales d'absorption obtenues pour les trois colorants sont respectivement, **664 nm et 586 nm** pour le **bleu de méthylène** et le **violet gentiane**, et **774 nm** pour **le sulfate de nickel.**

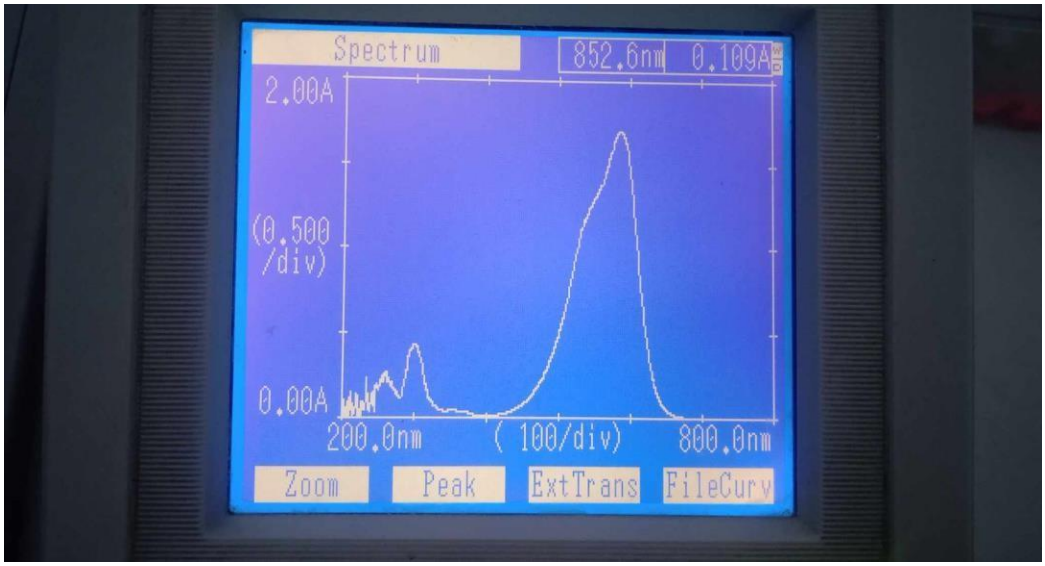


Figure III.13. Spectrophotomètre UV visible pour le bleu de méthylène à pH = 5.3

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 à 6 mg/l. les courbes d'étalonnage sont illustrés sur les figures.

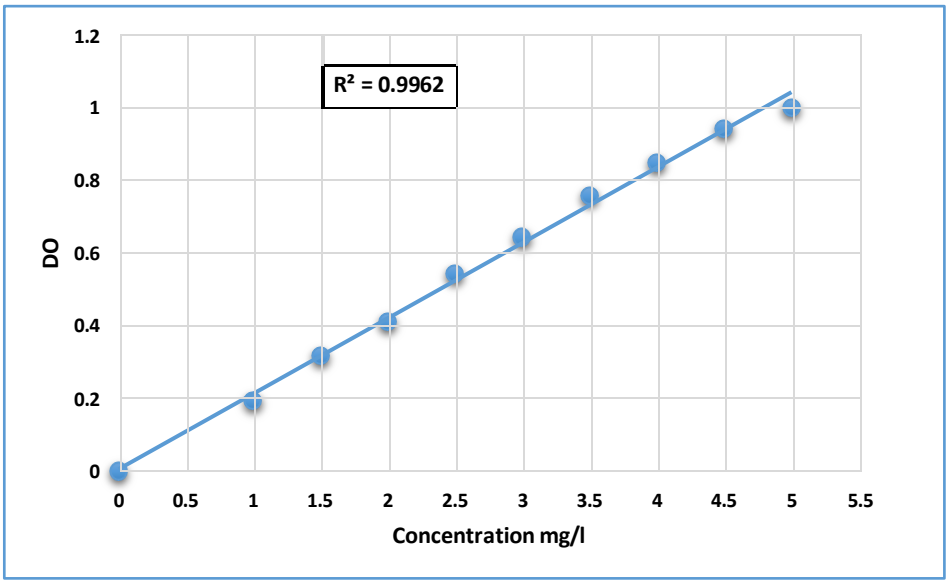


Figure III.14. Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène à λmax.

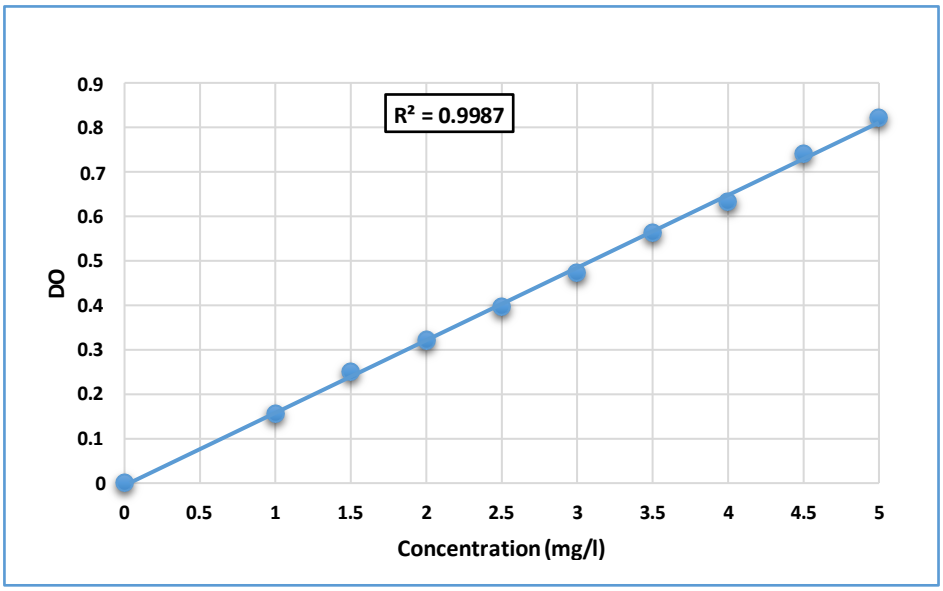


Figure III.15. Courbe d'étalonnage de violet gentiane à λmax.

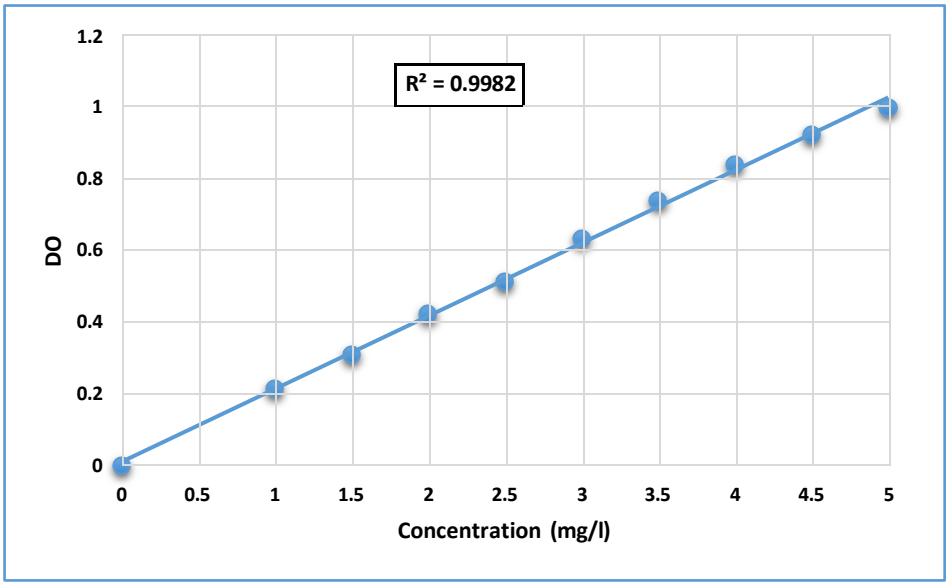


Figure III.16. Courbe d'étalonnage de sulfate de nickel à λmax

III.7. Résultats et discussion

III.7.1. Caractérisation des écorces

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de l'écorce d'orange et citron et de mandarine sont répertoriées dans le tableau **(**III.4)

Tableau III.4. Caractéristiques physico-chimiques des écorces d'orange et de citron et de mandarine

Paramètres	Les valeurs		
	Orange	Citron	Mandarine
Diamètre (µm)	250	250	250
Humidité à 105°C (%)	4,139	5.130	3,988
Le pH	5,17	5,13	5,04
Conductivité (µ s/cm^{-1})	2,9	6,3	8,4
La CRE (%)	27,80	33,23	26,22
Matières sèches (%)	95,861	94.870	96,012
Taux de cendre (%) (Matière minérale)	2,986	3,654	19,055
Matière Volatile (%)	97,014	96, 34	80,945
Taux de gonflement (%)	40,60	64,01	40,20

Comme on peut constater sur ce tableau on peut tirer les observations suivantes :

- Un pH acide des écorces d'orange, de citron et de mandarine.
- La conductivité enregistrée est estimée à 2,9 µ s/cm^{-1}, 6.3 µ s/cm^{-1} et 8.4 µ s/cm^{-1}pour l'écorce de l'orange, le citron et la mandarine respectivement.

- Dans notre étude, une teneur en matière séché de 95,861% est enregistrée des écorces d'orange ayant trouvé une teneur de 94.870 % des écorces de citron, et 96,012 % pour les écorces de mandarine rapportent une teneur en humidité de l'écorce d'orange et de citron et de mandarine après séchage à 105°C de l'ordre de 4,139 % , 5.130 % , 3,988 % respectivement . Une faible teneur en eau explique une teneur élevée de matière sèche. Cette corrélation négative se manifeste dans notre échantillon
- Les résultats présentés dans le tableau III.4 indiquent que la teneur en cendres des échantillons de résidus d'orange, de citron et de mandarine est de 2,986%, 3,654% et 19,055% respectivement, en poids sec.
- Nous remarquons que la plus grande proportion se trouve dans les écorces de mandarine, contrairement à la matière non Volatile qui a des pourcentages élevés dans chacun des oranges, citrons et mandarines, (97,014 % , 96, 34 %, 80,945%)
- Un taux de gonflement prononçait indiquant ainsi le pouvoir biosorbants de notre support dans l'élimination de différents polluants.
- Les mesures de pH d'équilibre effectuées sur les suspensions des matériaux avec de l'eau distillée montrent des pH relativement acide.

III.7.2. Biosorption des colorants sur les écorces d'orange de citron et de mandarine

Dans le but de connaitre les différents mécanismes d'adsorption des colorants sur les écorces d'agrumes, nous avons commencé par l'étude de la biosorption des colorants qui sont le bleu de méthylène et le violet de gentiane sur les écorces d'orange de citron et de mandarine, 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.7.2.1. Cinetique de biosorption des colorants sur les écorces d'orange, de citron et de mandarine

La cinétique de biosorption des colorants sur les écorces activées a été réalisée pour une concentration initiale en colorant de 1mg/L, un volume de 100 ml, un temps de 60 minutes, une masse de 0.2g de des écorces et au pH naturel de solution et à température ambiante, les résultats obtenus sont présentés sur les Figures ci-dessous.

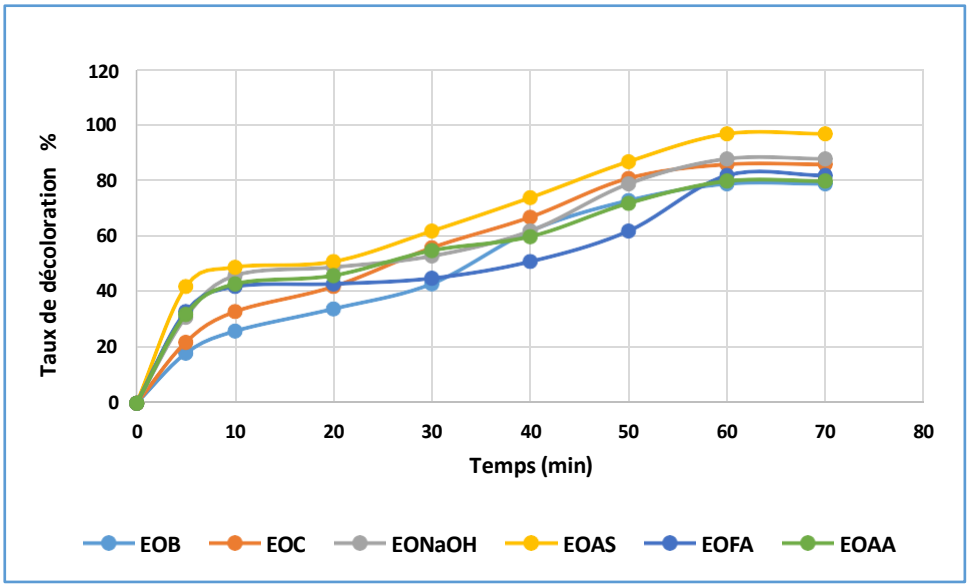


Figure III.17. L'effet du temps de contact sur la biosorption de bleu de méthylène sur les écorces d'orange brutes et activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C temps= 60 min)

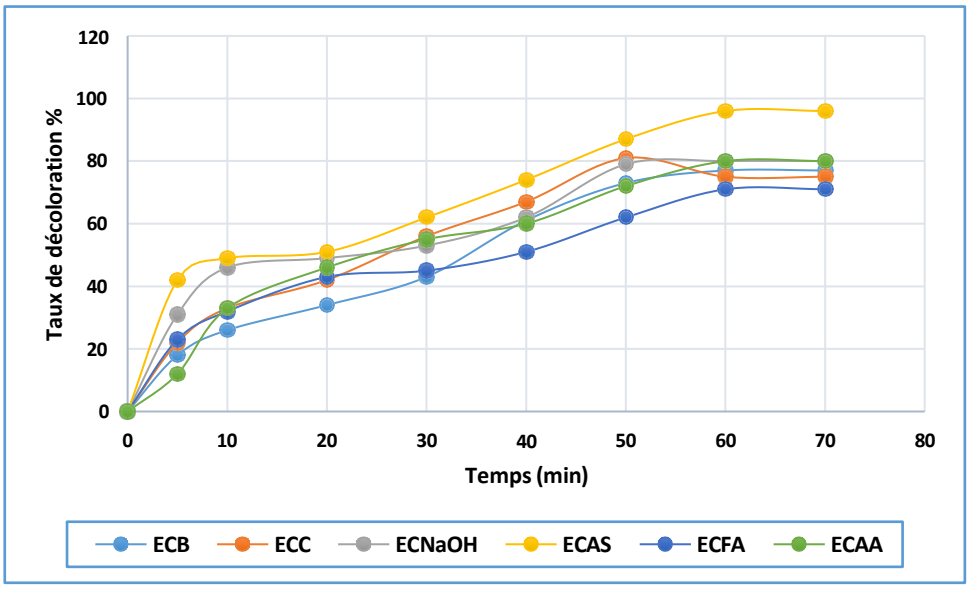


Figure III.18. L'effet du temps de contact sur la biosorption de bleu de méthylène sur les écorces de citron brutes et activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min)

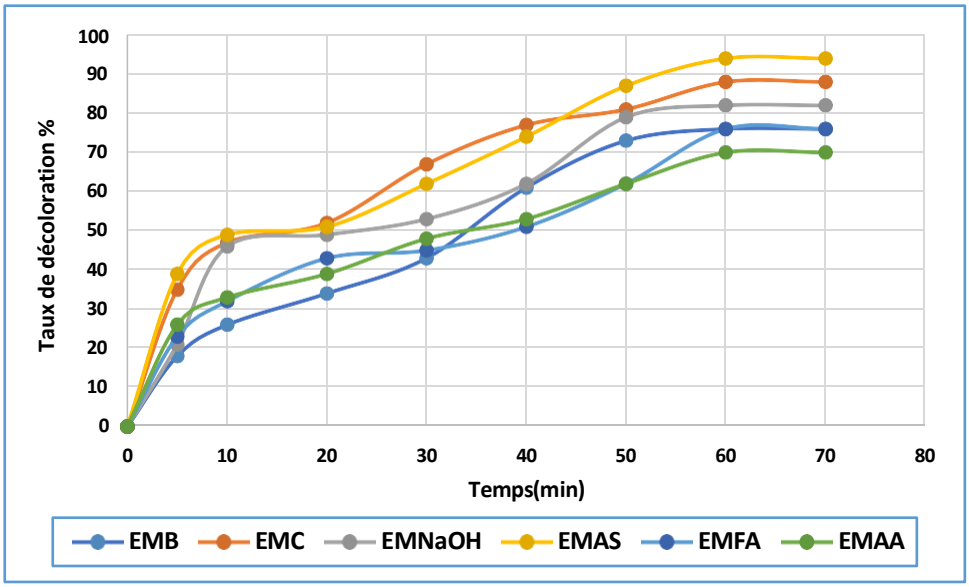


Figure III.19. L'effet du temps de contact sur la biosorption de bleu de méthylène sur les Écorces de mandarine brutes et activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min)

Les figures (III.17) (III.18) (III.19) illustrent l'adsorption de bleu de méthylène sur les écorces d'orange de citron et de mandarine brutes et activées.

A l'essort des figures, nous constatons que l'adsorption est rapide en début de processus. En effet, après 5 minutes de contact, pour une concentration initiale en polluant de 1mg/L près de 20% à 30% de colorant ont été éliminés par les écorces brutes et activées. Ce taux devient de plus en plus lent au cours du temps pour enfin atteindre l'équilibre après 60 min de contact adsorbat/adsorbant pour enregistrer des valeurs de :

- ✓ Pour les écorces d'orange activées comme suit :

EO calciné (81%), EO traité par acide sulfurique (87%), EO Brute (73%) EB traité par formal-déhyde (62%), EO traité par l'anhydride acétique (72% BM), EB traité par NAOH (79%).

- ✓ Et pour les écorces de citron activées comme suit :

EC calciné (75%), EC traité par acide sulfurique (96%), EC Brute (77%) EC traité par formal-déhyde (71%), EC traité par l'anhydride acétique (80%), EC traité par NAOH (80%).

- ✓ Et pour les écorces de mandarine activées comme suit :

EM calciné (88%), EM traité par acide sulfurique (94%), EM Brute (76%) EM traité par formaldéhyde (76%), EM traité par l'anhydride acétique (70%, EM traité par NAOH (82%).

Au-delà, nous ne remarquons aucun changement significatif dans la quantité adsorbée en colorant. Ceci pourrait s'expliquer par la grande disponibilité des sites actifs libres du support en début d'expérience, disponibilité de sites qui devient de plus en plus faible avec le temps.

Les figures (III.20) (III.21) (III.22) illustrent l'adsorption de bleu de violet de gentiane d'orange de citron et de mandarine brutes et activées :

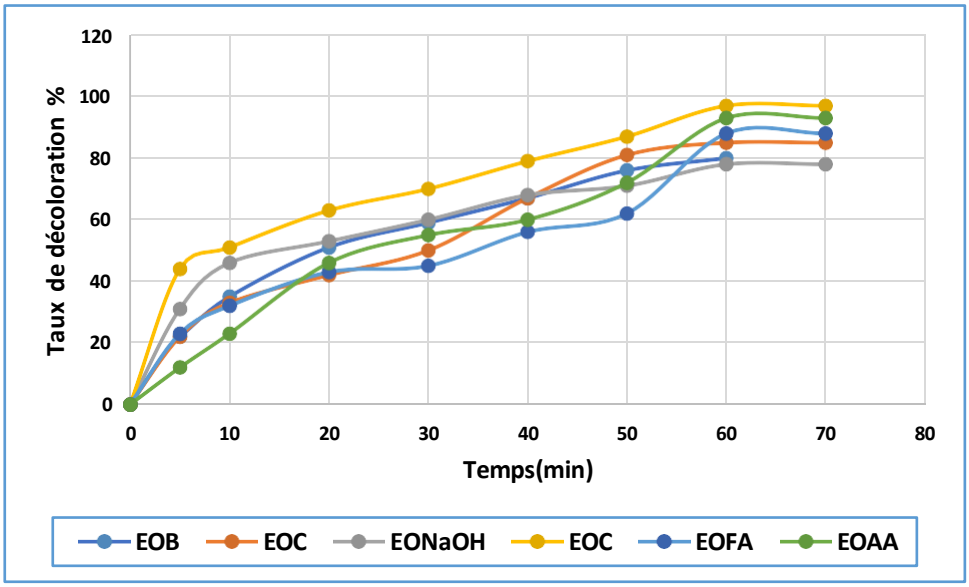


Figure III.20. L'effet du temps de contact sur la biosorption de violet de gentiane sur les écorces d'orange brutes et activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min)

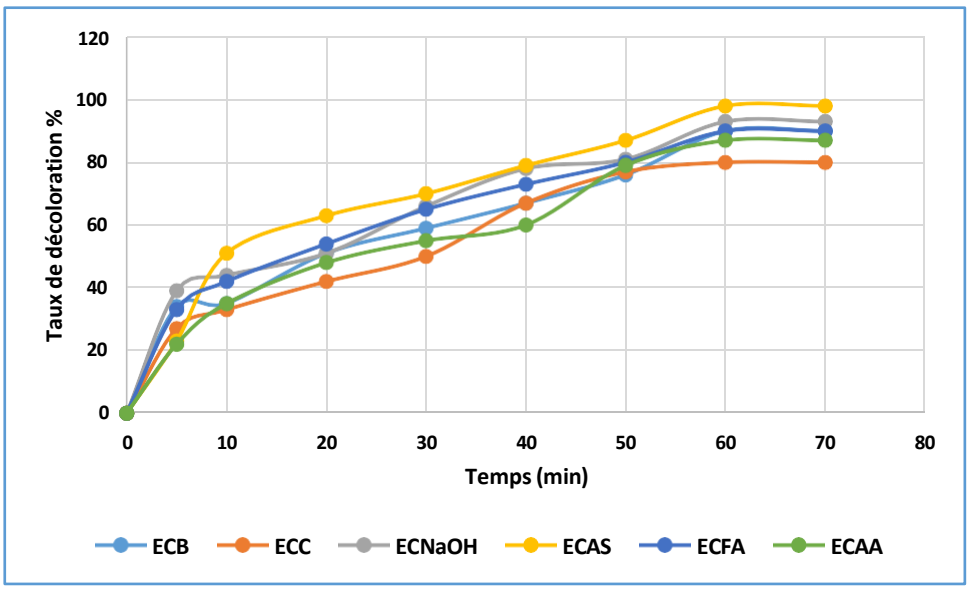


Figure III.21. L'effet du temps de contact sur la biosorption sur de violet de gentiane les écorces de citron brutes et activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C ,temps= 60 min)

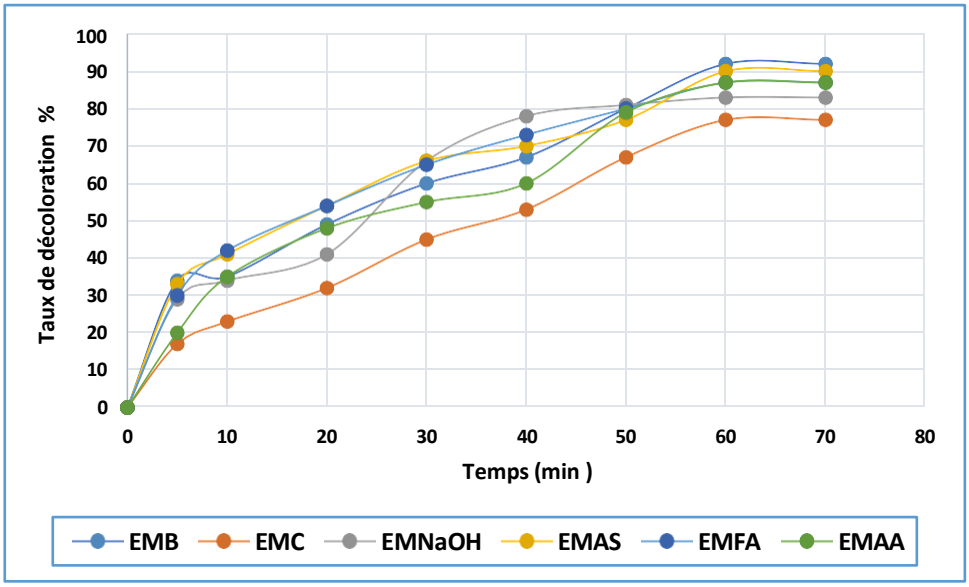


Figure III.22. L'effet du temps de contact sur la biosorption sur de violet de gentiane les écorces de mandarine brutes et activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C ,temps= 60 min)

Les Figures (III.21 et III.22 et III.23) montrent que une cinétique d'élimination relativement rapide l'équilibre est enregistré pratiquement après 60 minutes de contact, les meilleurs taux de décoloration de violet de gentiane sur les écorces d'orange de citron et de mandarine brutes et activées sont comme suit :

- ✓ Pour les écorces d'orange activées comme suit :

EO calciné (85%), EO traité par acide sulfurique (97%), EO Brute (80%) EB traité par formaldéhyde (88%), EO traité par l'anhydride acétique (93%), EB traité par NAOH (78%).

- ✓ Et pour les écorces de citron activées comme suit :

EC calciné (80%), EC traité par acide sulfurique (98%), EC Brute (90%) EC traité par formaldéhyde (90%), EC traité par l'anhydride acétique (87%), EC traité par NAOH (,93%).

- ✓ Et pour les écorces de mandarine activées comme suit :

EM calciné (77%), EM traité par acide sulfurique (90%), EM Brute (92%) EM traité par formaldéhyde (87%), EM traité par l'anhydride acétique (87%), EM traité par NAOH (83%).

I.7.2.2.Cinetique de biosorption de sulfate de nickel sur les écorces d'orange de citron et de mandrine

La cinétique de biosorption de la solution metallique sur les écorces brutes activées a été réalisée pour une concentration initiale en sulfate de nickel de 1mg/L, un volume de 100 ml, un temps de 60 minutes, une masse de 0.2g de des écorces et au pH naturel de solution et à température ambiante, les résultats obtenus sont présentés sur les Figures (III.23) et (III.24). (III.25).

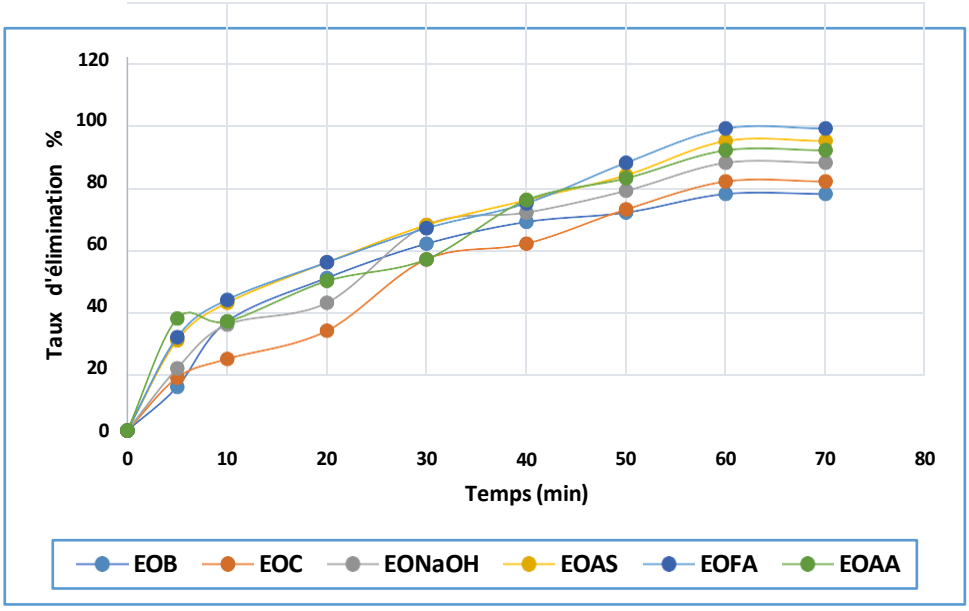


Figure III.23. L'effet du temps de contact sur la biosorption de sulfate de nickel sur les écorces d'orange brutes et activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min)

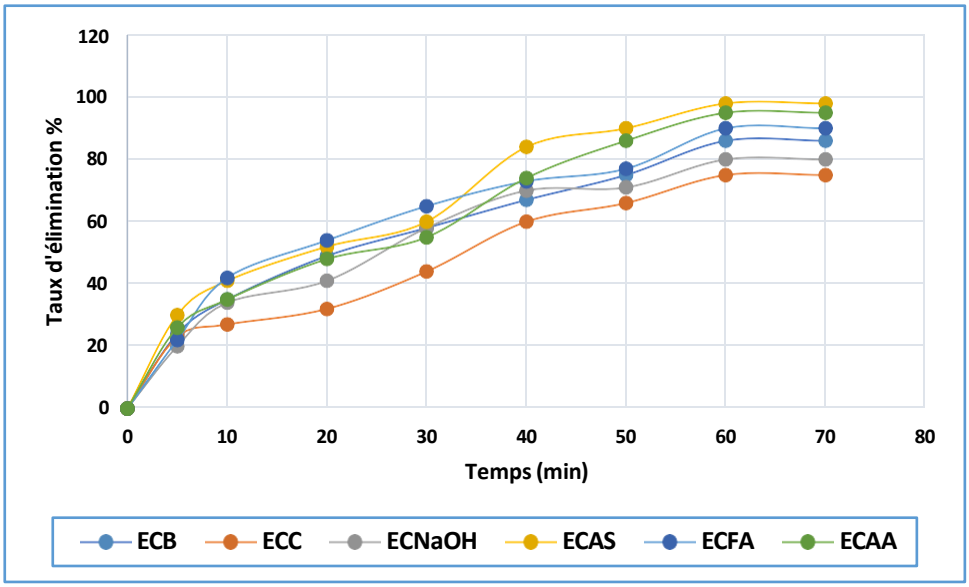


Figure III.24. L'effet du temps de contact sur la biosorption sur de sulfate de nickel les écorces de citron brutes et activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min)

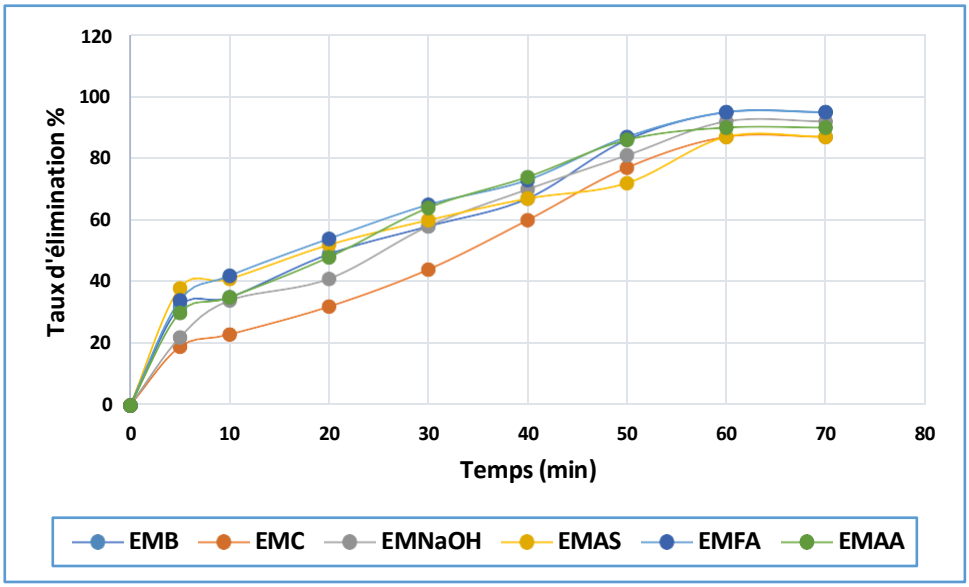


Figure III.25. L'effet du temps de contact sur la biosorption sur de sulfate de nickel les écorces de madarine brutes et activées (C_0 = 1mg/L, T=25°C, temps= 60 min)

Les Figures (III.23 et III.24 et III.25) montrent la biosorption de sulfate de nickel sur les différentes écorces brutes et activées, d'orange de citron et de mandarine, les taux d'élimination maximaux ont été observés après 60 minutes de contact adsorbat /adsorbant pour les écorces d'orange de citron et de mandarine brutes et activées ou on enregistre les taux suivants :

.

- Pour les écorces d'orange brutes et activées :

EO calciné (80%), EO traité par acide sulfurique (93%), EO Brute (76%) EB traité par formaldéhyde (97%), EO traité par l'anhydride acétique (90%), EO traité par NAOH (79%).

- ✓ Pour les écorces de citron brutes et activées :

EC calciné (75%), EC traité par acide sulfurique (98%), EC Brute (86%) EC traité par formaldéhyde (90%), EC traité par l'anhydride acétique (95%), EC traité par NAOH (80%).

- ✓ Pour les écorces de mandarine brutes et activées :

EM calciné (87%), EM traité par acide sulfurique (87%), EM Brute (95%) EC traité par formaldéhyde (95%), EM traité par l'anhydride acétique (90%), EM traité par NAOH (92%)

II.7.2.3.Effet de la température sur la cinétique de biosorption des colorants

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption des colorants par les écorces d'agrumes nous avons choisi de réaliser nos essais à trois températures différentes 25°C, 40°C, 50°C et 60 °C.

L'influence de la température a été étudiée avec de solution de bleu de méthylène et de violet gentiane (100 ml), des concentrations égales à 1mg/l, une masse de 0.2g 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 Les résultats obtenus sont illustrés sur la (figure III.26, 27,28, 29 ,30 et 31).

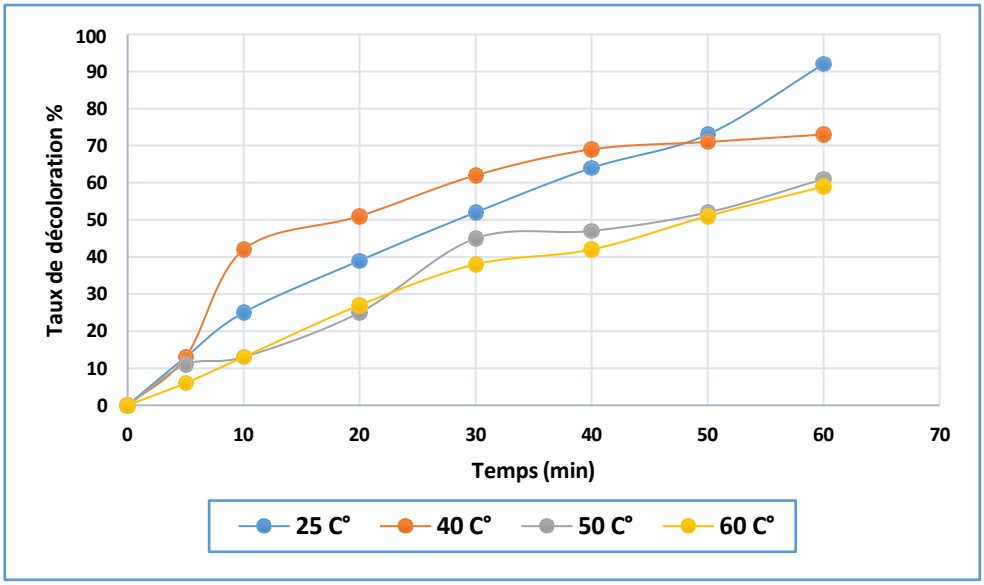


Figure III.26. Effet de la température sur la biosorption de bleu de méthylène en présence des écorces d'orange brutes et activées (C_o=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,63)

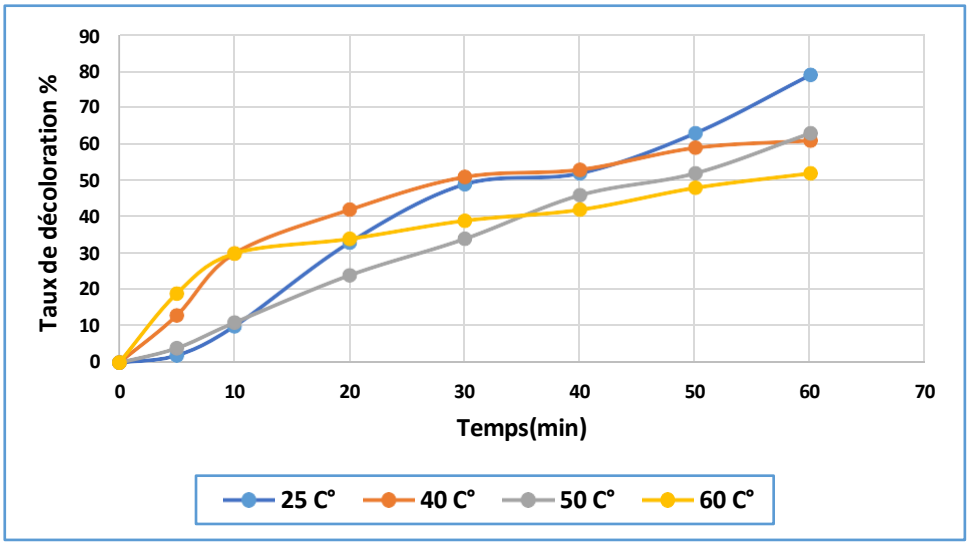


Figure III.27. Effet de la température sur la biosorption de bleu de méthylène en présence des écorces de citron brutes et activées (C_o=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,34)

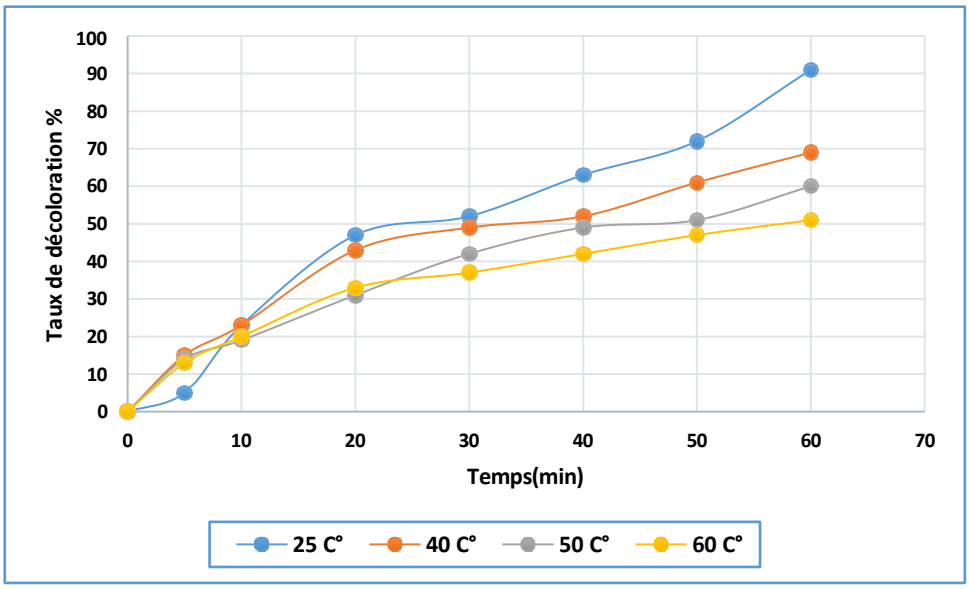


Figure III.28. Effet de la température sur la biosorption de bleu de méthylène en présence des écorces de mandarine brutes et activées (C_o=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,29)

Les résultats obtenus révèlent que les taux de décolorations diminuent avec l'augmentation de la température du milieu. Ces résultats montrent bien que l'adsorption est favorisée aux faibles températures.

Les meilleures taux de décoloration sont enregistrés à 25°C pour le bleu de méthylène et le violet de gentiane en présence d'écorces d'agrumes brutes et activées et diminuent progressivement pour atteindre des valeurs faibles à 60 °C. Les meilleurs taux sont estimés comme suit :

- Pour les écorces d'orange brutes et activées :

EO calciné (80%), EO traité par acide sulfurique (93%), EO Brute (76%) EB traité par formaldéhyde (97%), EO traité par l'anhydride acétique (90%), EB traité par NAOH (86%).

✓ Pour les écorces de citron brutes et activées :

EC calciné (75%), EC traité par acide sulfurique (98%), EC Brute (86%) EC traité par formaldéhyde (90%), EC traité par l'anhydride acétique (95%), EC traité par NAOH (80%).

✓ Pour les écorces de mandarine brutes et activées :

EM calciné (87%), EM traité par acide sulfurique (87%), EM Brute (95%) EM traité par formaldéhyde (95%), EM traité par l'anhydride acétique (90%), EM traité par NAOH (92%)

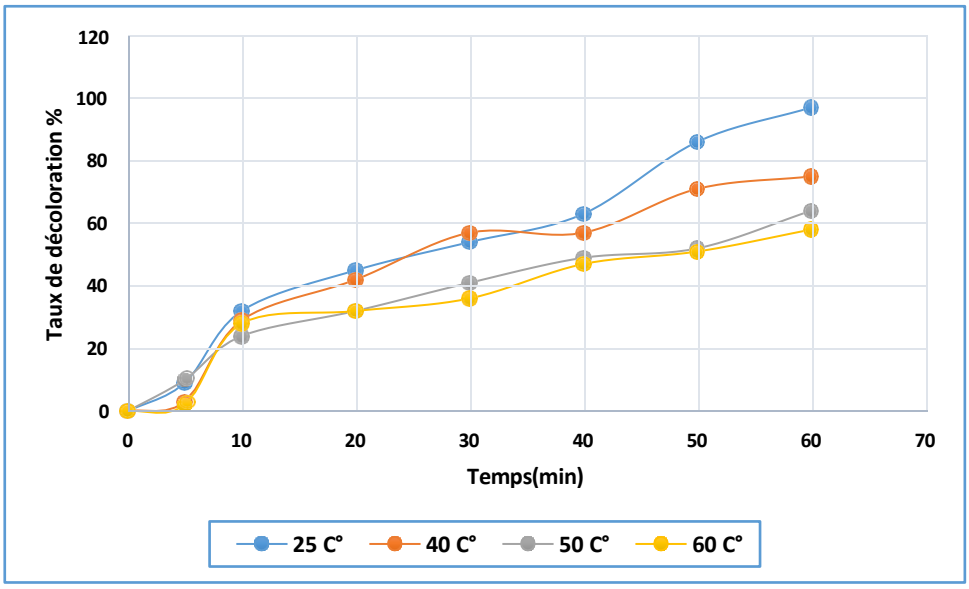


Figure III.29. Effet de la température sur la biosorption de violet gentiane a la présence des écorces d'orange brutes et activées (C_o=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,63)

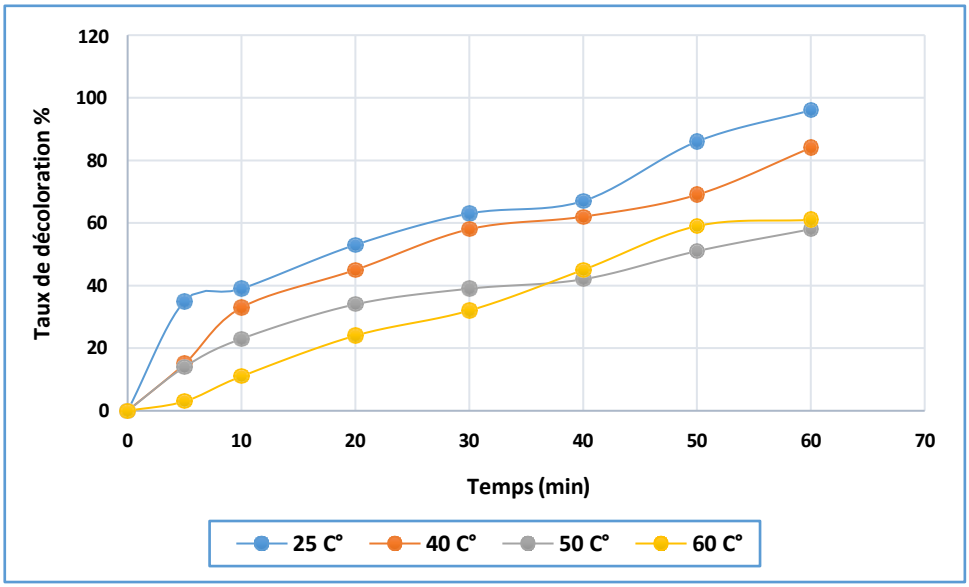


Figure III.30. Effet de la température sur la biosorption de violet gentiane a la présence des écorces de citron brutes et activées (C_o=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,34)

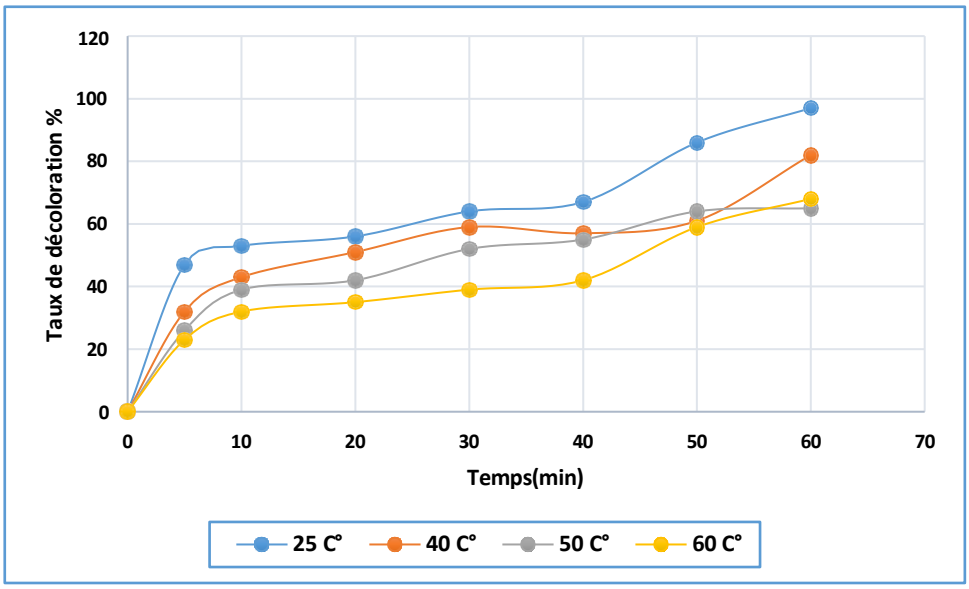


Figure III.31. Effet de la température sur la biosorption de violet gentiane a la présence des écorces de mandarine brutes et activées (C_o=1mg/l, m=0.2 g, pH initial=5,29)

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 diminue pour les écorces d'orange Le meilleure taux de décoloration est enregistrés à 25°C pour le bleu de méthylène et pour le violet de gentiane en présence d'écorces de les écorces d'orange et de citron et de mandarine depuis 80 % 97 %.

III.7.2.4.Effet du pH sur la cinétique de biosorption des colorants

Le pH est un facteur important dans toute étude ayant trait à l'adsorption. En effet, ce paramètre peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat et par la même, le mécanisme de l'adsorption. L'effet de ce facteur sur l'efficacité de l'adsorption a été étudié sous les conditions opératoires suivant : une concentration initiale de 1mg/L, un temps de contact de 60 min, une masse de 0.2g 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).

Nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 8, les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (III.32,33, 34, 35, 36 et 37)

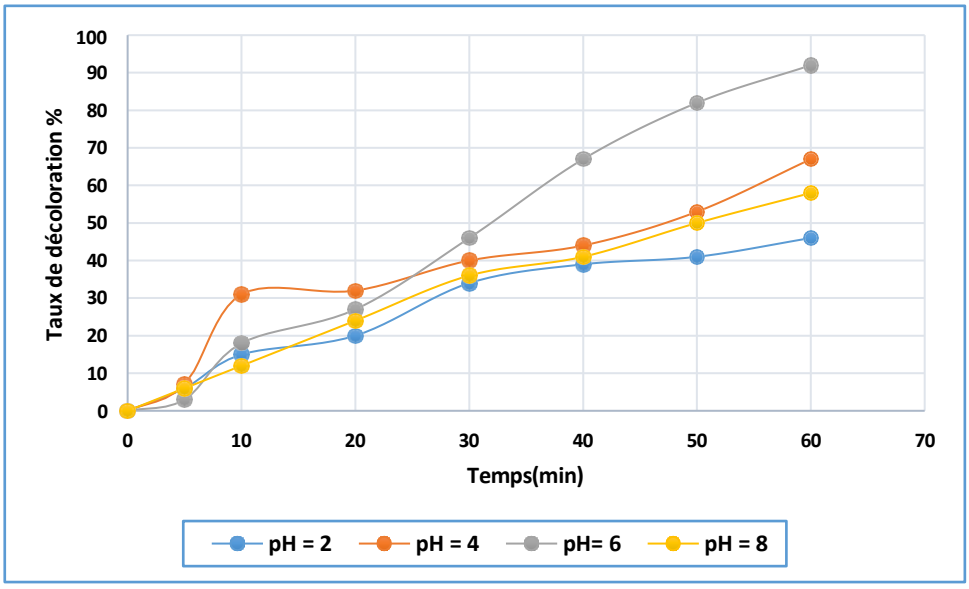


Figure III.32. Effet du pH initial sur l'adsorption de Bleu de méthylène sur les écorces d'orange brutes et activées (C_0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C).

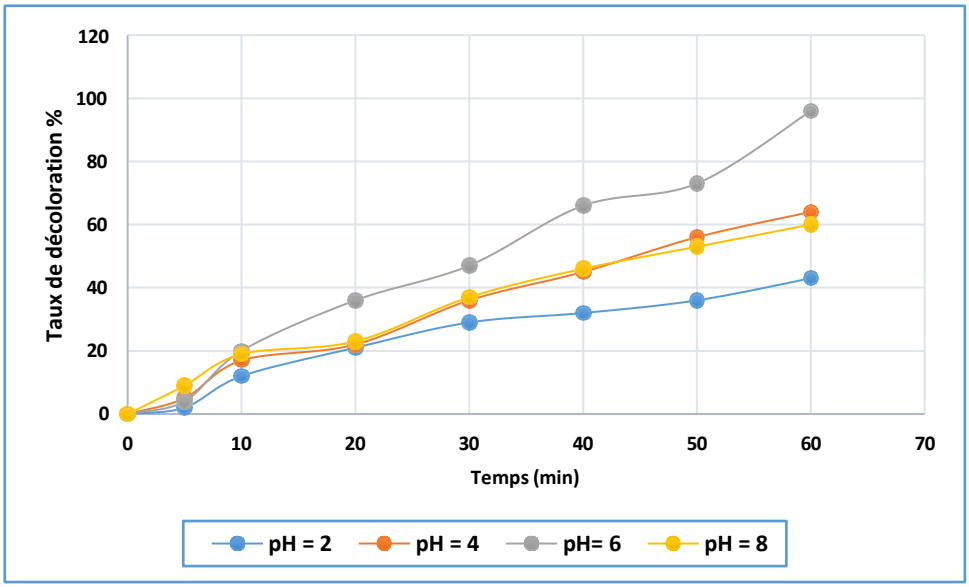


Figure III.33. Effet du pH initial sur l'adsorption de Bleu de méthylène sur les écorces de Citron brutes et activées (C_0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C).

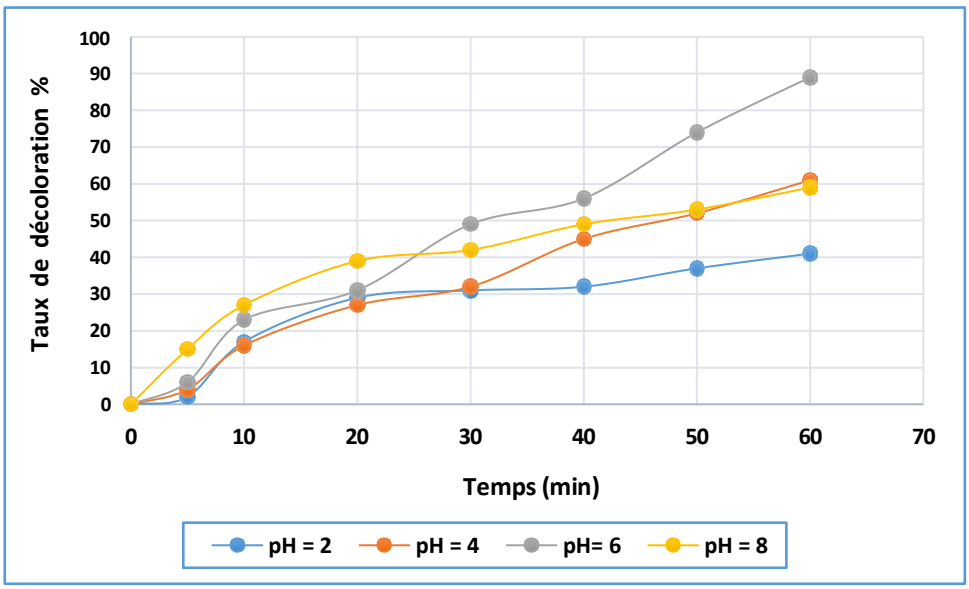


Figure III.34. Effet du pH initial sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les écorces de mandarine brutes et activées (C_0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C)

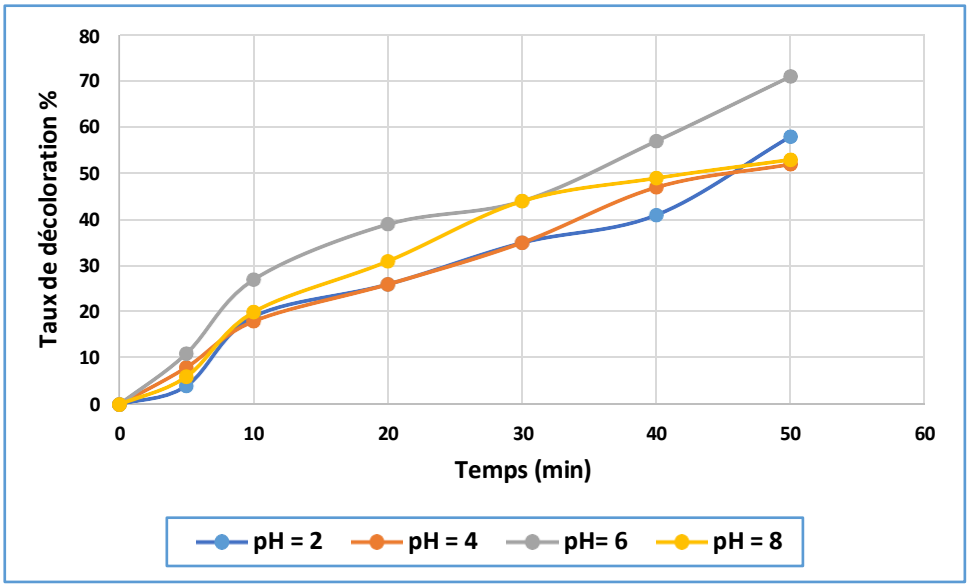


Figure III.35. Effet du pH initial sur l'adsorption de sur le violet de gentiane les écorces d'orange brutes et activées (C_0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C).

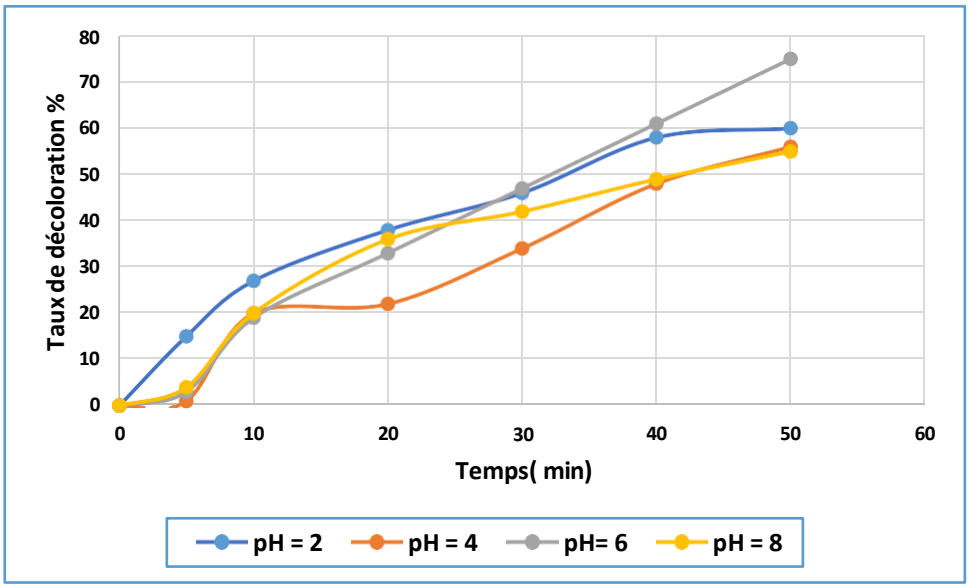


Figure III.36. Effet du pH initial sur l'adsorption de violet de gentiane sur les écorces de citron brutes et activées (C_0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C).

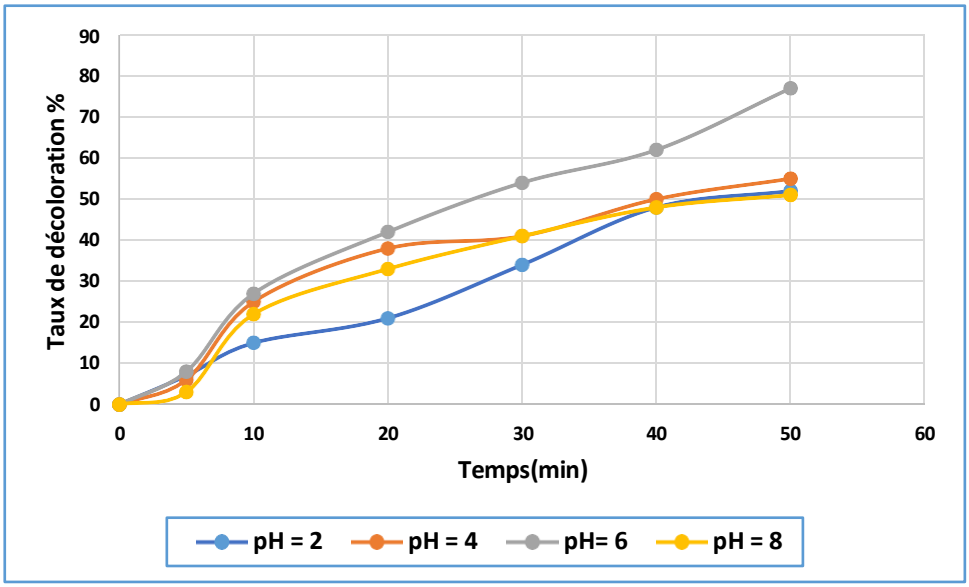


Figure III.37. Effet du pH initial sur l'adsorption de le violet de gentiane sur les écorces de mandarine brutes et activées (C_0 =1mg/L, m=0.2 g, T=25°C).

A partir des figures ci-dessus, la comparaison entre les différents adsorbants est illustrée sous forme de rendement de décoloration des colorants en fonction des valeurs de pH.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption est favorisée en zone relativement acide pH=6. En effet, lorsque le pH initial de la solution et trop acide pH= 2 et 4 ou trop pH=8 basique le taux de décolorations diminuent.

Les meilleurs taux de décoloration de bleu de méthylène sur l'écorce d'orange de citron et de mandarine brutes et activées sont : (92% et 97% et 89%) respectivement

Les meilleurs taux de décoloration de violet de gentiane sur les écorces d'orange de citron et de mandarine brutes et activées sont : (86% et 89% et 86%) respectivement

III.7.2.5. Caractérisation des écorces par spectrophotométrie FTIR

Cette technique permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans les végétaux. Les spectres Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) des écorces d'orange de citron et de mandarine brutes et activées sont présentés sur les figures (III.38), (III.39) et (III.40) respectivement.

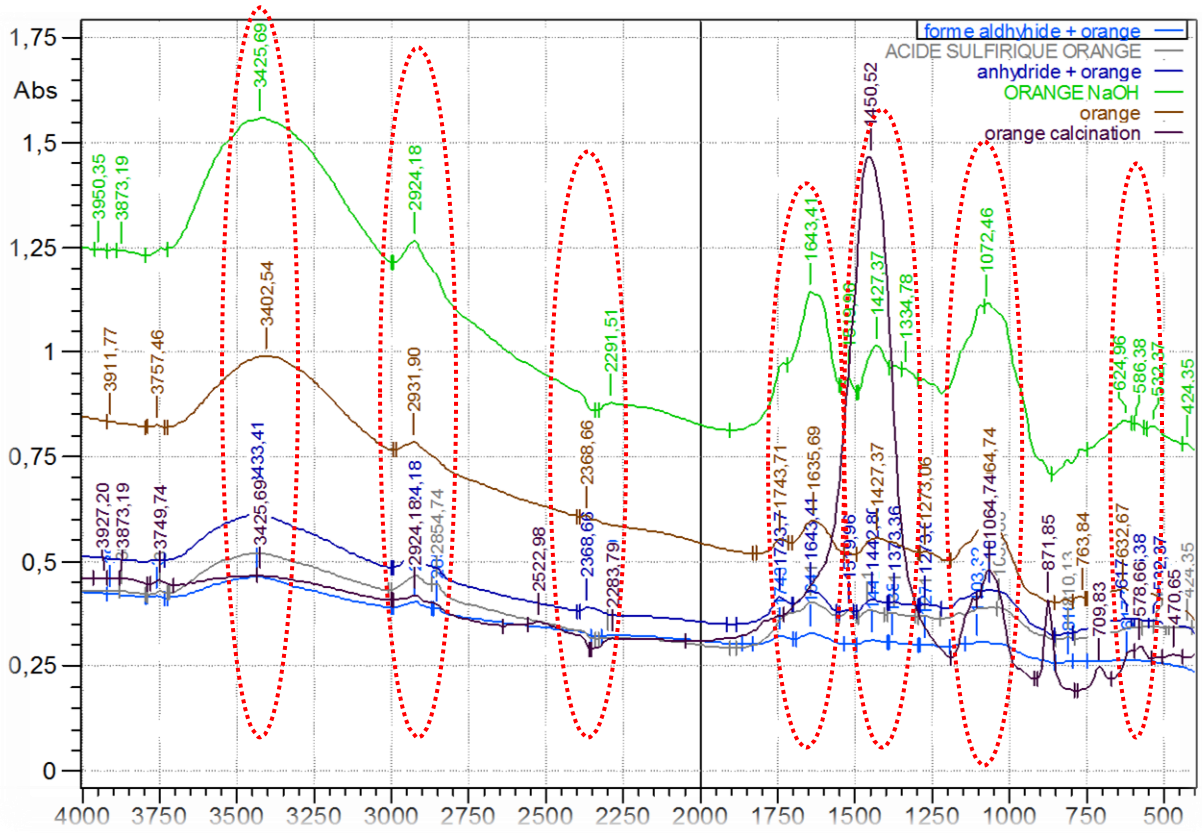


Figure III.38. Spectres IR pour (EOB), (EOC), (EO/ NaOH), (EOAS), (EOFA) et (EOAA)

Le spectre illustré en figure (III.38) montre :

- ✓ Un large et intense pic à la longueur d'onde 3420cm^{-1} qui correspond à l'élongation et à la vibration de la liaison O-H qui est due aux liaisons inter et intramoléculaire de composés polymères tels que les alcools, les phénols et les acides carboxyliques, contenus dans la pectine, la cellulose et la lignine.

- ✓ Un pic à 2920 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de la liaison C-H des composés aliphatiques tels que les groupements méthyl, méthylène et méthoxy.

- ✓ Un pic à 1744 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation dues aux groupements carboxyles non ioniques (-COOH, $-COOCH_3$).
- ✓ Cela peut aussi correspondre à des acides carboxyliques et leur ester ou bien la liaison C=O d'une cétone.
- ✓ Les pics à 1638 et 1434cm^{-1} qui peuvent être dus à des vibrations asymétriques et symétriques des groupes carbonyle C=O en groupes ioniques carboxyliques, respectivement.
- ✓ Le pic autour de 1638cm^{-1} pourrait être aussi dû à l'étirement de la liaison C=C attribuée à la liaison C-C d'un cycle aromatique et celui à 1434 cm^{-1} pourrait également représenter la flexion symétrique du groupement méthyl, méthylène et méthoxy.
- ✓ Les pics entre 1400 et 1200cm^{-1} peuvent apparaitre en raison de l'étirement symétrique de la pectine-COO^-, tel que celui à 1267 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration de C=O et à l'étirement de –OH d'acides carboxyliques et des phénols.
- ✓ Les pics à 1060cm^{-1} peuvent être dus à des vibrations d'étirement C-OH d'alcools et d'acides carboxyliques

- Pour les écorces d'orange activées les spectres IR montrent une distribution des pics presque similaire pour tous les types de matériaux à l'exception de la bande à 3402 cm^{-1} qui fait la différence entre l'EO à l'état brut et traité. Les bandes 2800-2941cm^{-1} représentent toujours les vibrations d'élongation C-H aliphatique dans les spectres de (EO/NAOH) et (EO formaldéhyde) et (EO anhydride) et (EO/A sulfurique), et restent inchangeables en activant l'EO thermiquement ou chimiquement, mais leurs teneurs augmentent.
- Dante les régions 1050-1085 cm^{-1} représentent toujours les vibrations d'élongation de liaison C-O (alcool primaire) dans les spectres de (EO/ NaOH) et (EO formaldéhyde) et (EO calcinée).
- Les bande enregistrées à 1445 à1485 cm^{-1} et sont résultantes de la déformation de CH_2 dans les spectres de (EO/calcinée) et (EO / NaOH) et (EO/ formaldéhyde).
- Les pics de 1350-1470 sont résultantes de la déformation de CH_2 ou CH_3 dans les spectres de (EO/ brute) et (EO/ anhydride) et (EO/ acide sulfurique).

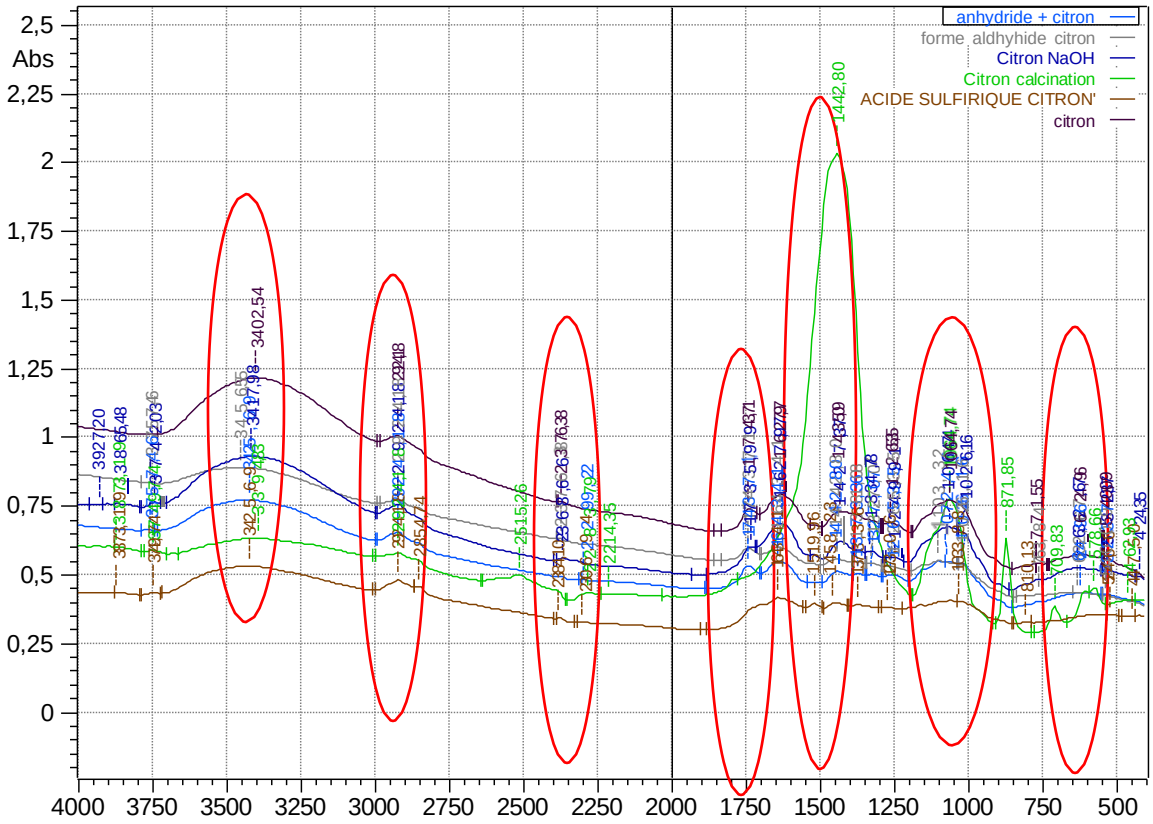


Figure III.39. Spectres IR de (ECB), (ECC), (EC/ NaOH), (ECAS), (ECFA) et (ECAA)

Le spectre illustré en figure (III.39) montre :

- ✓ Le spectre d'ECB présente une large bande dans la région de 3100-3600 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).
- ✓ Les bandes 2830-2941cm^{-1} représentent toujours les vibrations d'élongation C-H aliphatique dans les spectres de (EC/NAOH), (EC/ formaldéhyde), (EC/ anhydride) et (EC/acide sulfurique).
- ✓ Dans la région 1730 à 1750 cm -1 surtout (EC/acide sulfurique), le pic à 1743cm^{-1} indique la présence des vibrations d'élongation C=O.
- ✓ Les pics de 1000à1250cm^{-1} sont dus aux vibrations d'élongation C-N dans le spectre de (EC/NaOH). Comme on le note également dans la région 1600 à 1650 cm^{-1}

✓ Les pics 1627cm^{-1} et 1643cm^{-1} indique la présence des vibrations d'élongations O-NO_2 Nitrate dans les spectres (EC/ anhydride) et (EC/acide sulfurique) respectivement.

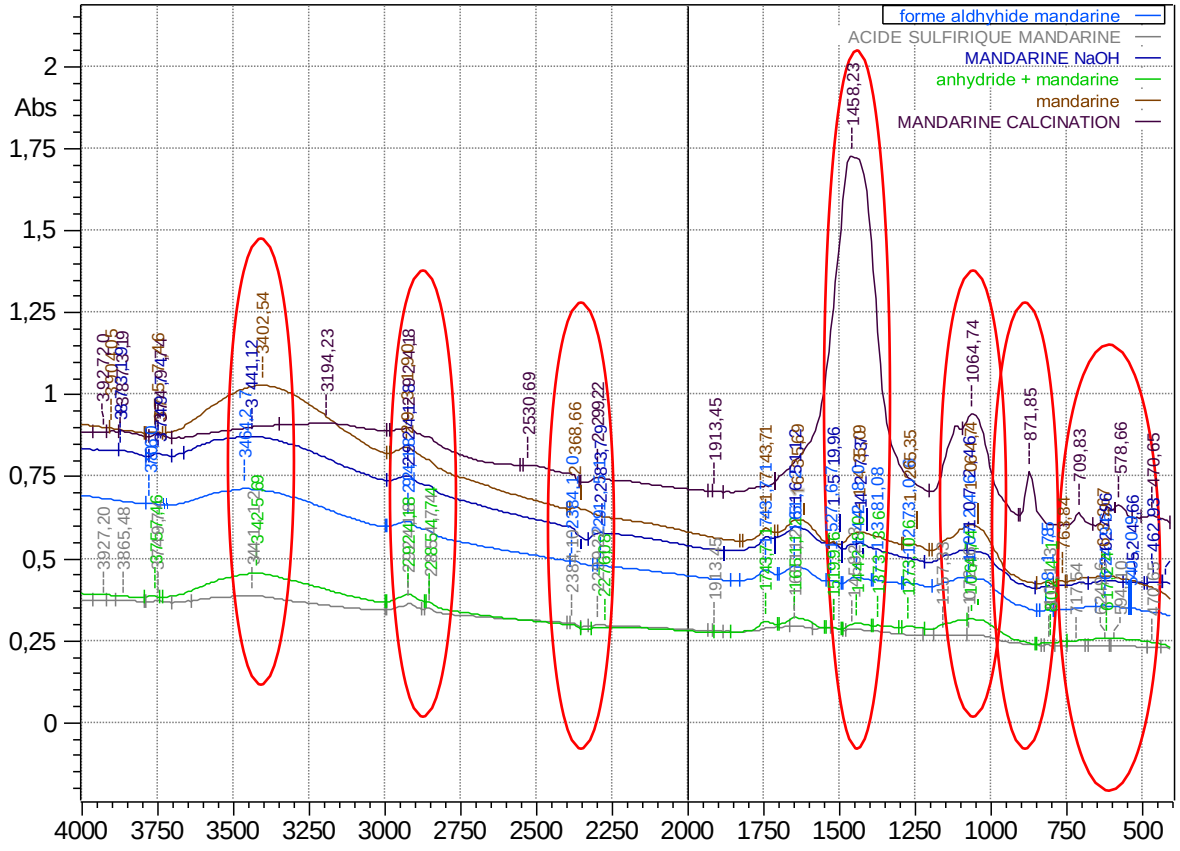


Figure III.40. Spectres IR de (EMB), (EMC), (EM/ NaOH), (EMAS), (EMFA) et (EMAA)

Le spectre illustré en figure (III.40) montre :

✓ Le spectre d'EM brute présente une large bande dans la région de 3100-3600 cm^{-1} qui est assignée à la vibration d'élongation de O-H ou N-H et aussi dans les spectres (EM/ NAOH) et (EM/ anhydride), (EM/ acide sulfurique) et (EM/ formaldéhyde).

✓ La bande apparaissant sur les 3 spectres (EM/ NAOH), (EM/ formaldéhyde) et (EM/acide sulfurique) à 2830,2941cm-1 a été attribuée aux groupements C-H.

✓ Dans la région 1000 à 1250cm $^{-1}$ surtout (EM/NAOH), le pic à 1064.46 cm $^{-1}$ indique la présence des vibrations d'élongation de liaison C-N. les pics de 1050 à 1085 cm^{-1} sont dus

aux vibrations d'élongation C-O (alcool primaire) dans toutes les spectres sauf le spectre (EM /NAOH).comme on le remarque également dans la région 2100 à 2250 cm-1 caractérisent généralement les vibrations d'élongations C=C uniquement dans le spectre (EM/ calcination).

- ✓ En plus de la présence d'une bande à 663 et 510cm $^{-1}$ peuvent être dues à l'élongation de liaison C-Br.

III.8. Conclusion

En conclusion, on peut dire que les écorces d'agrumes représentent une option prometteuse et écologiquement efficace pour éliminer les polluants organiques et inorganiques de l'eau et du sol.

Les propriétés physiques et chimiques uniques des écorces d'agrumes, y compris leur teneur élevée en fibres et en composés phénoliques, en font un adsorbant efficace pour les polluants tels que les métaux lourds et les composés organiques volatils.

De nombreuses études ont confirmé l'efficacité des écorces d'agrumes dans le traitement des eaux contaminées et l'élimination d'une large gamme de polluants. Par exemple, les écorces ont une grande capacité à absorber tels que les colorants tels que le bleu de méthylène, le violet de gentiane ainsi que les composés inorganiques nocifs comme les sulfates (sulfate de fer de nickel et de sodium), Cette efficacité est attribuée aux pores présents dans les écorces qui permettent une absorption efficace des molécules polluantes.

De plus, les écorces d'agrumes sont une ressource renouvelable et peu coûteuse, ce qui en fait une option économique et écologique par rapport aux matériaux adsorbants traditionnels. L'utilisation de ces déchets agricoles contribue également à réduire les déchets et à atteindre un développement durable. À l'avenir, les applications des écorces d'agrumes dans le domaine de la dépollution pourraient être renforcées par davantage de recherches et de développements pour améliorer leurs propriétés adsorbants et augmenter leur efficacité. De plus, il pourrait être possible de développer de nouvelles technologies basées sur ces écorces pour traiter des types spécifiques de polluants avec une plus grande efficacité.

En résumé, les écorces d'agrumes offrent une solution innovante et durable au problème de la pollution environnementale, contribuant à améliorer la qualité de l'eau et du sol, avec des avantages pour l'environnement et la santé publique.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'utilisation des écorces d'orange et de citron et mandarine pour le traitement des effluents contenant des polluants métalliques et organiques (colorants), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Les écorces d'orange, de citron et de mandarine utilisées constituent des déchets agricoles largement disponibles en Algérie. Cette opportunité a aussi été une tentative de comprendre le mode de fixation des polluants organiques et inorganiques par ces matériaux en solution aqueuse à l'état brut et activé.

A la lumière des résultats, il apparait que les propriétés de l'écorce d'orange et de citron et mandarine sont sensiblement affectées par les activations chimiques et thermiques.

Le traitement chimique et physique a permis le renforcement des groupements fonctionnels carboxyles en traitant ces écorces chimiquement par l'acide sulfurique, En même temps, il y a un faible changement des groupements fonctionnels dans le cas de la calcination, avec des cinétiques d'adsorptions rapides qui attendent l'équilibre après 60 min de contact adsorbat/adsorbant pour enregistrer des valeurs de rétention de colorants comme suit :

- Pour les **écorces d'orange** le taux de rétention maximale été enregistré pour EO traité par acide sulfurique **(87%)** en opposition de EO Brute **(73**%) pour le **BM** et de EO traité par acide sulfurique (**97%)** contre EO Brute **(80%)** pour **VG.**
- Et pour **les écorces de citron** le taux de rétention maximale été enregistré pour EC traité par acide sulfurique **(96%)** contre EC Brute **(77%)** pour **BM** et de EC traité par acide sulfurique (**98%**) contre EC Brute (**90%)** pour **VG.**
- Et pour les écorces **de mandarine** le taux de rétention maximale été enregistré pour EM traité par acide sulfurique **(94%)** contre EM Brute **(76%)** pour **BM et** EM traité par acide sulfurique **(90%)** contre EM Brute **(92%)** pour VG.
- Des teneurs semblables ont été enregistrés pour le **SN** avec des taux de rétention maximaux obtenue pour les écorces activées par l'acide sulfurique et qui dépassent **95%** pour les trois supports adsorbants.

- L'activation physique et chimique avait pour objectif d'activer les sites fonctionnels d'adsorption ainsi, que l'accroissement de la capacité de fixation du matériau vis à vis des adsorbats à éliminer. Cet objectif été atteint grâce au prétraitement à l'acide sulfurique H_2SO_4 comme agent d'activation, suivi d'un traitement chimique à l'acide acétique et le formaldéhyde par réaction de greffage ce qui résulte l' abaissant la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide à traiter, en augmentant la porosité de la matrice, ou en augmentant sa surface spécifique et par la suite les taux d'adsorption.

- Les résultats obtenus révèlent que les taux de rétention des polluants diminuent avec l'augmentation de la température du milieu. Ces résultats montrent bien que l'adsorption est favorisée aux faibles températures.

- L'effet du pH montre que l'adsorption est favorisée en zone relativement acide pH=6. En effet, lorsque le pH initial de la solution et trop acide pH= 2 et 4 ou trop pH=8 basique le taux de retentions diminuent.
  - Les meilleurs taux de décoloration de bleu de méthylène sur l'écorce d'orange de citron et de mandarine brutes et activées sont : (92% et 97% et 89%) respectivement
  - Les meilleurs taux de décoloration de violet de gentiane sur les écorces d'orange de citron et de mandarine brutes et activées sont : (86% et 89% et 86%) respectivement.

- L'analyse FTIR qui a mis en évidence groupements fonctionnels oxygénés et une structure surfacique relativement poreuse qui permet d'être un bon adsorbant. Quand à la modification chimique des écorces d'agrumes a induit une élimination des hémicelluloses, qui s'est traduite par l'apparition d'une nouvelle microstructure due à la pré-hydrolyse acide, en faveur d'accroitre sa capacité potentielle d'adsorption.

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

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

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Khalfaoui Amel épouse derbal (Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane (2012)

[2] USDA (United Sates Department of Agriculture). 2014. Citrus: World Markets and Trade.

[3] Marin, F.A., Soler-Rivas, C., Benavente-Garcio., Castillo, J., Perez-Alvarez, J.E., 2007. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. Food Chemistry. 100, 736-741.

[4] Bocco, A., Cuvelier, M.E., Richard, H., Berset, C., 1998. Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 46, 6, 2123-2129.

[5] Ramful, D., Bahorun, T., Bourdon, E., Tarnus, E., Aruoma, O.I. (2010). Bioactive phenolics and antioxidant propensity of flavedo extracts of Mauritian citrus fruits : Potential prophylactic ingredients for functional foods application. Toxicology, 278 75-87.

[6] Ledesma-Escobar, C.A., Luque de Castro, M.D., 2014. Towards a comprehensive exploitation of citrus. Trends Food Science and Technology. 39, 63-75.

[7] Allaf, A., Tomao, V., Ruiz, K., Chemat, F., 2013. Instant controlled pressure drop technology and ultrasound assisted extraction for sequential extraction of essential oil and antioxidants. Ultrasonics Sonochemistry. 20, 239-246

[8] Bénédicte ET Michel, B. (2011). Agrumes comment les choisir ET cultivar facilement. Les editions eugen ulmer, 8 rue Blanche, Paris, N° d'édition : 440-01.p.127.

[9] Duha hamadeh, 2021 : types d'agrumes en images… et leurs bienfaits

[10] U.S.D.A 2019 national agriculture statistiques service

[11] Ramful, D., Tarnus, E., Aruoma, O., Bourdon, E ET Bahorun, T. (2011). Polyohénol composition, vitamin C content and antioxydant capacity of mauritian citrus fruit pulp. Food Research International, 44 : 2088-2099.

[12] Bousbia N.2019. Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir produits naturels et de co- produits agroalimentaires.

[13] Meléndez-Martinez, A.J., Vicario, I.M., Heredia, F.J., 2007. Critical Review Review: Analysis of carotenoids in orange juice, Journal of Food Composition and Analysis. 20, 638-649

[14] Wang, Y.C., Chuang, Y.C., Hsu, H.W., 2008. The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan. Food Chemistry. 106, 1, 277-284 and Kratchanova, M., Pavlova, E., Panchev, I., 2004. The effect of microwave heating offresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. Carbohydrates Polymers. 56, 181-185.

[15] Xu, G.H, Chen, J.C., Zhang, Y.H., Iang, P.J., Ye, X.Q., 2008. Minerals, phenolic compounds, and antioxidant capacity of Citrus peel extract by hot water. Food Chemistry. 73, 1, 11-17

[16] Ghanem, N., Mihoubi, D., Kechaoua, N., Boudhrioua Mihoubi, N., 2012. Microwave dehydration of three citrus peel cultivars : Effect on water and oil retention capacities, color, shrinkage and total phenols content. Industrial Crops and Products. 40, 167-177.

[17] Kammoun Bejar, A., Ghanem, N., Mihoubi, D., Kechaou, N., Boudhrioua Mihoubi, N., 2011. Effect of Infrared Drying on Drying Kinetics, Color, Total Phenols and Water and Oil Holding Capacities of Orange (Citrus Sinensis) Peel and Leaves.
Journal of Food Engineering. 7, 5, 1-25

[18] Dugo, P., Mondello, L., Lamonica, G., Dugo, G., 1997. Characterization of cold-pressed key and Persian lime oils by Gas chromatography, Gas Chromatography/Mass spectroscopy, high performance liquid chromatography, and physicochemical indices. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 45(9), 3608-3616.

[19] Lin, C.M., Sheu, S.R., Hsu, S.C., Tsai, Y.H., 2010. Determination of bactericidal efficacy of essential oil extracted from orange peel on the food contact surfaces. Food control. 2, 1710-1715.

[20] Sidartha Balijan. Riya Mukherjee. Anjali priyadarshini. Arpana vibhuti. Archana Gupta. Ramendra pati-pandeg. Chung Ming Chang ; 2022. Determination ofantioxidants by DPPHradical scavenging activity and Quantitaf phytochemicals analysis of ficus religiosa

[21] Loussert, R. (1989). Les agrumes.2.paris: production Edition Lavoisier. 157 p.

[22] Teuscher, E., Anton, R., Lobstein, A., 2005. Plantes aromatiques. Ed. Tec et Doc-Lavoisier,Paris. Pp : 60 : 79.

[23] https://fr.wikipedia.org Consulté le 16 février 2024

[24] Bousbia, N. (2009). Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Thèse de doctorat, Université d'Avignon et des pays de Vaucluse et Ecole Nationale Supérieure
Agronomique.

[25] Gollouin F Tone lliN. 2013. Des fruit et des graines comestib le du monde entier. Edition Brigitte Peyrot Poos, Paris Lavoisier SAS.PP. 186-195.

[26] https://fr.jardinag.pagesjaunes Consulté le 21 février 2024

[27] Valnet J. (2001). La santé par les fruits, légumes et les céréales. Ed Vigot. Pp : 207-281.

[28] Souci, S.W., Fachmann, W., Kraut, H. (1996). Fruit. In "Food composition and nutrition tables". Ed. CRC.pp: 892, 893, 928, 929.

[29] Barboni T. (2006). Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité de fruits et à la détermination de mécanismes (EGE) et de risques d'incendie.

[30] Ladaniya M.S. (2011). Physico-chemical, respiratory and fungicide residue changes in wax coated mandarin fruit stored at chilling temperature with intermittent warming. Journal of food science and technology. 48(2) : 150-158.

[31] https://fr.wikipedia.promessedefleurs.com Consulté le 22 février 2024

[32] dugrand-judek, A. Contribution à l'étude phytochimique et moléculaire de la synthèse des coumarines et furocou marines chez diverses variétés d'agrumes du genre Citrus. Thèse de Doctorat, Université de LORRAINE, France. (2015).

[33] Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno -Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbone, 37, pp. 1215-1221 (1999).

[34] Gabriela Huamán Pine, Luciana Maria Souza de Mesquite, Mauricio Leonardo Tore, Gustavo Adolfo Saver Pinto, Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, Minerals Engineering 19, 380–387 (2006).

[35] Donghee Park, Seong-Rin Lim, Yeoung-Sang Yun, Jong Moon Park, Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction, Chemosphere 70, 298–305 (2007).

[36] Mokhtar Arami, Ranges Yousefi Limaee, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Nooshin Salman Tabrizi, Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, Journal of Hazardous Materials B135, 171–179 (2006).

[37] Amit Bhatnagar, A.K. Minocha, "Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica granatum peel waste", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 76,44–548 (2010).

[38] Amit Bhatnagar, A.K. Minocha, "Biosorption optimization of nickel removal fromn water using Punica granatum peel waste", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 76, 544–548 (2010).

[39] Kailas L. Wasewar, Mohammad Atif, B. Prasad, I.M. Mishra, Batch adsorption of zinc on tea factory waste, Desalination 244, 66–71 (2009).

[40] Tarun Kumar Naiya, Ashim Kumar Bhattacharya, Sailendranath Mandal, Sudip Kumar Das, The sorption of lead (II) ions on rice husk ash, Journal of Hazardous Materials 163, 1254–1264 (2009).

[41] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, "Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste", Journal of Hazardous Materials 158, 499–506 (2008).

[42] Mohd. Rafatullah, Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, Anees Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, Journal of Hazardous Materials 177, 70–80 (2010).

[43] B. H. Hameed, A. A. Ahmed, "Batch adsorption of methylene blue aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass", Journal of Hazardous Materials 164, 870–875 (2009).

[44] Adriana S. Franca, Leandro S. Oliveira, Mauro E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, Desalination 249, 267– 272 (2009).

[45] Emmanuel I. Unuabonah, Gilbert U. Adie, Lora O. Onah, Olalere G. Adeyemi, Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted Carica papaya seeds, Chemical Engineering Journal 155, 567–579 (2009).

[46] M.C. Ncibi, A.M. Ben Hamissa, A. Fathallah, M.H. Kortas, T. Baklouti, B. Mahjoub, M. Seffen, Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga Enteromorpha spp, Journal of Hazardous Materials 170, 1050–1055 (2009).

[47] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, Res. J. Chem. Environ. 7, 71–79 (2003).
[48] A. Hashem, E.S. Abdel-Halim, Kh.F. El-Tahlawy, A. Hebeish, Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls though esterification using citric acid, Adsorp. Sci. Technol. 23, 367–380 (2005).
[49] A. Hashem, R.A. Akasha, A. Ghith, D.A. Hussein, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, Energy Edu. Sci. Technol. 19, 69– 86 (2007).
[50] F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling, Chem. Eng. Sci. 58, 4709– 4717 (2003).
[51] Ayhan Demirbas, "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review", Journal of Hazardous Materials 157, 220–229 (2008).
Review , Journal of Hazardous Materials 157, 220–229 (2008).

[52] C.M. Antonio-Cisneros, M.P. Elizalde-Gonzàlez, Characterization of Manihot residues and preparation of activated carbon, Biomass and Bioenergy, 34, 389 –395 (2010).

[53] Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno -Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37, pp. 1215-1221 (1999).

[54] Wartelle L. H., Marshall W. E., "Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents", Advances in Environmental Research, 2000, vol. 4, pp. 1-7 (2000).

[55] Palmisano A. C., Barlaz M. A., "Microbiology of solid waste", 1996, pp. 223

[56] Aguilar-Juarez, O., Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au ours de la d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat, spécialité Génie des Procédés : INSA de Toulouse (2000).

[57] Van Soest P. J., "Nutritional ecology of the ruminant", 2ème edition, Ithaca, New- York : Cornell University Press, (1994).

[58] Binner E., Lechner P., Widerin M., Zach A., "Laboratory test methods characterizing the biological reactivity of wastes. In : Christensen T. H., Cossu R., Stegmann R., Proceedings Sardinia, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy, pp 485-494 (1997).

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

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

[61] E. Sjötröm,Wood Chemistry Fundamentals and Applications, Academic Press Inc., New York, (1981).

[62] G.R. McDonald, The Pulping of Wood, vol. 1, second ed., 56–63 (1992).

[63] A. Demirbas, M.M. Kucuk, Delignification of Ailanthus altissima nd spruce orientalis with glycerol or alkaline glycerol at atmospheric pressure, Cellulose Chem. Technol. 27, 679–686 (1993).

[64] Peternele W. S., Winkler-Hechenleitner A. A., Gomez Pineda E. A., "Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse", Bioresource Technology, vol. 68, pp. 95-100 (1999).

[65] Mohan D., Pittman JR. C. U., Steele P. H., "Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent", Journal of Colloid and Interface Science, vol. 297, pp. 489-504 (2006).

[66] Chiou M. S., Ho P. Y., Li H. Y., "Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads", Dyes and Pigments, vol.60, pp. 69-84 (2004).

[67] Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M., "Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles", Bioresource Technology, vol. 97, pp. 1411-1419 (2006).

[68] Crini G., "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review", Bioresource Technology, vol. 97, pp. 1061-1085 (2006).

[69] Matheickal J. T., Yu Q., Woodburn G. M., "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga Durvillaea potatorum", Water Research, vol. 33, pp. 335-342 (1998)

[70] Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno -Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37, pp. 1215-1221 (1999).
[71] Blanchard C., « Caractérisation de la mobilisation potentielle des pollutants inorganiques dans les sols pollués ». Thèse : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon. (2000).
[72] Chaignon, V., Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille (2001).
[73] Lespagnol, G., Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Université Jean Monnet (2003).
[74] Esteban Remon, Tolérance et accumulation des métaux lourds par la vegetation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio- dépollution, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences et techniques, Université JEAN MONNET, (2006).
[75] Bergaya, F; Aouad, T; Mandalia, T; Theng, B.K.G; Lagaly, G. Pillared Clays and Clay Minerals. J. Hand. Clay. Scien. Ed Elsevier. 2006, p. 393-422.
[76] Stéphane Madrau, Thèse de Doctorat de l'"Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.
[77] Brahim Khalfaoui, Abdessalem Hassen Meniai, Rafael Borja "Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds", J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, 153-156 (1995).
[78] Jean-Baptiste Tarkwa. Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton : optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants. Ingénierie de l'environnement. Université Paris-Est ; Université de Yaoundé I, 2019. Français.
[79] Gérard Groscaude « L'eau ». Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975 (1999).
[80] F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter « Les eaux résiduaires industrielles », 2ème édition MASSON (1977).
[81] Olivier Atteia « Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier (2005).
[82] Emilian Koller « Traitement de pollutions industrielles », (2004).

[83] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre (2001).
[84] Joel Graindorge, Eic Landot, « La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités » Territorial Editions, (2007).
[85] R. Perrin, J. P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, (1993).
[86] ARNAULD P (1990). Cours de chimie organique, 15éme édition, Dunod éditeur.
[87] BAGHRICVHE O (2005). Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O. A 's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. Mémoire de magister en science exacte, option chimie, université de CONSTANTINE, pp : 3,9, 10
[88] Dhina BENSENANE, Fadia KHADOUDJA, etude de L'éimination de colorants en solution aqueuse par biosorption sur les feuilles du pistachier lentisque suivie d'une photocatalyse hétérogéne, Mémoire de Magister, Universite Houari boumadianne, 2014.
[89] Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff, « Chimie industrielle », 2ème édition, Edition DUNOD (1996).
[90] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
[91] ROBERT, D; PARRA, S; PULGARIN, C; KRZTON, A; J.V. Weber. Chemisorption of phenols and acids on TiO2 surface. Appl. Surf. Scien. 167, 2000, p. 51-58.
[92] GUILLARD, C; LACHHEB, H; HOUAS, A; KSIBI, M; ELALOUI, E; HERRMANN. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO2. J. Photochem.Photobiol. A- Chem. 158, 2003, p.27-36.
[93] AL-QODAH, Z. Adsorption of dyes shale oil ash. Water. Res.34 (17), 2000, p.4295- 4303.
[94] MEENA, K; MISHRA, G.K; RAI, P.K; RAJAGOPAL, C; NAGAR, P.N. Removal of heavy meal ions from aqueous solutions using carbon aeogel as an adsorbent. J. Hazard. Mater. 122, 2005, p.161,70
[95] GUILLARD, C; DISDIER, J; MONNET, C; DUSSAUD, J; MALATO, S; BLANCO, J; MALDONADO, M.I; HERRMANN, J.M. Appli. Catal. B : Environ. 46, 2003, p. 319-332.

[96] RAY-CASTRO, C ; LODEIRO, P. Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. Entour. Scien. Technol. 37, 2003, p. 5159-5167

[97] RAY-CASTRO, C ; LODEIRO, P. Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. Entour. Scien. Technol. 37, 2003, p. 5159-5167.

[98] MAATHER, F; SAWALHA, R; PERALTA-VIDEA, J; ROMERO-GONZA´LEZ, J; DUARTE-GARDEA, M; JORGE, L; GARDEA, T. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (Atriplex canescens). J. Chem. Thermo. 39, 2007, p. 488–492.

[99] VIPASIRI, V; SHAOMIN, L; BO, J; CHRIS, W.K.C; CHRIS, S. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. J. Appl. Clay. Scien. 43, 2009, p. 465-472.

[100] VENKAT, S.M ; INDRA, D.M ; VIMAL, C.S. Dyes and Pigments. 73, 2007, p. 269–278.

[101] J.M. BERLAND, C. JUERY, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Documentation Technique (FNDAE), N°14,2002

[102] Hamida Iboukhoulef Traitement des marginues des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H2O2/Cu)., Thèse universite mouloud mammeri, tizi-ouzou, 2014.

[103] Au, W.; Pathak, S.; Collie, C. J and Hsu T C. Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammaliancells in vitro Mutation Research.,1978, (58), 269-276.

[104] Hamida Iboukhoulef Traitement des marginues des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H2O2/Cu)., Thèse universite mouloud mammeri, tizi-ouzou, 2014.

[105] BOUALLA, N; SAAD, F. H; HADJ HASSAN, B; DERRICH, Z; BENZIANE, A. Elimination kinetics of methylene blue dye by an activated sludge. 4, N ° 120305: 2012.

[106] AYLA, A; CAVUS, A; BULUT, Y; BAYSAL, B; AYTEKIN, C. Removal of methylene blue from aqueous solutions onto Bacillus Subtilis, determination of kinetic and equilibrium parameters. Desal. Water. Treat. 51, 2013, p. 7596-7603.

[107]. B. MEROUFEL. Adsorption du polluant organique et inorganique sur des substances naturelles : Kaolin, rocines de Calotropis procera et noyaux des dattes. Thèse de doctorat. Université de LORRINE. P 73. 18/12/2015.

[108]. A. KHALFAOUI. Etude expérimental de l'élimination de polluant organique et inorganique par l'adsorption sur des matériaux naturelle : application aux peaux d'orange et de banane. Thèse de doctorat. Université de MENTOURI DE CONSTANTINE. P 19. 2012.

[109]. A. KHALFAOUI. Etude expérimental de l'élimination de polluant organique et inorganique par l'adsorption sur des matériaux naturelle : application aux peaux d'orange et de banane. Thèse de doctorat. Université de MENTOURI DE CONSTANTINE. P 19. 2012.

[110]. I. LANGMUIR. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal. Vol 40. 1918.

[111]. A. GHANADZADEH, A M. ZANJANCHI, R. TRIBANDPAY. The role of hoste environment on the aggregative properties of some ionic dye materials. Journal. P 167-174. 2002

[112] 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).

[113] Chen J. P., Lin M., "Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and 96odeling studies", Water Research, vol. 35, pp. 2385-2394 (2001).

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

[114] 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)

[115] J. C. Imon, 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 ISILFn°22, (2008).

[116] Colin Lafleur, Julien Fortier, Lynda Kharoune, Mourad Kharoune, « Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles », Rapport commandité par la SODIM (Société de développement de l'industrie maricole inc), Février (2008).

[117] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative », Bioresource Technology, vol. 77, pp. 247-255 (2001).

[118] Chua T. G., Jumasiah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S. Y., "Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview", Desalination, vol. 175, pp. 305-316 (2005).

[119] Kumar, U., Bandyopadhyay, M., "Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk", Bioresour. Technol., 97, 104–109 (2006).

[120] Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., Haron, M.J., "Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions", Chemosphere, 50, 23–28 (2003).

[121] Gupta V. K., Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review", Journal of Environmental Management, vol. 90, n° 8 pp. 2313-2342(2009).

[122] Jean-Baptiste Tarkwa. Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton : optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants. Ingénierie de l'environnement. Université Paris-Est ; Université de Yaoundé I, 2019. Français.

[123] Ayla Özer, Görkem Gürbüz, Ayla C¸ alimli b, Bahadır K. Körbahti, "Investigation of nickel (II) biosorption on Enteromorpha prolifera: ptimization using response surface analysis", Journal of Hazardous Materials, 152, 778–788 (2008).

[124] H. Benaïssa, M.A. Elouchdi, Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, Chemical Engineering and Processing 46 614–622 (2007).

[125] Filiz Nuran Acar, Zeynep Eren, Necla Brlik, "Removal of Cu (II) ions by active poplar sawdust (samsun clone) from aqueous solutions", Journal of hazardous materials. 137 909- 914 (2006).

[126] M. Khormaei, B. Nasernejed, M. Edrisi, T. Eslamzadeh, "Copper bio sorption from aqueous solution by Sour orange residu", Journal of Hazardous Material 149, 269 – 274 (2007).

[127] A. Hashem, R.A. Akasha, A. Ghith, D.A. Hussein, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, Energy Edu. Sci. Technol. 19, 69– 86 (2007).

[129] https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate_de_nickel(II) Consulté le 19 mars 2024

[128] Sayed nawel, Safar zitoun sawsen, contribution à l'élimination de polluants sur des déchets de matériaux naturels, application aux écorces d'orange et de banane, mémoire de master, université de medea,(2022).