

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : BIOTECHNOLOGIE MARINE

Thème :

**Décoloration de l'eau par adsorption sur une biomasse
marine (Les aegagropiles de *Posidonia oceanica*)**

Présenté par :

Mlle BOUDOUR Rania

Soutenu le 17 /11/ 2020 devant le jury suivant :

M ^{me} S.HAMDI	Professeur	(E.N.S.S.M.A.L)	Présidente
M ^r B.HAMDI	Professeur	(E.N.S.S.M.A.L)	Promoteur
M ^{me} A.TOUINA	Doctorante	(E.N.S.S.M.A.L)	Co-promotrice
M ^{me} N.BELHOUCHE	Maitre de recherche	(CRNDPA)	Examinatrice
M ^{me} N.DJAHNIT	Maitre de conférence	(E.N.S.S.M.A.L)	Examinatrice

Promotion : 2019/2020

Remerciements

J'aimerais avant toute chose remercier sincèrement les personnes qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à mener à bout ce travail. Malgré les difficultés que nous avons rencontrées et avec la pandémie de Covid-19 que nous vivons, mais cela n'a pas empêché la réalisation de cette étude.

Mes plus vifs remerciements à :

Monsieur HAMDI Boualem, professeur (ENSSMAL) pour avoir accepté d'encadrer ce travail, pour son suivi, sa confiance entière, malgré ses diverses occupations il était toujours présent avec ses appuis scientifiques et ses précieux conseils au cours de la réalisation de ce mémoire.

Mes profondes reconnaissances à m'a Co-promotrice Madame TOUINA Amel (ENSSMAL) pour sa patience, son aide, sa disponibilité et ses encouragements tout au long du travail.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance à Madame HAMDI Safia, professeur (ENSSMAL) qui me fait l'honneur de présider ce jury et en examinant ce mémoire.

J'adresse aussi toute ma gratitude à Madame BELHOUCHE Nassima maître de recherche (CNRDPA) et Madame DJAHNIT Nora Maître de conférence (ENSSMAL), qui ont accepté de juger ce travail en tant qu'examinatrices et de l'enrichir par leurs propositions.

Dédicace

A mes parents :

Maman merci pour ton amour, tes encouragements et tes sacrifices. **Papa** merci pour ton soutien, ton affection et la confiance que tu m'as accordée tout au long de mon parcours. Il est insuffisant d'exprimer ma gratitude et mes remerciements pour les efforts que vous avez faits pour moi, grâce à vous je suis arrivée à ce que je suis maintenant.

Aux membres de ma famille (Dalel, Nourhene, Miral, Djamel Eddine et Ali) pour leurs encouragements et leurs soutiens.

A mes meilleures amies :

Belkacemi Sarah : depuis le premier jour où je t'ai vue entrer à la salle polyvalente, je savais que c'était toi Sarah, la fille dont Meriem ma parlée LOL.

Pussycate merci pour tous les moments où tu étais à mes côtés, que j'avais raison ou tort, bonheur ou tristesse, à chaque fois tu étais présente, tu m'encourager et tu parvenais à sortir le meilleur de moi. C'est vrai qu'on se connaît depuis 3 ans mais je pense qu'on a vécu des choses ensemble que les années ne peuvent pas décrire.

Boudjema Meriem : on a commencé ce chemin toutes les deux, je ne pourrai pas oublier notre première journée ensemble, et je n'aurai jamais pensée que tu seras une deuxième sœur pour moi.

My drama queen, merci d'avoir été présente pour moi à chaque moment où j'étais perdu, triste ou joyeuse, je te trouvais toujours à mes côtés, même quand je tombais MDR tu étais toujours à mes côtés.

Mes deux moitiés, merci pour les longues journées de marches, les sauts d'humeurs, les fous rires et la nourriture, qui étaient la base de nos journées. Je vous aime, vous êtes la meilleure chose qui met arrivée à l'école.

Je ne pourrai terminer sans remercier ma deuxième famille (Rita, Dounia, Malek et Lamouchi). Merci pour votre soutien morale et physique.

Résumé

En vue de l'élimination des colorants des eaux, l'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles de *Posidonia oceanica* a été étudiée. Les échantillons ont été traités par différentes solutions acides et oxydantes en raison d'éliminer certaines substances calcaires et organiques, ensuite une caractérisation des échantillons traités a été réalisée afin de connaître d'une part les groupements présents à la surface de l'adsorbant et d'autre part si ces traitements ont abouti à un changement ou bien une modification de la structure ou le volume des pores.

Une étude cinétique et ces données expérimentales ont été évaluées et on a constaté que le modèle cinétique du pseudo second ordre est le mieux appropriées en termes d'adsorption du bleu de méthylène. Par ailleurs une étude des isothermes et ces données expérimentales a révélé que le modèle de Langmuir de type I est le plus adéquat que le modèle de Freundlich et Temkin.

L'élimination du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles de *Posidonia oceanica* a atteint son maximum à pH= 5 avec une élimination de 70 % pour notre échantillon brute et 93% pour l'échantillon traitée à l'acide nitrique avec une quantité de (0.1 g) d'adsorbant.

Mots clés : *Posidonia oceanica*, aegagropiles, colorants, bleu de méthylène, adsorption, décoloration

Abstract

For the removal of dyes from water, the adsorption of methylene blue on the aegagrophile fibers of *Posidonia oceanica* was studied. The samples were treated with different acidic and oxidizing solutions in order to eliminate certain calcareous and organic substances, and then a characterization of the treated samples was carried out in order to know the groups present on the surface of the adsorbent and if the treatments resulted in a change or modification of the pore structure and volume.

A kinetic study and these experimental data were evaluated and it was found that the pseudo second order kinetic model is the most appropriate in terms of methylene blue adsorption. In addition, a study of isotherms and these experimental data revealed that the Langmuir type I model is more appropriate than the Freundlich and Temkin model.

The removal of methylene blue on *Posidonia oceanica* aegagrophile fibers reached its maximum at pH= 5 with a removal of 70% for our raw sample and 93% for the sample treated with nitric acid with (0.1 g) of adsorbent.

Keys words: *Posidonia oceanica*, aegagrophile, dyes, methylene blue, adsorption, discoloration

ملخص

لإزالة الصبغات من الماء، تم دراسة امتزاز أزرق الميثيلان على الياف بوسيدونيا اوسيانিকা. عوملت العينات بمختلف المحاليل الحمضية و المؤكسدة من اجل ازالة المواد العضوية و الكلسية، بعدها تم تحديد خصائص العينات المعالجة، من ناحية لمعرفة المجموعات الموجودة على سطح العينات و من ناحية اخرى لمعرفة ما إذا كانت هذه العلاجات قد ادت الى تغيير في بنية او حجم المسامات. تم تقييم المعطيات التجريبية لدراسة الحركية، و اظهرت نتائج التطبيقات ان معادلات الحركة من الدرجة الثانية هي الانسب فيما يخص عملية امتزاز ازرق الميثيلان. اما عن دراسة النماذج الحرارية، اظهرت النتائج ان نموذج لانغمير من النوع الاول هو النموذج الاكثر ملائمة مقارنة مع النماذج الاخرى فيما يخص عملية امتزاز ازرق الميثيلان. الازالة القصوى لازرق الميثيلان بلغت 70% بالنسبة للعينات الغير المعالجة و 93% بالنسبة للعينات المعالجة بحمض النيتريك عند درجة الحموضة 5 مع كمية (0.1) غ من الياف بوسيدونيا اوسيانিকা.

الكلمات المفتاحية

بوسيدونيا اوسيانিকা، الصبغات، أزرق الميثيلان، امتزاز، ازالة الصبغات

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des formules

Liste des symboles

Liste des acronymes

Introduction Générale..... 1

Chapitre I : Généralités

I. Conséquences de la pollution des eaux par les colorants..... 3

I.1. La pollution..... 3

I.2. Les conséquences des rejets textiles 3

II. Les colorants 4

II.1. Définition..... 4

II.2. Classification des colorants 4

II.2.1. Classification chimique 5

II.2.2. Classification tinctoriale..... 6

II.3. Bleu de méthylène 7

II.3.1. Propriétés physicochimiques du bleu de méthylène..... 7

II.3.2. Utilisation 7

II.3.3. Toxicité..... 7

III. Dépollution 8

III.1. Généralité 8

III.2. Les procédés de dépollution des eaux 8

III.2.1. Les procédés biologiques 8

III.2.2. Les procédés chimiques 8

III.2.3. Les procédés physicochimiques..... 9

III.2.3.1. la coagulation	9
III.2.3.2. les techniques membranaires.....	9
III.2.3.3. l'échange d'ions	9
III.2.3.4. l'adsorption.....	9
V. Adsorption et Biosorption.....	10
V.1. Adsorption.....	10
V.1.1. Définition	10
V.1.2. Types d'adsorption.....	10
V.1.2.1. Adsorption physique	10
V.1.2.2. Adsorption chimique.....	10
V.1.3. Mécanisme d'adsorption	10
V.1.4. Les facteurs influençant le processus d'adsorption.....	11
V.1.5. Adsorption statique	12
V.1.6. Cinétique d'adsorption	12
V.1.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	12
V.1.6.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	13
V.1.7. Isotherme d'adsorption.....	13
V.1.7.1. Equilibre d'adsorption	13
V.1.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	13
V.2. Biosorption.....	15
V.2.1. Définition	15
V.2.2. Les biosorbants	15
V.2.2.1. Définition	15
V.2.2.2. Origine des biosorbants.....	15
V.2.3. Propriétés d'adsorption des biosorbants	15
V.2.3.1. Propriétés physiques	15
V.2.3.2. Propriétés chimiques	15
V.2.3.3. Propriétés en suspension aqueuses.....	16

V.2.4. Les facteurs influençant le processus de biosorption.....	17
IV. Posidonia oceanica	17
IV.1. Présentation de l'espèce	17
IV.2. Systématique	17
IV.3. Description écologique	18
IV.4. Le cycle des feuilles mortes de la posidonie.....	18
IV.4.1. Les aegagropiles	19
IV.4.2. Formation des aegagropiles	19
IV.4.3. Composition chimiques des aegagropiles.....	20
 Chapitre II : Matériel et méthode	
Introduction	21
I. Matériel.....	21
I.1. Les produits chimiques utilisés	21
I.2. Appareillage.....	21
II. Méthode.....	22
II.1. Conditionnement de la biomasse	22
II.1.1. Collecte des pelotes	22
II.1.2. Prétraitement de la biomasse.....	22
II.1.2.1. Lavage et séchage.....	22
II.1.2.2. Broyage et tamisage	23
II.1.3. Traitement de la biomasse.....	23
II.2. Caractérisation des fibres d'aegagropiles	24
II.2.1. Caractérisation physicochimiques.....	24
II.2.1.1. le taux d'humidité	24
II.2.1.2. le taux de cendre.....	25
II.2.1.3. pH de point de charge nulle (pH _{PZC})	25
II.2.1.4. Chimie de surface (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	26

II.2.2. Caractérisation physique	26
II.2.2.1. la masse volumique apparente	26
II.2.2.2. la surface spécifique BET	27
II.3. Etude de l'adsorption du BM sur les fibres d'aegagropiles.....	28
II.3.1. Préparation et étalonnage de la solution du bleu de méthylène	28
II.3.1.1. Préparation de la solution mère	28
II.3.1.2. Préparation des solutions filles.....	28
II.3.1.3. Spectrophotométrie UV-visible.....	29
II.3.1.4. Principe de la loi de Beer-Lambert.....	29
II.3.2. Test en batch.....	30
II.3.3. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.....	31
II.3.4. Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène	32
II.3.5. L'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène.....	32
III. Résultats et Discussions	
I. Caractérisation des fibres d'aegagropiles de Posidonia oceanica	32
I.1. Caractérisation physicochimiques.....	32
I.1.1. Humidité et teneur en cendre	32
I.1.2. pH de point de charge nulle (pH _{PZC}).....	33
I.1.3. Chimie de surface (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR))	33
I.2. Caractérisation physiques	34
I.2.1. La masse volumique apparente.....	34
I.2.2. La surface spécifique BET.....	35
II. Etude de l'adsorption du BM sur les fibres d'aegagropiles	36
II.1. La cinétique d'adsorption	36
II.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	37
II.1.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	37
II.1.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	38
II.2. Isotherme d'adsorption	41

II.2.1.1. Modèle de Freundlich	42
II.2.1.2. Modèle de Langmuir type I	42
II.2.1.3. Modèle de Temkin	43
II.3. L'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène	45
II.4. Comparaison avec d'autres adsorbants	46
Conclusion.....	47
Références bibliographiques	49
Annexe	

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les différents groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	5
Tableau 2 : Classification chimique des colorants et leur structure	6
Tableau 3 : Classification tinctoriale des colorants	6
Tableau 4 : Propriétés physicochimiques du bleu de méthylène	7
Tableau 5 : Les différents procédés physicochimiques de dépollution des eaux	9
Tableau 6 : Les différents types d'adsorption.....	10
Tableau 7 : Les facteurs influençant le processus d'adsorption	11
Tableau 8 : Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes... ..	14
Tableau 9 : Les facteurs influençant le processus de biosorption.....	17
Tableau 10 : Systématique de <i>Posidonia oceanica</i>	18
Tableau 11 : Les produits chimiques utilisés.....	21
Tableau 12 : Concentrations et volumes prélevés pour la préparation des solutions filles. ...	29
Tableau 13 : Le taux d'humidité et teneur en cendre obtenu pour les fibres d'aegagropiles	32
Tableau 14 : Les groupements détectés par FTIR	34
Tableau 15 : Résultat de la masse volumique apparente des adsorbants utilisés	35
Tableau 16 : Propriétés texturales des biosorbants marins obtenus à partir des isothermes d'adsorption- désorption de N ₂ à 77K	35
Tableau 17 : Les valeurs expérimentales à l'équilibre de la capacité d'adsorption et du taux de fixation du bleu de méthylène	37
Tableau 18 : Les résultats de calculs des paramètres d'adsorption du bleu de méthylène... ..	40
Tableau 19 : Les résultats de modélisation des isothermes	44
Tableau 20 : Résultat de la comparaison des paramètres de quelque adsorbant	46

Liste des figures

Figure 1 : Différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant	11
Figure 2 : Le cycle des feuilles mortes de la posidonie	18
Figure 3 : Les aegagropiles de <i>Posidonia oceanica</i>	19
Figure 4 : Prétraitement des pelotes de posidonie	23
Figure 5 : Les solutions filles préparées	29
Figure 6 : Dispositif des essais en batch.....	31
Figure 7 : Les étapes de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.....	31
Figure 8 : Détermination du pH_{PZC} de la biomasse de posidonie traité	33
Figure 9 : Spectroscopie IR des fibres d'aegagropiles de <i>P. oceanica</i>	33
Figure 10 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles	36
Figure 11: les courbes cinétiques du modèle pseudo premier ordre pour les quatre fibres d'aegagropiles de posidonie traitées.....	38
Figure 12: les courbes cinétiques du modèle pseudo second ordre pour les quatre fibres d'aegagropiles de posidonie traitées.....	39
Figure 13: Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres de posidonie...41	
Figure 14 : L'influence du PH sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène	45

Liste des formules

[1] Calcul de la quantité adsorbée à un temps t.....	12
[2] Calcul du rendement de fixation à un temps t	12
[3] Formule du modèle cinétique du pseudo-premier ordre	12
[4] Formule linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre	12
[5] Formule du modelé cinétique du pseudo-second ordre	13
[6] Formule linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre	13
[7] Formule de la quantité adsorbée à l'équilibre.....	13
[8] Formule des modèles des isothermes (tab.8).....	14
[9] Formule du taux d'humidité	25
[10] Formule du taux de cendre	25
[11] Formule de la masse volumique apparente.....	27
[12] Formule de la surface spécifique	27
[13] Formule de la loi de Beer-Lambert.....	30
[14] Formule de la vitesse initiale d'adsorption du modèle cinétique du pseudo second ordre.....	39
[15] Formule du paramètre d'équilibre du modèle de Langmuir	43

Liste des symboles

Symbole	Définition	Dimension
1/n	Coefficient de Freundlich	-
A	Absorbance	-
A _{KC}	Koble-Corrigan	(L/mg) ^p
A _m	Encombrement d'une molécule de vapeur adsorbé sur un solide	°A ²
A _{R-P}	Redlich- Peterson	(L/mg)
Ash	Taux de cendre	(%)
B _{K-C}	Koble-Corrigan	(L/mg) ^p
B _{R-P}	Redlich-Peterson	(L/mg) ^g
C	Concentration de l'élément à dosé	(mol/L)
C ₀	Concentration initial de l'adsorbat	(mg/L)
C _e	Concentration de l'adsorbant à l'équilibre	(mg/L)
C _f	Concentration de la solution fille	(mg/L)
C _m	Concentration de la solution mère	(mg/L)
D	Coefficient de Duninin- Radushkevich	Mol ² .K.J ⁻²
F	Rendement de fixation	(%)
g	Redlich-Peterson	-
H	Taux d'humidité	(%)
h	Vitesse initiale d'adsorption	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K _{1p}	Constante cinétique du pseudo-premier ordre	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K _{2p}	Constante cinétique du pseudo- second ordre	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K _F	Constante de Freundlich	(mg/g)
K _L	Constante de Langmuir	(L/mol)
K _T	Constante de Temkin	(L/mg)
L	Longueur du trajet	(cm ⁻¹)
m	La masse de l'adsorbant	(g)
M ₀	La masse de posidonie traitée après séchage à 30°C	(g)
M ₁	La masse de posidonie traitée après séchages à 105°C	(g)
m ₀	La masse de pycnomètre vide	(g)
m ₁	La masse de pycnomètre contenant la biomasse	(g)
N _{AVO}	Constante d'Avogadro	molécule/mol
N _m	Capacité d'une monocouche	(mg/g)

P	La pression finale	pascal
P ₀	La pression atmosphérique	pascal
P ₁	Le poids de la biomasse mit dans le creuset	(g)
P ₂	Le poids de la biomasse dans le creuset après calcination	(g)
Q _a	La quantité adsorbée	(mg/g)
Q _e	La quantité asorbée à l'équilibre	(mg/g)
Q _m	La capacité maximale d'adsorption	(mg/g)
Q _t	La quantité adsorbée à un temps t	(mg/g)
R _L	Facteur de séparation de Langmuir	(mol/mg)
S	La surface spécifique	(m ² /g)
T	Température	(°C ou K)
t	Le temps de contact	(min)
V	Volume de la solution	(cm ³ ou l)
V _m	Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir la surface du solide	(cm ³ /g)
V _p	Volume de la vapeur adsorbé par g de solide à la pression P	(cm ³ /g)
X	La masse adsorbée à l'équilibre	(mg)
ρ _{app}	La masse volumique apparente	(g/cm ³)
ε	Coefficient d'adsorption atomique	L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹

Liste des acronymes

Symboles	Définition
Al ³⁺	Ions d'aluminium
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BM	Bleu de méthylène
CL 50	La concentration létale
DES	Dark Septate Endophyte
DL 50	La dose létale
ED	Eau distillé
ENSSMAL	Ecole Nationale Supérieur des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral
Fe ³⁺	Le fer ferrique
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
H ₂ O ₂	Eau oxygénée
H ₃ PO ₄	Acide phosphorique
HCl	Acide chlorhydrique
HNO ₃	Acide nitrique
KBr	Bromure de potassium
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
P.oceanica	<i>Posidonia oceanica</i>
P.oceanica HNO ₃	<i>Posidonia oceanica</i> traitée à l'acide nitrique
P.oceanica H ₂ O ₂	<i>Posidonia oceanica</i> traitée à l'eau oxygénée
P.oceanica H ₃ PO ₄	<i>Posidonia oceanica</i> traitée à l'acide phosphorique
P.oceanica NT	<i>Posidonia oceanica</i> non traitée
pH	Potentiel hydrogène
pH _{FZC}	pH de point de charge nulle
Réf	Référence
S/L ratio	Ratio Solide/Liquide
Tab	Tableau

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années le monde a assisté à une croissance humaine malgré la contribution de cette dernière au développement dans le domaine de la science et de la technologie, mais ces conséquences ne sont pas passés inaperçus avec un désordre environnemental et un grand problème de pollution (V.K. GUPT, SUHAS, 2009).

Beaucoup d'industries, telle que le textile, le papier, les plastiques et les industries de colorants consomment de grands volumes d'eau et emploient également des produits chimiques durant les processus de fabrication. En conséquence, ils produisent une quantité considérable d'eau usée contenant un certain nombre de polluants (G. CRINI, P.M. BADOT, 2008).

L'un des importants polluants, sont les colorants, une fois dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés, donc certains peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement (E. FORGACS et al, 2004 ; H.S.RAI et al, 2005).

L'élimination des colorants organiques ainsi que celles d'autres polluants organiques ou inorganiques des eaux usées s'avèrent donc nécessaire.

Plusieurs techniques d'élimination des colorants organiques des eaux usées sont utilisées et incluent des méthodes biologiques, chimiques et physicochimiques. Ces méthodes englobent entre autres procédés la biodégradation, l'oxydation chimique, la filtration membranaire, l'échange d'ions et l'adsorption. (M.J. AHMED et al, 2012; S. RANGABHASHIYAM et al, 2013).

La technique d'adsorption sur différents matériaux est la plus favorable pour l'élimination des colorants, en raison de son efficacité, simple dans son utilisation et moins coûteuse (F. ZIDANE et al, 2011). En même temps le choix de la biomasse ou de l'adsorbant utilisé dans le processus d'adsorption est aussi important.

Les adsorbants couramment utilisés comprennent notamment le charbon actif qui est le plus populaire dans l'élimination des polluants des eaux usées mais aussi le plus coûteux (RAMAKRISHNA and VIRARAGHAVAN, 1997 ; BABEL and KURNIAWAN, 2003), cependant une large gamme de biomatériaux disponibles dans la nature a été utilisée comme biosorbant dont tous les types de biomasse microbienne, végétale, animale et leurs produits dérivés ont suscité un grand intérêt en raison de leurs bonnes performances, leur faible coût et disponibilité en grande quantité. (I. MICHALAK et al, 2013).

Dans notre présente étude nous avons essayé d'évaluer la capacité d'adsorption des aegagropiles de *Posidonia oceanica* qui est un matériau naturel, pas couteux et retrouver au long des plages pour l'élimination des colorants présents dans les effluents des industries textiles.

Notre biomasse a subis différents traitements par des solutions acides et oxydantes afin d'éliminer certaines substances minérales, calcaires et organiques appartenant au milieu marin et qui ont été incrustées lors de la formation des aegagropiles. Par ailleurs, un autre but de ce traitement est de comparer son efficacité dans le processus d'adsorption par rapport à la biomasse brute. Le bleu de méthylène était pris comme colorant modèle des colorants textiles.

Ce travail a pour objectif :

- La valorisation des pelotes de posidonie (les aegagropiles) dans la décoloration des eaux.
- Obtention des fractions à partir des aegagropiles avec un diamètre assez petit.
- Connaitre la capacité d'adsorption des aegagropiles.
- Donner des résultats sur la performance de l'adsorbant par rapport à l'élimination des colorants.

Ce travail est constitué de trois parties :

La première partie est présentée sous forme d'un aperçu bibliographique sur les propriétés des colorants en générale et sur le bleu de méthylène en particulier. Les procédés de dépollution des eaux sur le phénomène d'adsorption, ses différents types et sur la formation et la composition de notre biomasse.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des aegagropiles, les conditions d'adsorption et à la modélisation.

La troisième partie nous avons présentés les résultats relatifs à la caractérisation des aegagropiles, à la cinétique et aux isothermes d'adsorption ainsi qu'à leurs modélisations.

Nous terminerons ce travail par une conclusion.

CHAPITRE I. GÉNÉRALITES

❖ Généralités

Ce chapitre présente une étude bibliographique permettant de définir les différents termes abordés dans ce sujet.

I. Conséquences de la pollution des eaux par les colorants

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1mg/L) ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant un certain nombre de colorant résiduel (ZOLLINGER, 1991).

I.1. La pollution

La définition la plus générale du terme pollution a été donnée par le 1^{er} rapport du conseil sur la qualité de l'environnement de la maison blanche (1965) :

« La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît, en totalité ou en partie, comme un sous-produit de l'action humaine à travers des effets directes ou indirectes altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes». (R. FRANCOIS, 2000).

I.2. Conséquences des rejets textiles

La présence des rejets textiles dans l'environnement ainsi que dans le milieu marin est un grand problème non seulement pour :

- **Leur aspect toxicologique**

En effet la toxicité des colorants n'est pas récente plusieurs travaux ont démontrés que les composés chimiques présentent des effets mutagènes, tératogènes et même cancérigènes pour l'homme et l'animal (IARC, 1982 ; R.D. COMBES et al, 1982 ; S. TSUDA et al, 2000).

Ils peuvent agir de façon directe par la dégradation inachevée de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation, ou bien ils peuvent être indirectement toxiques par la présence d'une portion de leur métabolite dans les rejets textiles en mer (M.A. BROWN et al, 1993 ; S.J. CULP et al, 2002). La toxicité est estimée par la dose ou la concentration qui provoque un effet particulier chez l'être humain, qui est en contact avec cette substance, si cet effet est mortel on parle alors de la dose ou de la concentration létale (DL50/CL50) (D.J. SEVERN et al, 1990).

- **Leur présence dans les eaux résiduaires textiles**

La présence de couleur dans l'eau tend à être associée à une contamination du milieu marin avec une nuisance de l'aspect esthétique du plan d'eau et une altération de sa transparence (P. COOPER, 1995).

La bioaccumulation des colorants dans les organismes aquatiques, certains organismes auront la capacité d'éliminer ces substances, d'autres non, ceci aura une incidence négative non seulement sur le mode de vie du biote aquatique mais aussi l'être humain sera affecté (bloquer la photosynthèse, affecter la chaîne alimentaire...) (J.C. KENNEDY et al, 1999 ; J.HAO OLIVER et al, 2000).

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontrés que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues (LITTLE et al, 1974 ; GREENE et al, 1996). Par contre, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides (CLARKE et al, 1980).

II. Les colorants

L'existence des colorants était bien avant le 19-ème siècle, ces derniers étaient des colorants naturels appliqués dans notre vie quotidienne pour la teinture du papier, les encres et les vêtements. Par ailleurs les industries du textile ont trouvé leurs chemins dans l'application et l'utilisation des différents pigments organiques et composés aromatiques. (N.DANESHVAR, 2003).

II.1. Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques en général organiques avec une caractérisation d'adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 nm à 750 nm). Leurs propriétés durables de teindre les substances résultent de leurs affinités particulières aux fibres et à un certain nombre de critères qui permettent la prolongation de la durée de vie des produits textiles. (N. BARKA, 2008).

Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupements chimiques insaturés appelés chromophores. Certains radicaux chimiques, les auxochromes fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support.

Tableau 1 : les différents groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amin (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

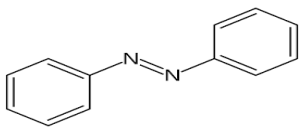
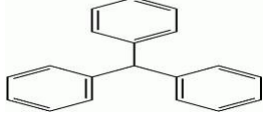
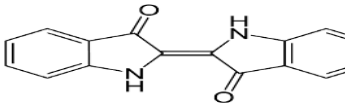
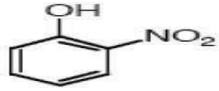
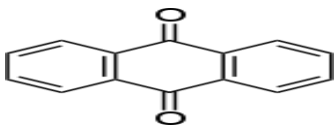
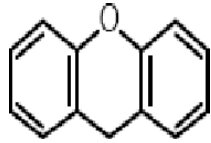
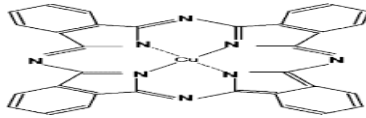
II.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon différents caractères par rapport à leurs structures chimiques, leurs applications au type de fibres et en suivant leurs solubilités.

II.2.1. Classification chimique

Elle est basée sur la répartition des différentes familles selon la nature chimique des chromophores. Le tableau (2) représente la classification chimique des colorants. (V.K. AHLUWALIA et al, 2000 ; C. BAUER et al, 2001 ; RAOUL CALVET, 2003).

Tableau 2 : Classification chimiques des colorants et leur structure

Colorant	Structure chimique du colorant	Colorant	Structure chimique du colorant
Azoïque		Triphénylméthane	
Anthraquinonique		Nitré et nitrosé	
Indigoïde		Xanthine	
Phtalocyanine			

II.2.2. Classification tinctoriale

Cette catégorie est définie par les auxochromes et l'affinité des colorants aux fibres. Le tableau(3) représente la description de quelque colorant synthétique. (H.B. MANSOUR et al, 2001 ; A. DEMIRBAS, 2009).

Tableau 3 : Classification tinctoriale des colorants

Colorant	Description
Acide (anionique)	Soluble dans l'eau grâce à leur groupements sulfonâtes ou carboxylates.
Basique (cationique)	Ce sont des sels d'amines organiques.
Réactif	La plus grande classe de colorant contient des chromophores issus essentiellement des familles azoïques, phtalocyanines, anthraquinoniques.
Direct	Composés hydrosolubles qui ont une capacité de former une charge (+) ou (-) électro-statiquement attirés par les charges des fibres.
Dispersé	Très peu soluble, appliqué sous forme de poudre dispersée dans le bain de teinture.
A mordant	Contiennent un ligand fonctionnel qui interagira avec le sel d'aluminium, le chrome... pour donner différents complexes colorés avec le textile.

II.3. Le bleu de méthylène

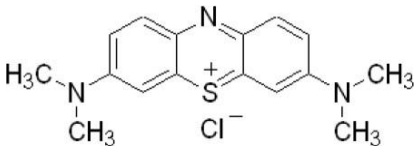
Le bleu de méthylène ou le chlorure de méthylthionium ou thiazine est un colorant basique (cationique), on peut le trouver sous forme de cristaux ou en solution, utilisé dans plusieurs applications. (C.PELEKANI et al, 2000).

II.3.1. Propriété physicochimique

Le tableau (4) représente les propriétés physicochimiques du bleu de méthylène (Y.MIYAH et al, 2012).

II.3.2. Utilisation

Le bleu de méthylène est connu pour sa grande utilisation dans les industries du textile, du papier et du bois. Aussi comme un indicateur coloré redox, colorant histologique et dans la protection des poissons contre le changement de température qui provoque l'apparition de certaines maladies (S.A. ATEF, 2009).

Tableau 4 : Propriétés physicochimiques du bleu de méthylène	
Propriétés	Bleu de Méthylène(BM)
Structure chimique	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	319,85 g.mol ⁻¹
Type	Colorant Basique
Solubilité	Soluble dans l'eau (50 g.L ⁻¹)
PH de la solution	6.5
λ max	665 nm

II.3.3. Toxicité

Par contact, le bleu de méthylène est susceptible de provoquer des brûlures oculaires chez l'homme ou l'animal. L'inhalation induit des difficultés respiratoires et l'ingestion buccale provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. La dose toxique pour les poissons est (1.2 à 1.5 mg.L⁻¹). (V. VADIVELAN et al, 2005).

III. Dépollution

Le rejet des colorants textiles dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation. Par conséquent il est nécessaire de les traiter.

III.1. Généralité

La variation entre la demande et la disponibilité de l'eau nous emmène à établir de nouvelles procédures et méthodes de dépollution pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de préserver l'eau et de pouvoir fournir la quantité nécessaire à l'usage domestique et industriel, en vue que plusieurs industries telles que la chimie, le textile et la papeterie produisent des quantités d'effluents qui nécessitent à chaque fois un traitement et de nouvelles mises au point pour les procédés spécifiques. D'où le traitement des eaux usées se fait généralement de manière biologique en se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, par contre certaines stations de traitements biologiques ne peuvent pas traiter correctement les substances difficilement biodégradables ou toxiques (S.HAMMAMI, 2008) alors d'autres procédés ont été utilisés ; on va les rencontrer dans les lignes qui suivent.

III.2. Les différents procédés de dépollution des eaux

Une étude de la littérature montre que des recherches ont été et continuent d'être menées afin de traiter l'eau dans plusieurs domaines avec différents procédés (biologiques, chimiques et physico-chimiques).

III.2.1. Les procédés biologiques

Les méthodes de biodégradation telles que la décoloration fongique (BARR and AUST, 1994 ; CHAO and LEE, 1994 ; REDDY, 1995). La dégradation microbienne (TSEZOS and BELL, 1989; T. L. HU, 1992 ; KUMAR et al, 1998) et les systèmes de bioremédiation (CARLIELL et al, 1996) sont appliqués pour le traitement des effluents industriels en raison que plusieurs microorganismes (les bactéries, les levures, les algues et les champignons) ont la capacité d'accumuler et de dégrader différents polluants. (BANAT et al, 1996).

III.2.2. Les procédés chimiques

Le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques par les procédés chimiques s'avèrent efficaces en appliquant la technique d'oxydation chimique qui traite et dégrade les polluants de fortes concentrations et les transforment en produits

biodégradables et /ou non toxiques. Les procédés chimiques peuvent être utilisés en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. (S.HAMMAMI, 2008)

III.2.3. Les procédés physicochimiques

Les procédés physicochimiques sont aussi utilisés pour le traitement des rejets industriels (S. MASSON et al 1998 ; C.CARDOT, 1999 ; T.ROBINSON et al, 2001), le tableau (5) représente quelques techniques de dépollution :

Tableau 5 : Les différents procédés physico-chimiques de dépollution des eaux	
Les procédés physico-chimiques de dépollution	La coagulation
	Cette technique permet l'élimination des colorants et des ions métalliques grâce à l'ajout des cations trivalents (Fe^{3+} , Al^{3+}) avec une annulation du potentiel zéta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivit de leur agglomération (floculation) en micro-floc, puis en flocons volumineux et décantable
	Les techniques membranaires
	Cette technique est basée sur la séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure
	L'échange d'ions
	L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenue dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions)
L'adsorption	
L'adsorption est un phénomène physico-chimique inter-facial, réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté sur la surface de l'adsorbant.	

IV. Adsorption et Biosorption

IV.1. Adsorption

Dans notre étude on a choisi le processus d'adsorption parmi les procédés de dépollution des rejets industriels en raison de son efficacité, son coût et la facilité d'utilisation.

IV.1.1. Définition

L'adsorption est un procédé physique de transfert de matière (phénomène de surface) entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et la surface du solide. Les molécules polluantes se fixent sur les surfaces solides de l'adsorbant selon divers processus plus au moins intense. (CRINI, 2010).

IV.1.2. Les types d'adsorption

Il existe deux grands types d'adsorption. Ils sont présentés dans le tableau (6) :

(L.R. RADOVIC et al, 2000; A. DABROWSKI, 2001; G.CRINI, P.M.BADOT, 2010).

	Adsorption physique	Adsorption chimique
Les types d' adsorptions	la physisorption est définie comme l'interaction du polluant avec la surface de l'adsorbant grâce aux forces d'attractions physiques (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, forces de van der Waals...).	La chimisorption est le résultat d'une réaction chimique avec la formation des liaisons covalentes entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.
	Avantages	
	<ol style="list-style-type: none"> 1. La fixation de la molécule se fait par des liaisons relativement faibles. 2. Le mécanisme ne demande aucune énergie d'activation. 3. Il est parfaitement réversible avec aucune modification de la structure. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. La fixation de la molécule se fait par des liaisons covalentes. 2. L'énergie de liaisons est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. 3. Le mécanisme est beaucoup moins réversible et parfois irréversible.

IV.1.3. Mécanisme d'adsorption

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbats) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques

entre la surface du matériau et les produits adsorbés. Ce processus est décrit par les étapes suivantes et la figure (1) (CRINI et BADOT, 2010).

- **Diffusion externe** : correspond au transfert du soluté (colorant, polluant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.
- **Diffusion interne** : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.
- **Diffusion de la surface au contact des sites actifs** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

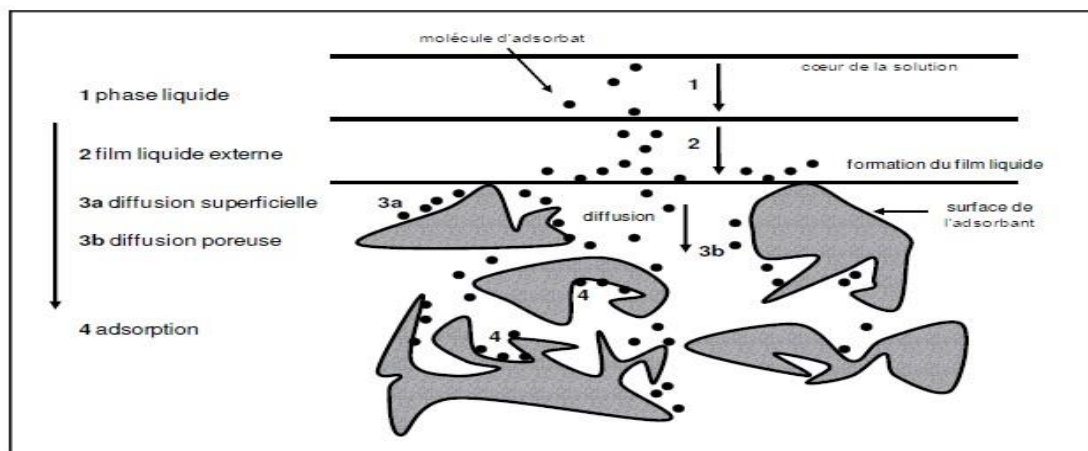


Figure 1: différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant.

IV.1.4. Les facteurs influençant le processus d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau (A. ABOUZAIID, 2001) est influencé par :

Les facteurs influençant	Propriétés physicochimiques		
	L'adsorbant	L'adsorbant	Milieu
1. La surface spécifique 2. La granulométrie 3. Les fonctions de surface 4. La porosité	1. La concentration dans la solution 2. La solubilité 3. Les fonctions chimiques présentes 4. La compétition entre les différentes molécules	1. Les forces ioniques 2. Le PH 3. La température 4. L'agitation 5. Les caractéristiques hydrodynamiques	

IV.1.5. L'adsorption statique

L'adsorption statique est effectuée dans une enceinte close dans laquelle est introduit le mélange liquide ou gazeux avec l'adsorbant. (BENSALEM, 2010)

La quantité absorbée est déterminée par la relation suivante :

$$Q_a = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad [1]$$

Avec :

Q_a = la quantité adsorbée (mg.g⁻¹)

C_0 = la concentration initiale de l'adsorbat (mg.l⁻¹)

C_e = la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.l⁻¹)

V = volume de la solution (l)

m = masse d'adsorbant (g)

Le rendement de fixation est donné par la formule suivante :

$$F (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad [2]$$

IV.1.6. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/ adsorbat. Il a été montré que l'adsorption des adsorbants est relativement rapide sur un solide non poreux, l'équilibre est atteint en quelques minutes par contre l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente (ZHANG, 2011).

IV.1.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'équation du pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898) décrit l'adsorption dans un système solide-liquide. Ce système peut être décrit par la relation suivante :

$$Q_t = Q_e [1 - e^{-(K_1 p * t)}] \quad [3]$$

La forme linéaire de l'équation est obtenue par intégration entre l'instant initial t=0 et l'instant t,

$Q = Q_t$:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - [K_1 p / 2.303] * t \quad [4]$$

Avec :

Q_t : la quantité adsorbée à temps t (mg.g⁻¹)

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹)

K_1 : la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo premier ordre (min⁻¹)

t : le temps de contact (min)

IV.1.6.1.Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre de Ho et McKay (1998) est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 p (Q_e - Q_t)^2 \quad [5]$$

L'intégration de cette équation permet d'obtenir la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{qt} = 1/K_2 p * q_e^2 + (1/q_e) * t \quad [6]$$

Avec :

K_{2p} : la constante de vitesse du modèle du pseudo second ordre. (g.mg⁻¹.min⁻¹).

IV.1.7. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$), à une température donnée. (H.M. ALBISHRIA, 2013). La classification des isothermes (voir annexe 1). La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer avec différentes unités :

$$q_e = \frac{X}{m} \quad [7]$$

Avec :

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg)

m : masse d'adsorbant (g)

En général la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculé par la différence entre la concentration initial du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C.

IV.1.7.1.Equilibre d'adsorption

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase liquide (ou gazeuse).

L'équilibre d'adsorption s'établie à une vitesse qui dépend de la température, de la concentration, et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat. Il est atteint lorsque la concentration de la solution reste constante lorsque le temps augmente indéfiniment.

IV.1.7.2.Modélisation des isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude d'adsorption, ils expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, le tableau suivant représente les principaux modèles :

Tableau 8: Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes

Modèle		Equation	Equation linéaire	Paramètres	Références
Modèle à deux paramètres	Freundlich	$Q_e = K_f * (C_e)^{1/n}$	$\ln q_e = \ln (K_f) + n^{-1} \ln C_e$	K_f : (mg/g) constante de Freundlich 1/n : exposant de Freundlich mesure l' intensité	(N.AYAWEI et al, 2017)
	Langmuir	$Q_e = \frac{(K_l * Q_m * C_e)}{(1 + K_l * C_e)}$	Type 1 $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m * K_l} + \frac{C_e}{q_m}$	Q_m : (mg/g) capacité maximale d' adsorption K_l = (L/mol) constante de langmuir	(N.AYAWEI et al, 2017)
			Type 2 $\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_l * Q_m} \right) * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$		
			Type 3 $Q_e = Q_m * \left(\frac{1}{K_l} \right)^* \frac{Q_e}{C_e}$		
			Type 4 $\frac{Q_e}{C_e} = K_l * Q_m - K_l * Q_e$		
	Temkin	$Q_e = Q_m * \ln (K_t * C_e)$	$Q_e = Q_m \ln (K_t) + Q_m \ln (C_e)$	Q_m = (mg/g) capacité maximale d' adsorption K_t = (L/mg) constante de Temkin	(N.AYAWEI et al, 2017)
Duninin- Radushkevich	$Q_e = Q_m * \exp(-D * [R * T * \ln(1 + 1/C_e)])$	$\ln (Q_e) = \ln (Q_m) - D * [R * T * \ln(1 + 1/C_e)]$	Q_m (mg/g) : capacité maximale adsorbée	(N.AYAWEI et al, 2017)	
Modèle à trois paramètres	Redlich-Peterson	$Q_e = (A_{RP} * C_e) / (1 + B_{RP} * C_e^g)$	$\ln [(A_{RP} C_e / Q_e) - 1] = g * \ln (C_e) + \ln(B_{RP})$	*A_{RP} (L/mg) où (mg/g) ; B_{RP} (L/mg)g ; g	(N.AYAWEI et al, 2017)
	Koble-Corrigan	$Q_e = (A_{KC} * C_e^p) / (1 + B_{KC} * C_e^p)$	$1/Q_e = (1/A_{KC} * C_e^p) + (B_{KC}/A_{KC})$	A_{KC} (mg/g) ou (L/mg)p ; B_{KC} (L/mg)^p ; *p	(N.AYAWEI et al, 2017)

IV.2. Biosorption

IV.2.1. Définition

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption, grâce à une liaison rapide et réversible des ions des solutions aqueuses aux groupes fonctionnels présents à la surface de la biomasse (l'adsorbant).

(I. MICHALAK et al, 2013)

IV.2.2. Les biosorbants

IV.2.2.1. Définition

Les biosorbants sont des squelettes organiques constitués pour la plupart de polysaccharides de forme brute générale $C_x (H_2O)_y$ et désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone. (A. DEMIRBAS, 2009).

IV.2.2.2. Origine des biosorbants

Les biosorbants sont d'origine marine ou agroindustrielle et désignent la biomasse à la fois végétale (algues et plantes), animales et bactériennes. (G. CRINI, 2005)

IV.2.3. Propriétés d'adsorption des biosorbants

Les principales propriétés des biosorbants sont décrites par leurs :

IV.2.3.1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique

La structure poreuse d'un biosorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés respectivement en $m^2.g^{-1}$ et en $cm^3.g^{-1}$. Les biosorbants présentent généralement des structures microporeuses et mésoporeuses (KANG et al, 2007).

IV.2.3.2. Propriétés chimiques :

- **la composition élémentaire** : qui peut être définie comme les principaux éléments constitutifs d'un biosorbant, qui auront une forte influence sur sa chimie de surface. Comme le rapporte (KANG et al, 2007) la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.
- **la chimie de surface** : La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres.

En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de

l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique (LOPEZ-RAMON et al, 1999). Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption.

- **le point de charge nulle** : le point de charge nulle (pH_{PZC}) est la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle. Cette valeur tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente (LOPEZ-RAMON *et al*, 1999).
- **la composition biochimique** : qui est constituée généralement par la teneur des biosorbants en cellulose, hémicellulose et la lignine, ils sont insolubles dans l'eau. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables (PALMISANO et BARLAZ, 1996 ; AGUILARG-JUAEZ, 2000), la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants.

IV.2.3.3. Propriétés en suspension aqueuses

- **La fraction soluble** : elle 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 d'eaux. (MATHEICKAL *et al*, 1998).
- **Le gonflement** : est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec un solvant (généralement de l'eau). Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu (REDDAD, 2002) et exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec.
- **la capacité de rétention d'eau** : 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 extrinsèques du milieu dispersant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants. (REDDAD, 2002).

IV.2.4. Les facteurs influençant le processus de biosorption

Les facteurs sont représentés dans le tableau (9) (I. MICHALAK et al, 2013).

Les facteurs influençant	Exemple
Les propriétés physiques et chimiques des ions métalliques	Le poids moléculaire, le rayon ionique, l'état d'oxydation.
Les propriétés du biosorbant	La structure de la surface de la biomasse
Les paramètres du processus	pH, température, concentration de biosorbant, concentration de sorbate.
La valeur du pH	La biosorption peut être effectuée dans une large gamme de valeurs de pH (3–9).
La variation de la température	une température de 4 – 90 ° C
la taille optimale des particules de biosorbant	étant comprise entre 1 et 2 mm

IV. *Posidonia oceanica*

IV.1. Présentation de l'espèce

Posidonia oceanica (Linnaeus) Delile, 1813 est une Phanérogame Magnoliophyte marine, endémique de Méditerranée. Elle constitue des formations caractéristiques désignées sous le terme d' « herbiers ». Elle est des rares espèces à être adaptée à la vie marine. (SEMROUD, 1993 ; BOUDOURESQUE et al, 2006).

IV.2. Systématique

Le tableau (10) représente la systématique de *Posidonia oceanica* (M.D.GUIRY et al, 2015).

Tableau 10 : Systématique de *Posidonia oceanica*

Règne	plantae
Sous règne	Viridaeplantae
Infra règne	Streptophyta
Classe	Magnoliopsida
Super ordre	Lilianae
Ordre	Alismatales
Famille	Posidoniaceae
Genre	Posidonia
Espèce	<i>Posidonia oceanica</i>

IV.3. Description écologique

Véritable forêt sous-marine, l’herbier de posidonie se développe entre la surface et 20-40m, en dépendant de la transparence de l’eau (BOUDURESQUE et al, 2006) de la lumière (ELKALAY et al, 2003; In BOUDURESQUE et al, 2006) de la température (9-29.2°C) de la salinité et de l’hydrodynamisme dont l’intensité peut entraîner l’érosion de la matte ce qui fragilise l’herbier.

IV.4. Le cycle des feuilles mortes de la posidonie

Les feuilles mortes de Posidonie à divers états de fragmentation et de dégradation (jusqu’au stade de fibres), sont entrainés par les tempêtes d’hiver et d’automne soit vers d’autres écosystèmes benthiques, de l’étage infralittoral à l’étage bathyal, soit vers les plages où ils s’accumulent localement en quantités considérables, ces accumulations sont nommées les banquettes (BOUDURESQUE et al, 2006) comme le représente les figures suivantes:

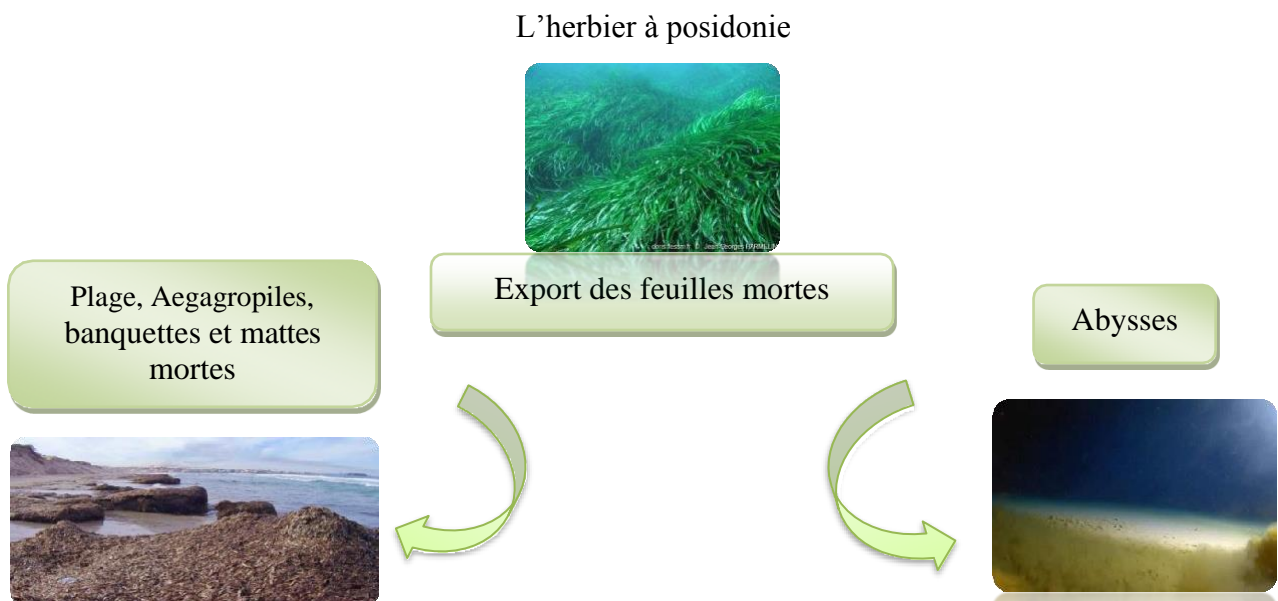


Figure 2 : le cycle des feuilles mortes de la posidonie

IV.4.1. Les aegagropiles

Ce sont des agglomérations de débris végétaux originaires de l'herbier à posidonie, retrouvées au long des plages de Méditerranée sous formes sphériques et ellipsoïdes comme le montre les figures suivantes :



Figure 3 : les aegagropiles de *Posidonia oceanica*

IV.4.1.1. Formation des aegagropiles

Les aegagropiles se forment par l'hydrodynamisme qu'engendre la houle et se composent d'un assemblage de débris végétaux provenant de *P. oceanica* ainsi que de grains de sable. Au fil des différentes étapes du cycle de la plante et de l'hydrodynamisme, les organes de la plante se rompent, s'accumulent au sein de la litière et subissent une combinaison de dégradations biotique et abiotique. Ces organes sont majoritairement des feuilles et des morceaux de rhizomes.

La dégradation biotique est notamment engendrée par des champignons noirs septés nommés « Dark Septate Endophyte - DSE » qui, en s'attaquant spécifiquement à la lamelle mitoyenne des cellules permet des scissions longitudinales. La dégradation abiotique est quant à elle engendrée par les forces hydrodynamiques. Cette combinaison entraîne dès lors un lessivage important des différents organes végétaux qui se scindent et se courbent formant finalement de fines « fibres » qui s'accumuleront et s'entremêleront ensemble des ripples-marks afin d'élaborer des aegagropiles de *P. oceanica*. Majoritairement de forme ellipsoïdes s'échoueront le long des plages. (LAURENCE.LEFEBVRE, 2017).

IV.4.1.2. Composition chimique des aegagropiles

Des études ont été menées afin de caractériser les différentes propriétés des constituants des aegagropiles en apportant des notions chimiques sur les débris végétaux tels que :

- La composition des aegagropiles est enrichie en cellulose (48.39%), hémicellulose (18.91%) ainsi qu'en lignine (23.12%). (NCIBI et AL, 2009 ; ALLEGUE et al, 2009).
- La présence de minéraux tels que les aluminosilicates ainsi que des sels de calcium. (KHIARI et al, 2011).
- la teneur en lignine est comparable au taux que possèdent les résineux et que le silicium semble également caractériser les aegagropiles de posidonie. Néanmoins, cette part de silicium pourrait venir des grains de sable contenus dans la structure (KHIARI et al. 2010).

La structure des composés chimiques des aegagropiles (voir annexe 2).

CHAPITRE II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes étapes de conditionnement des échantillons, ensuite pour la caractérisation des échantillons nous décrivons les techniques d'analyses utilisées et en dernier une étude cinétique et une modélisation des isothermes d'adsorption.

I. Matériels

I.1. Les produits chimiques utilisés

Les produits utilisés dans ce travail sont représentés dans le tableau (11) :

Tableau 11 : les produits chimiques utilisés

Formule	Dénomination	Masse molaire (g/mol)
H_2O_2	Eau oxygénée	34.0147
H_3PO_4	Acide phosphorique	97.994
HNO_3	Acide nitrique	63.01
$NaCl$	Chlorure de sodium	58.44
$NaOH$	Hydroxyde de sodium	39.997
HCl	Acide chlorhydrique	36.46
KBr	Bromure de potassium	119.002
BM	Bleu de méthylène	319.85

I.3. Appareillage et système de mesure :

Afin d'effectuer les expériences indispensables à la compréhension du phénomène d'adsorption, plusieurs appareils et système de mesures sont utilisés :

- Bain thermostaté (MEMMERT WNB 22) muni d'un agitateur mécanique MEMMERT
- Balance électronique de précision à quatre chiffres (KERN EW220-3NM) ;
- Balance de précision à 0.001g, KERN EW 220-3NM
- Broyeur centrifuge à billes, RETSCH S100.
- Four à muffle WISETHERM, Digital PID Control, Digital Timer Function; DENVER-instrument M-220D $\pm 10^{-4}$ g.
- Etuve MEMMERT 600 D 06062.

- Spectromètre UV-Visible SHIMADZU (UV mini) ;

II. Méthodes

II.1. Conditionnement de la biomasse

II.1.1. Collecte des pelotes

Dans l'objectif d'adsorption des colorants organiques par un déchet biologique (les aegagropiles de *Posidonia oceanica*) une certaine quantité de biomasse a été collectée (20 pelotes) dans la wilaya de Tipaza et plus précisément dans la région de l'anse de Kouali, situé dans la partie occidentale de la baie de Bou – Ismaïl à 80km à l'Ouest d'Alger. Ce site de récolte a été choisi en raison de la forte abondance des herbiers à posidonie responsable de la formation des aegagropiles.

II.1.2. Prétraitement de la biomasse

Les pelotes ainsi prélevées ont subi un prétraitement permettant d'obtenir une biomasse propre, en se débarrassant des résidus des éléments d'extérieurs.

II.1.2.1. Lavage et séchage

Tout d'abord, les pelotes de *Posidonia oceanica* sont effilochées manuellement afin de décompacter la biomasse naturelle, et lavées plusieurs fois à l'eau du robinet puis à l'eau distillée. Ce lavage a pour but d'éliminer les impuretés telles que le sable ainsi que d'autres déchets ayant été enchevêtrées avec les fibres au cours de leur formation et qui sont susceptibles de fausser les résultats des essais d'adsorption.

Ensuite, les fibres humides sont séchées à l'étuve à 40°C, pendant 48 heures jusqu'à ce que le poids des fibres deviennent constant. (Figure 6).

II.1.2.2. Broyage et tamisage

La biomasse ainsi séchée se présente sous forme de fibres. Elle subit d'abord un broyage mécanique, à l'aide d'un broyeur à bille, ensuite un tamisage (qui constitue la dernière étape de la préparation du matériau issu du broyage) pour la sélection des fractions ayant un diamètre compris entre 80 et 160µm. La biomasse séchée, tamisée et sélectionnée est stockée dans des flacons en verre et servira pour la suite de notre étude. (Figure 6)



Pelote de posidonie



Effilochage



Lavage à l'eau du robinet



Lavage à ED



Séchage à l'air libre



un séchage à l'étuve à 40°C pendant 48H



La biomasse séchée



Broyage automatique



Tamisage (160µm)



Stockage

Figure 4 : Prétraitement des pelotes de posidonie

II.1.3. Traitement de la biomasse

Après le prétraitement réalisé dans l'étape précédente les fibres d'aegagropiles vont subir trois types de traitement par des solutions acides et oxydantes comme suit :

- **Le premier type :** dans un bécher on met (350 mg) de notre biomasse prétraitée préalablement pesée à l'aide d'une balance à précision on rajoute 30% en volume d'eau oxygéné.
Le mélange (biomasse + H₂O₂) est mis dans une étuve à une température de 30°C pendant 24 h. Ce traitement a pour but d'éliminer certaines substances organiques.
- **Le deuxième type :** dans un bécher on met une autre quantité (350 mg) de notre biomasse prétraitée préalablement pesée à l'aide d'une balance à précision, on rajoute 0.1M d'acide phosphorique.

Le mélange (biomasse + H_3PO_4) est mis dans une étuve à une température de $30^\circ C$ pendant 24h. Ce traitement a pour but d'éliminer des substances calcaires et minérales.

- **Le troisième type :** dans un bécher on met une autre quantité (350mg) de notre biomasse prétraitée préalablement pesée à l'aide d'une balance à précision on rajoute 0.1M d'acide nitrique.

Le mélange (biomasse + HNO_3) est mis dans une étuve à une température de $30^\circ C$ pendant 24h. Ce traitement a pour but d'éliminer toutes les substances minérales telles que les carbonates de calcium ou de magnésium et autres.

- **Solution témoin :** Un autre bécher va contenir (350mg) de biomasse prétraitée préalablement pesée à l'aide d'une balance à précision ensuite traitée par de l'eau distillé (aucune présence des solutions acides ou oxydantes).

Le mélange (biomasse + eau distillé) est mis dans une étuve à une température de $30^\circ C$ pendant 24h. Ce traitement a pour but d'éliminer le reste d'impureté.

II.2. Caractérisation des fibres d'aegagropiles

L'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption des colorants choisis pour cette étude nécessite la caractérisation de la biomasse.

L'objectif de cette caractérisation est la détermination des différents paramètres qui nous permettent de définir leurs propriétés intrinsèques qui ont une relation avec les phénomènes d'adsorption.

II.2.1. Caractérisation physicochimiques

II.2.1.1. Le taux d'humidité

La détermination de l'humidité permet de quantifier l'eau contenue dans la biomasse et de déduire son poids sec. L'humidité est un rapport exprimé en pourcentage (%) (M.J. AHMED et al, 2012).

- **Mode opératoire**

Elle est déterminée par le séchage de la biomasse dans une étuve à une température de $105\pm 2^\circ C$ jusqu'à ce que la masse des fibres devienne constante. Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$H(\%) = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \cdot 100 \quad [9]$$

Avec :

H : humidité en pourcentage massique (%)

M₀ : masse de posidonie traitée après le séchage à 30 °C

M₁ : masse de posidonie après le séchage à 105 ± 2 °C

II.2.1.2. Le taux de cendre

Le taux de cendre (%) permet de connaître la part de la matière minérale dans l'adsorbant (O. HAMDAOUIA et al, 2007).

- **Mode opératoire**

Il est déduit par calcination de (1g) de biomasse dans un four à moufle à une température de 600 °C pendant 45 min jusqu'à l'obtention d'une masse constante. On exprime le taux de cendres par l'équation suivante :

$$\text{Ash \%} = (p_2 / p_1) \times 100 \quad [10]$$

Avec :

Ash : le taux de cendre (%)

P₁ : le poids de la biomasse mis dans le creuset

P₂ : le poids des cendres dans le creuset après refroidissement

II.2.1.3. pH de point de charge nulle (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{PZC} est d'utiliser la méthode de dérive du pH. (N.WIBIWO et al, 2007).

- **Mode opératoire**

Cette méthode consiste à placer dans (04) flacons un volume de 50 cm³ de solution de NaCl 0,01 M, puis le pH (des valeurs comprises entre 2 et 12) est ajusté par addition de solution de

0.1M de NaOH ou 0.1M de HCl.

On ajoute ensuite à chaque flacons une masse de (0,15 g) d'aegagropile (traité au H₂O₂, traité au H₃PO₄, traité au HNO₃, traité à l'eau distillé). Les suspensions doivent être maintenues en agitation à une température ambiante pendant 48h et ensuite le pH est déterminé.

II.2.1.4. Chimie de surface (Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR))

La spectroscopie FTIR est une technique de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Cette méthode d'analyse physico-chimique, est liée au phénomène de vibration moléculaire ce qui implique une variation du moment dipolaire et donc réaction d'un champ magnétique. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'adsorption correspondant à une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre et qu'on utilise pour l'analyse qualitative des groupements présents à la surface des biosorbants. (A. SOUM-GLAUDE et al 2006).

Mode opératoire

Les échantillons sont dispersé dans du bromure de potassium par la suite ils vont subir une compression à une grande pression afin d'obtenir des pastilles très fines et suffisamment transparentes aux rayonnements (de 2/10 cm d'épaisseur). Celles-ci seront délicatement fixées sur un spectrophotomètre Infra rouge de type « Perkin Elmer » BrukerEquinox 55 muni d'un détecteur DTGS (Deutérium Tri - Glycérine Sulfure), piloté par un ordinateur.

II.2.2. Caractérisation physique

II.2.2.1. La masse volumique apparente

La masse volumique apparente permet de rendre compte la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel.

- **Mode opératoire**

Pour mesurer la densité apparente, on introduit une quantité de biomasse d'aegagropile traité dans un pycnomètre de volume $V = 50 \text{ cm}^3$. On pèse le pycnomètre vide et remplie avec la biomasse. La masse volumique apparente est exprimée par l'équation suivante :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad [11]$$

Avec :

ρ_{app} : masse volumique apparente (g/cm^3).

m₀: masse du pycnomètre vide (g).

m₁: masse du pycnomètre contenant la biomasse (g).

V : volume du pycnomètre (cm³)

II.2.2.2. La mesure de la surface spécifique (BET)

La connaissance de la surface spécifique appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) développée en 1938. Le modèle (BET) est le plus utilisé pour décrire l'adsorption d'un élément gazeux ou liquide sur un solide. Il permet:

- ✓ Une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon.
- ✓ La détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules, accessible aux molécules de gaz extérieures.
 - **Mode opératoire**

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité de diazote N₂ adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale.

Le principe de l'analyseur de surface par adsorption d'azote N₂ à 77K (-196°C), est basé sur la mesure volumétrique impliquant la variation de pression dans la chambre d'adsorption. Ce principe consiste à programmer une série de pression absolue d'adsorption injectée au fur et à mesure. Le dispositif utilisé est un système volumétrique de type « ASAP-2420 V2.09 (V2.09 J) ». La surface spécifique est déduite selon la relation suivante :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = (V_m / M) \times N_{\text{avo}} \times A_m \times 10^{-20} \quad [12]$$

Avec :

S : La surface spécifique (m²/g)

M : Masse molaire de l'adsorbant (g/mol)

A_m : Encombrement d'une molécule de vapeur adsorbée à la surface du solide

N_{avo} : Constante d'avogadro (6.02x 10²³ molécules par mole)

V_m: Capacité d'une monocouche

II.3. Etude de l'adsorption du colorant sur les fibres d'aegagropiles

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène est réalisée en batch, la manipulation au laboratoire consiste à réaliser des essais dont le principe est la mise en contact d'une certaine quantité d'un solide (adsorbant) avec un volume donné d'une solution dans un dispositif qui permet de disperser totalement les particules du solide dans la solution, sous l'effet d'une agitation pendant un temps de contact qui doit être suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

II.3.1. Préparation et étalonnage de la solution du bleu de méthylène

Nous avons préparé une solution mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées.

II.3.1.1. Préparation de la solution mère

La solution mère de BM utilisé est préparée à partir de la dissolution de 0.1 g de poudre de BM pesé préalablement à l'aide d'une balance à précision dans une fiole jaugé de 1000 ml. On rajoute de l'eau distillé dans la fiole jusqu'à atteindre le trait de jauge puis on ferme avec un bouchon en caoutchouc et on mélange le contenu manuellement ensuite le mélange est recouvert d'un papier d'aluminium et conservé à l'abri de la lumière.

II.3.1.2. Préparation des solutions filles

A partir de la solution mère, on prépare les solutions filles par dilution Le tableau ci-joint représente les concentrations et les volumes prélevés :

Solutions	Mère	Fille 1	Fille 2	Fille 3	Fille 4	Fille 5
Volume (ml)	1000	50	50	50	50	50
Concentration (mg/L)	100	1	2	3	4	5
Volume prélevé (ml)	/	0.5	1	1.5	2	2.5



Figure 5 : Les solutions filles préparées

L'absorbance est ensuite mesurée pour chaque solution fille en utilisant le spectrophotomètre UV-visible avec une longueur d'onde $\lambda = 665 \text{ nm}$ afin de pouvoir tracer la courbe d'étalonnage $A=f(Ce)$.

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible qui consiste à une étude des spectres UV à une longueur d'onde donnée (λ_{max}) en nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre et d'une cuve de 1 cm de largeur, nous établissons ainsi la droite d'étalonnage à la longueur d'onde correspondante au maximum d'adsorption du colorant (pour le bleu de méthylène $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$).

II.3.1.3. Spectrophotométrie UV-visible

L'analyse de la spectrophotométrie UV visible est fondée sur l'analyse du changement de la lumière par milieu (solution) en fonction de la variation de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

II.3.1.4. Le principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est en fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu (WILLIAMS et FLEMING, 1973 in BOUAZZA, 2012)

Le spectrophotomètre UV visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de colorant fixé par gramme d'étalonnage.

$$A = C.I.\epsilon \quad [13]$$

Avec:

A: absorbance

ϵ : coefficient d'extension molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

L: longueur du trajet (cm^{-1})

C: Concentration de l'élément à dosé (mol.l^{-1})

II.3.2. Test en batch

La manipulation en laboratoire consiste à réaliser des essais en batch, dont le principe est la mise en contact d'un solide avec un liquide dans un dispositif qui permet de disperser les particules du solide dans la solution sous l'effet d'une agitation pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Ces essais sont destinés à déterminer la cinétique (temps de contact) et les isothermes d'adsorption ainsi pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : rapport solide/liquide, pH, concentration initiale...

Bien que les essais en batch, ne reflètent pas les conditions réelles rencontrées dans le milieu naturel, ils offrent, tout de même, certains avantages pratiques dont la simplicité, la facilité et la rapidité avec un coût d'investissement faible.

Dans notre expérience d'adsorption en mode batch une quantité déterminée d'adsorbant (les fibres d'aegagropiles) est mise en contact dans un erlenmeyer de 100ml sous agitation modérée dans un agitateur mécanique avec une solution synthétique de bleu de méthylène de concentration et de volume connu. Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre la suspension est filtrée ensuite passée et analysée par spectrophotomètre UV- visible pour déterminer la concentration résiduelle du bleu de méthylène.

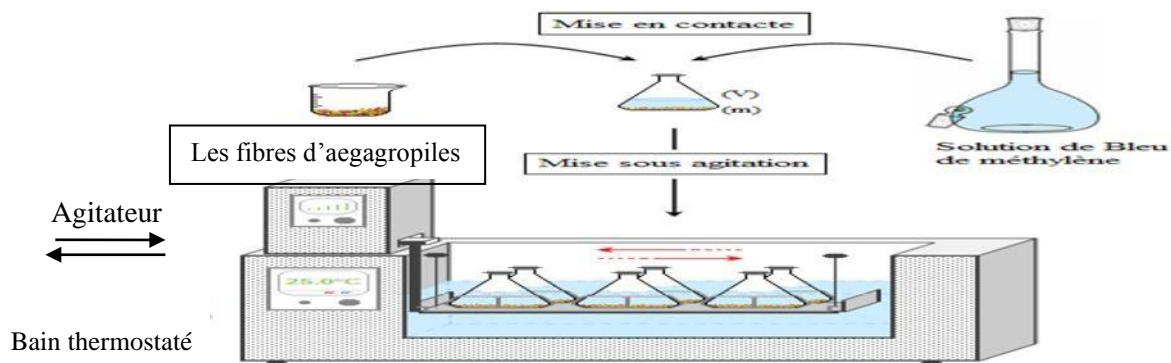


Figure 6 : Dispositif des essais en batch

II.3.3. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

L'étude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention et déterminer les quantités fixées du colorant depuis sa mise en contact avec les fibres d'aegagropiles.

Pour une série de (12) erlenmeyers, chacun contient 100mg de fibre d'aegagropile, les concentrations initiales en polluants (bleu de méthylène) sont aussi toutes identiques (100mg/l) ces derniers fermés avec un parafilm transparent sont mis dans un bain thermostaté à une

température $20 \pm 2^\circ\text{C}$ sur une période totale de 4h, au cours duquel chaque échantillon est prélevé à un intervalle de temps différent afin de suivre la cinétique des réactions. Les différents temps d'essais sont : 10min, 20min, 30min, 40min, 50min, 60min, 90min, 120min, 150min, 180min, 210min, 240min. le pH de solution utilisée est de 5.03 ± 0.1 .

Le contenu des erlenmeyers est séparé du matériau solide par filtration par gravité en utilisant un papier filtre de $0.45\mu\text{m}$ et récupéré dans des flacons en verre. Le surnageant est ensuite analysé par spectrophotomètre UV-visible.



Figure 7: Les étapes de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

II.3.4. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

L'isotherme d'adsorption est un rapport entre la concentration dans la phase liquide et la quantité adsorbée par les adsorbants à une température et à un pH donné.

Pour obtenir les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles, une série de (8) erlenmeyers dont le ratio liquide/solide est de $\frac{1}{2}$ est préparé avec des concentrations initiales de BM différentes.

La gamme de C_0 utilisée est de : 50, 75, 100, 120, 150, 175, 200, 250, 300 mg/l. les erlenmeyers fermés avec un parafilm transparent sont mis dans un bain thermostaté à une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, le pH de la solution utilisé est de 5.03 ± 0.1 .

Le contenu des erlenmeyers est séparé du matériau solide par filtration par gravité en utilisant un papier filtre de $0.45\mu\text{m}$ et récupéré dans des flacons en verre. Le surnageant est ensuite analysé par spectrophotomètre UV-visible.

II.3.5. L'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption.

Pour une série de (9) Erlenmeyers le ratio liquide/solide est de $\frac{1}{2}$, les concentrations initiales C_0 sont de 100mg/l. l'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysée sur une gamme de pH allant de 2 à 10 avec une température du bain thermostat fixe de 20°C.

Le contenu des erlenmeyers est séparé du matériau solide par filtration par gravité en utilisant un papier filtre de 0.45 μ m et récupéré dans des flacons en verre. Le surnageant est ensuite analysé par spectrophotomètre UV-visible.

CHAPITRE III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. Caractérisation des fibres d'aegagropiles de *Posidonia oceanica*

I.1. Caractérisation physicochimiques

I.1.1. Humidité et teneur en cendre

Le tableau suivant représente les résultats obtenus pour le taux d'humidité et la teneur en cendre, exprimé respectivement en pourcentage :

Tableau 13 : Taux d'humidité et teneur en cendre obtenu pour les fibres d'aegagropiles

Paramètres physicochimiques	La biomasse utilisée d'aegagropile de <i>Posidonia oceanica</i>			
	PS H ₂ O ₂	PS H ₃ PO ₄	PS HNO ₃	PS DT
Le taux d'humidité (%)	6.50	6.45	6.30	6.74
Le taux de cendre (%)	2.80	2.85	2.85	2.9

PS DT: *P. oceanica* brute (lavé par de l'eau distillé)

PS H₂O₂: *P. oceanica* traité avec de l'eau oxygénée

PS H₃PO₄: *P. oceanica* traité avec de l'acide phosphorique

PS HNO₃: *P. oceanica* traité avec de l'acide nitrique

D'après les résultats du tableau (13) on remarque une différence dans le pourcentage d'eau contenu dans la biomasse traitée par rapport à la biomasse brute. En effet, à chaque fois qu'on change le type de traitement le taux d'humidité varie.

Pour notre échantillon brute le H(%) est de (6.74%) par contre pour les trois autres échantillons qui ont subi différents types de traitement le H(%) est respectivement (6.50% pour PS H₂O₂ ; 6.45% pour PS H₃PO₄ et 6.30% pour PS HNO₃).

Le taux d'humidité diminue en raison que chaque traitement subi par les fibres d'aegagropiles avec des solutions oxydantes et acides éliminent une part des substances minérales et organiques dont le taux d'humidité résiduelle est directement proportionnel au taux de matière organique de la biomasse (BAIZE, 2000). Donc le taux d'humidité contenu dans les fibres d'aegagropiles de

Posidonia oceanica traitée est de (6.30%) en raison que le HNO_3 est un acide fort choisi pour l'élimination de toutes les substances minérales.

Par contre, le taux de cendre ou bien la teneur de l'adsorbant en matière minérale est estimée à 2.80% en raison que le H_2O_2 élimine la matière organique présente dans les fibres d'aegagropiles donc ce pourcentage représente les aluminosilicates ainsi que les sels de calcium présent dans la composition chimique des aegagropiles.

I.1.2. pH de point de charge nulle pH_{PZC}

Le pH de point de charge nulle pH_{PZC} permet de déterminer la valeur pour laquelle la charge de la surface de notre adsorbant est nulle. Les résultats sont représentés dans la figure suivante :

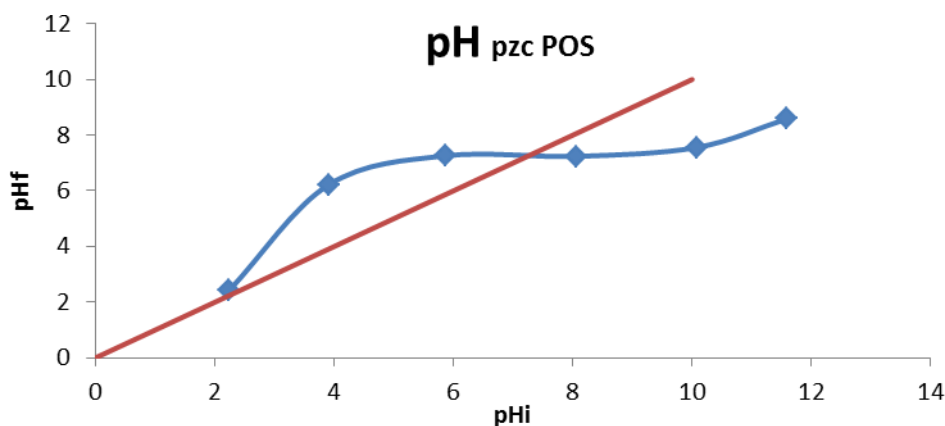


Figure 8 : Détermination du pH_{PZC} de la biomasse de posidonie traité

A partir de la figure (10) la courbe $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{Initial}})$ intercepte la ligne de tendance dans un point (x), par projection du point sur les axes des ordonnées $Y = \text{pH}_{\text{final}}$, la valeur du point (x) est égale à (7.5). Donc pour $\text{pH}_{\text{final}} = 7.5$ la charge nette de la surface de notre adsorbant est nulle.

I.1.3. Chimie de surface (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR))

Les résultats d'analyse des fibres d'aegagropiles par spectroscopie IR sont représentés sur la figure (9) et dans le tableau (14) :

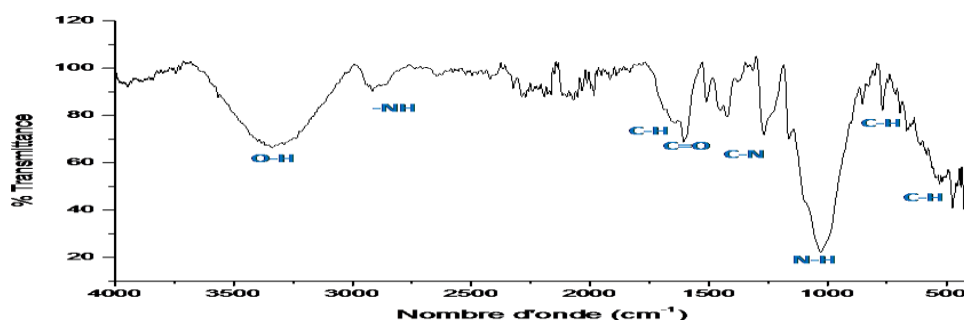


Figure 9 : Spectroscopie IR des fibres d'aegagropiles de *P. oceanica*

Tableau 14 : les groupements détectés par FTIR

Numéro	Transmittance (cm ⁻¹)	Type de groupement	Référence
1	3400-3300	O-H	L.ALLEGUE et al, 2009
2	2900-2800	-NH	L.ALLEGUE et al, 2009
3	1750	C-H	/
4	1600	C=O	S. JELLALI et al, 2011
5	1300	C-N	S. JELLALI et al, 2011
6	1065	N-H	/
7	800-650	C-H	S. JELLALI et al, 2011

D'après les résultats de la (figure9) et le tableau en dessus (tableau14), le spectre infrarouge est marqué par plusieurs bandes d'adsorption indiquant la complexité de la structure chimique superficielle de la biomasse étudiée.

Un large pic entre (3400-3300cm⁻¹) correspond aux liaisons (O-H) de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine. Le pic à (2900 cm⁻¹) correspond aux liaisons (-NH) aromatiques et aliphatiques de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine (L.ALLEGUE et al, 2009).

Le pic à (1750 cm⁻¹) correspond aux liaisons (C-H). A (1600cm⁻¹) le pic correspond aux liaisons (C=O) des composants chimiques des fibres de posidonie, a (1300cm⁻¹) le pic correspond aux liaisons (C-N) (S. JELLALI et al, 2011) et autour de (1065cm⁻¹) le pic correspond aux liaisons (N-H) des composants chimiques des fibres de posidonie.

Le pic à (800-650 cm⁻¹) correspond aux liaisons aliphatiques (C-H) de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine. (S. JELLALI et al, 2011)

I.2. Caractérisation physiques

I.2.1.La masse volumique apparente

Les valeurs obtenues pour la masse volumique apparente sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 15 : Résultats de la masse volumique apparente des adsorbants utilisés

Paramètre physiques	La biomasse utilisée d'aegagropile de <i>Posidonia oceanica</i>			
	PS H ₂ O ₂	PS H ₃ PO ₄	PS HNO ₃	PS DT
La masse volumique (g/cm ³)	0.36	0.35	0.32	0.40

La masse volumique apparente correspond à la masse du matériau contenu dans un volume donné, d'où elle est estimée à (0.40g/cm³) pour les pelotes de posidonie brute et (0.36g/cm³PS H₂O₂ ; 0.35g/cm³ PS H₃PO₄ ; 0.32g/cm³ PS HNO₃) respectivement pour les biomasses traitées. On remarque que il y'a pas une différence significative par rapport à la masse volumique des échantillons.

1.2.2.La surface spécifique BET

Les résultats obtenus pour la surface spécifique sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 16 : Propriétés texturales des biosorbants marins obtenus à partir des isothermes d'adsorption- désorption de N₂ à 77K

Paramètre physique	La biomasse utilisée (g) d'aegagropile de <i>Posidonia oceanica</i>			
	PS H ₂ O ₂	PS H ₃ PO ₄	PS HNO ₃	PS DT
La surface spécifique S (m ² /g)	12,12	15,28	23,50	4,12
V _P (cm ³ /g)	0,021	0,045	0,068	0,015

A partir de ces résultats le volume poreux est estimé à (0.015cm³/g) pour la biomasse non traitée, cependant cette valeur varie en raison du traitement subi par les fibres de posidonie avec une valeur maximale de (0.068cm³/g) pour les fibres traitées à l'acide nitrique suivie de (0.045cm³/g) pour les fibres traitées par l'acide phosphorique et (0.021cm³/g) pour les fibres traitées par l'eau oxygénée.

En effet la surface spécifique (BET) obtenue après adsorption des fibres de posidonie en monocouche de l'azote moléculaire (N₂) est de (4.12m²/g) pour les fibres lavées à l'eau distillée contrairement aux autres échantillons traités par des substances acides et oxydantes la valeur de la surface spécifique varie en changeant le type de traitement.

D'où on retrouve une valeur maximale de (23.50m²/g) pour les fibres traitées par l'acide nitrique suivie de (15.28m²/g) pour les fibres traitées par l'acide phosphoriques et en dernier (12.12m²/g) pour les fibres traitées par l'eau oxygéné.

Les traitements subis par les fibres de posidonie ont abouti à une amélioration de son volume poreux et de sa surface spécifique (BET) donc une augmentation des sites actifs présents à la surface de la biomasse, ce qui va permettre d'avoir une meilleure interaction des molécules d'adsorbats avec les sites actifs de l'adsorbant lors du mécanisme d'adsorption.

II. Etude de l'adsorption du BM sur les fibres d'aegagropiles

II.1. La cinétique d'adsorption

L'influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène par les fibres d'aegagropiles de *Posidonia oceanica* (P. oceanica non traitée ; P. oceanica traitée à l'eau oxygéné ; P. oceanica traitée à l'acide phosphorique et P. oceanica traitée à l'acide nitrique) sont exploités en deux étapes :

- Déterminer le temps au bout duquel le processus d'adsorption atteint l'équilibre pour chaque échantillon puis les quantités adsorbées à l'équilibre (la capacité d'adsorption à l'équilibre) pour chacun d'eux.
- Modéliser cette cinétique et déterminer ces paramètres.

Les essais effectués ont permis d'établir la figure (12) ou sont reportées les résultats d'évolution de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène pour chaque échantillon.

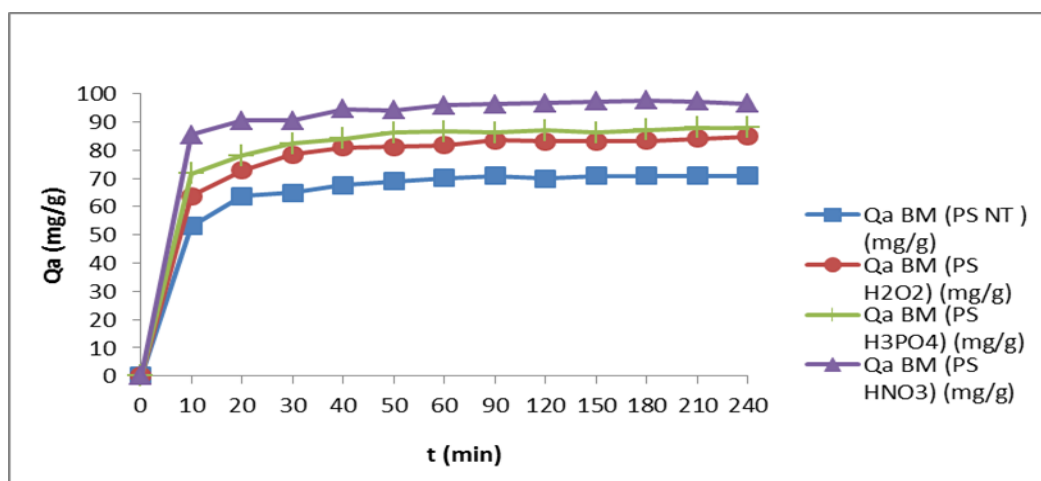


Figure 10: Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles (C₀ = 100mg/l ; m = 100mg ; T= 20± 0,2°C ; t = 4 h)

A partir de la figure (10) on remarque que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène se fait en deux phases (pour les quatre échantillons) :

Première phase (0-30min) : une augmentation rapide de la quantité adsorbée au bout de 10, 20, 30 min de contact seulement. L'adsorption du bleu de méthylène a atteint un rendement de fixation (taux d'élimination du colorant) de 60 % avec une capacité d'adsorption de (64.88 (mg/g) P. oceanica NT; 78.42 (mg/g) P. oceanica H₂O₂ ; 82.36 (mg/g) PS H₃PO₄ ; 90.84 (mg/g) P. oceanica HNO₃)

Deuxième phase (30-240min) : l'adsorption du bleu de méthylène atteint l'équilibre à 60min de contact avec une capacité d'adsorption de (70.02 (mg/g) P. oceanica NT ; 81.76 (mg/g) P. oceanica H₂O₂ ; 86.56 (mg/g) P. oceanica H₃PO₄ ; 95.82 (mg/g) P. oceanica HNO₃).

On constate qu'il y a eu une élimination rapide du colorant pendant les premières minutes, ceci peut être interprété par le nombre de sites actifs libres disponibles à la surface de l'adsorbant.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs expérimentales à l'équilibre de la capacité d'adsorption et du taux de fixation du bleu de méthylène.

Tableau 17 : Les valeurs expérimentales à l'équilibre de la capacité d'adsorption et du taux de fixation du bleu de méthylène			
Adsorbant	La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)	Le taux de fixation (%)	Le temps d'équilibre (min)
PS NT	70.02	70.02	60
PS H ₂ O ₂	81.76	81.76	60
PS H ₃ PO ₄	86.56	86.56	60
PS HNO ₃	95.82	95.82	60

II.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de prévoir le mécanisme appliqué lors du processus d'adsorption, deux modèles cinétiques ont été utilisés (le modèle cinétique du pseudo premier ordre et le modèle cinétique du pseudo second ordre). La sélection du meilleur modèle d'ajustement a été basée sur la détermination du coefficient de régression linéaire R² et de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e.

II.1.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'équation linéaire du pseudo premier ordre est décrite comme suit :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - [K_{1p}/2.303] * t \quad [4]$$

Qt (mg/g) : quantité adsorbée à temps (t) ; **Qe (mg/g)** : quantité adsorbée à l'équilibre ; **t (min)**: temps ; **K_{1p} (min⁻¹)** : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de pseudo premier ordre. La constante K_{1p} pour les quatre échantillons est déterminée à partir de la pente de la courbe ln (Q_e-Q_t) en fonction du temps d'agitation. Les résultats sont représentés dans le tableau (18).

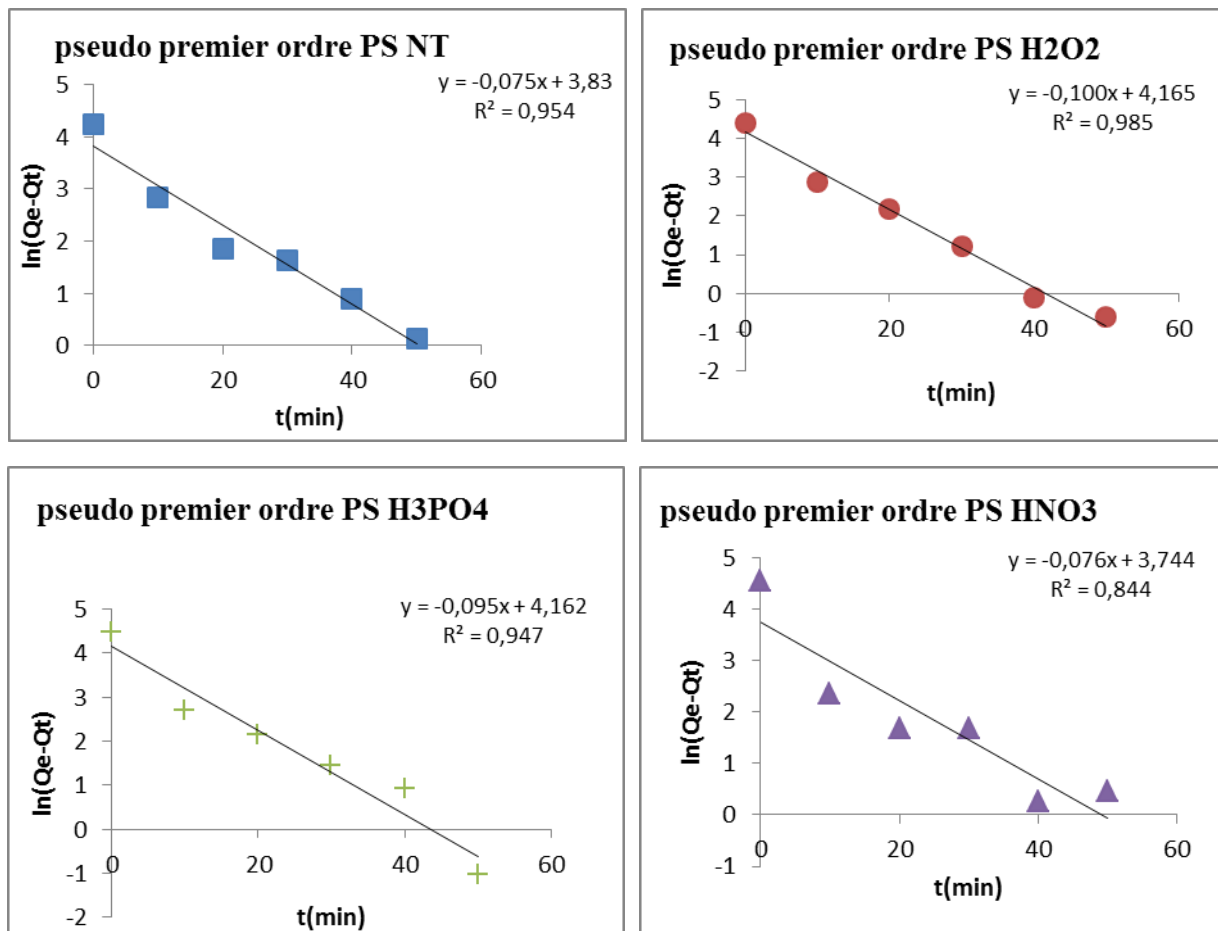


Figure 11 : les courbes cinétiques du modèle pseudo premier ordre pour les quatre fibres d'aegagropiles de posidonie traitées (m=100mg ; C₀=100mg/l ; T= 20±0,2 ; t= 4h)

II.1.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

L'équation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre est décrite comme suit :

$$\frac{t}{qt} = 1/K_{2p} * qe^2 + (1/qe) * t \quad [6]$$

qt (mg/g) : la quantité adsorbée à l'instant t ; **qe (mg/g)** : la quantité adsorbée à l'équilibre ; **t (min)**: le temps ; **K_{2p} (mg.g⁻¹.min⁻¹)** : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo second ordre.

La constante de vitesse K_{2P} pour les quatre échantillons est déterminée à partir de la pente de la courbe linéaire t/qt en fonction du temps.

Il a été possible aussi de déterminer la vitesse initiale de l'adsorption h ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) par l'équation suivante :

$$h = K_{2P} \cdot q_e^2 \quad [14]$$

Les résultats des paramètres du modèle pseudo second ordre sont représentés dans le tableau (18)

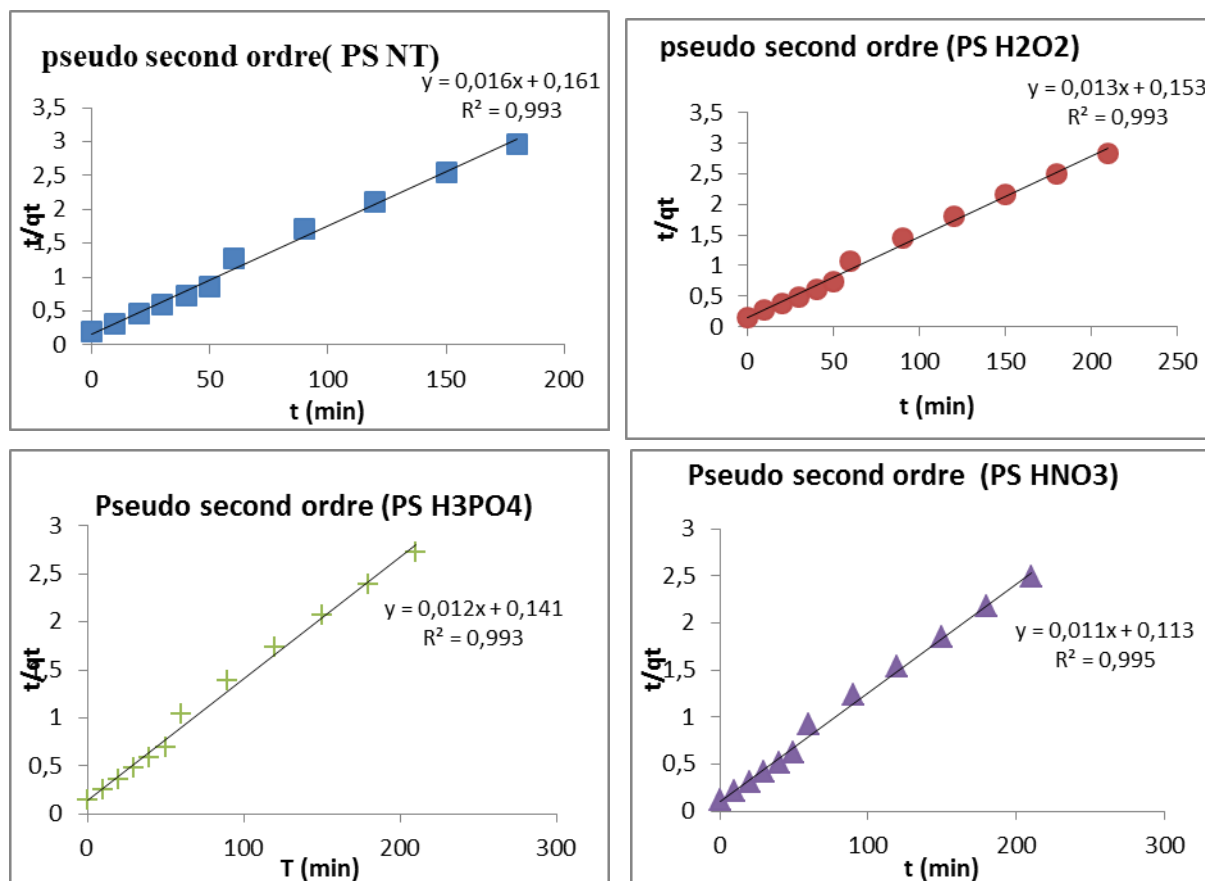


Figure 12: les courbes cinétiques du modèle pseudo second ordre pour les quatre fibres d'aegagropiles de posidonie traitées ($m=100\text{mg}$; $C_0= 100\text{mg/l}$; $T=20\pm 0,2^\circ\text{C}$; $t=4\text{h}$)

Le tableau (18) présente les résultats des calculs des paramètres de cinétique d'adsorption du bleu de méthylène :

Tableau 18 : Les résultats de calculs des paramètres d'adsorption du bleu de méthylène

Adsorbant	Modèle de la cinétique			
	Modèle du pseudo premier ordre			
	K_{1p} (min^{-1})	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	R^2	
PS NT	0.17	46.06	0.995	
PS H ₂ O ₂	0.23	64.39	0.985	
PS H ₃ PO ₄	0.21	64.19	0.947	
PS HNO ₃	0.17	42.26	0.844	
Adsorbant	Modèle cinétique du pseudo second ordre			
	K_{2p} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2
PS NT	0.001	62.5	6.21	0.993
PS H ₂ O ₂	0.001	76.92	6.53	0.993
PS H ₃ OP ₄	0.001	83.33	7.09	0.993
PS HNO ₃	0.001	90.90	8.84	0.995

D'après le tableau (18) on constate que le modèle du pseudo second ordre donne un coefficient de corrélation R^2 maximale de 0.995 pour les fibres traitées à l'aide nitrique et de 0.993 pour les autres échantillons alors que celui du pseudo premier ordre est de 0.995 pour les fibres brutes et variables pour les autres échantillons.

La capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène calculée pour les quatre échantillons par le modèle cinétique du pseudo second ordre est acceptable et pratiquement similaire à la capacité d'adsorption expérimentale (tab 17). Les vitesses initiales d'adsorption sont proportionnelles à la quantité adsorbée d'où l'augmentation de la vitesse initiale induit à l'augmentation de la quantité adsorbée.

Ce qui fait que le modèle cinétique du pseudo second ordre ajuste mieux la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles de *Posidonia oceanica*, et que l'adsorption du bleu de méthylène est un processus de chimisorption impliquant l'échange d'ions ou le partage d'électrons entre les cations du colorant et les groupes fonctionnels (principalement des groupes hydroxyles et carboxyles) des cellulose de la biomasse. (Z. AKSU et al, 2000 ; C.NAMASIVAYAM et al, 2002 ; V VADIVELAN, et al 2005).

II.2. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

La description des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles de posidonie traitées a été réalisé en appliquant les modèle à deux paramètres de Freundlich, Langmuir type 1 et Temkin (voir tableau 9 en généralité).

L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres de posidonie est représentée dans la figure ci-dessous :

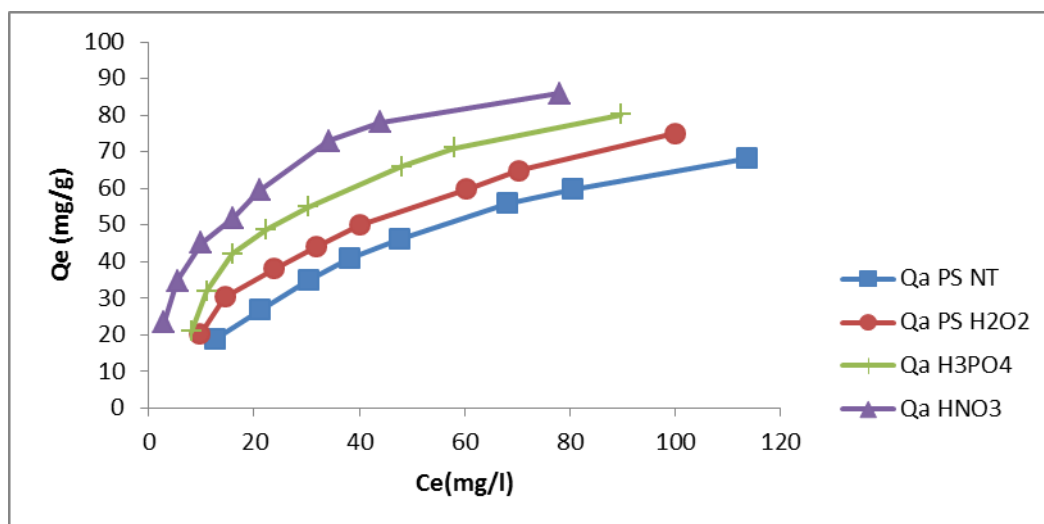


Figure 13 : Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres de posidonie

($m = 100\text{mg}$; $C_0 = (50\text{mg/l}-250\text{mg/l})$; $V = 50\text{ml}$; $T = 20 \pm 0.2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5.03 \pm 0.1$)

De la figure (13) on constate qu'il y a une variation de la concentration à l'équilibre de l'adsorbant, due à la variation de sa concentration initiale, d'où la quantité de bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre est proportionnelle à sa concentration à l'équilibre. En effet en augmentant la concentration initiale de 50mg/l à 250mg/l, la concentration à l'équilibre augmente ceci implique que Q_e augmente. Par ailleurs on remarque que le traitement subi par les fibres de posidonie affecte positivement l'adsorption du bleu de méthylène avec une capacité maximale d'adsorption de (85.99mg/g) retrouvée chez les fibres de posidonie traitées par l'acide nitrique

(HNO₃) suivie de (80.12mg/g P. oceanica H₃PO₄ > 74.99mg/g P. oceanica H₂O₂ > 68, 22 mg/g P. oceanica NT).

L'hypothèse de l'efficacité du traitement subi par les fibres de posidonie est confirmé d'où ce traitement a permis l'amélioration du volume poreux des fibres et leur surface spécifique (BET) donc une augmentation des sites actifs à la surface, ce qui explique la relation entre la concentration initiale de l'adsorbat (nombre de molécule du bleu de méthylène dans la solution) et la quantité adsorbée à l'équilibre (nombre de site actifs occupés par les molécules d'adsorbats).

II.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène

Comme pour la cinétique le modèle qui décrit le mieux le type d'isotherme d'adsorption est choisi en se basant sur le coefficient de régression linéaire R².

II.2.1.1. Modèle de Freundlich

Ce modèle s'applique à une adsorption sur des surfaces hétérogène, notamment dans le cas d'une adsorption multicouches, caractérisé par le facteur 1/n d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible, la forme linéaire du modèle de Freundlich est présentée par l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln (K_f) + 1/n \ln (C_e) \quad [8]$$

Les constantes K_f et 1/n sont déterminées à partir de la pente de la courbe linéaire ln (Q_e) en fonction de ln (C_e). La forme de l'isotherme de Freundlich dépendra de la valeur 1/n, selon la valeur de 1/n on distingue :

1/n = 1 l'isotherme linéaire de type C ; 1/n >1 l'isotherme concave de type S ; 1/n <1 l'isotherme convexe de type L ; 1/n <<1 l'isotherme de type H (BOUAZZA, 2012). Les résultats des paramètres de ce modèle sont présentés dans le tableau (19).

II.2.1.2. Modèle de Langmuir type 1

Ce modèle est théoriquement appliqué à une surface parfaitement homogène, et le maximum d'adsorption correspond à une saturation monocouche de solutés sur les surfaces de l'adsorbat. La forme linéaire est décrite par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/ (Q_m *K_l) + C_e/Q_m \quad [8]$$

Le tracé de la courbe 1/Q_e en fonction de 1/C_e permet de déterminé la constante K_l ainsi que la quantité maximale d'adsorption et le coefficient de régression.

Une autre caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en temps de facteur de séparation, constante dimensionnelle ou paramètre d'équilibre R_L donnée par l'équation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + (K_f * C_0)) \quad [15]$$

Ce paramètre divise selon sa valeur les isothermes en quatre types :

$R_L > 1$: défavorable ; $R_L = 1$ linéaire ; $0 < R_L < 1$ favorable ; $R_L = 0$ irréversible (H. BOULKRAH, 2008)

Les résultats des paramètres du modèle de Langmuir sont présentés dans le tableau (19).

II.2.1.3. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique. Comme appliqués dans l'équation de Freundlich cette linéarité est due à :

- L'hétérogénéité de la surface
- La répulsion entre espèce adsorbée sur la surface

La forme linéaire de Temkin est décrite par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m \ln (K_t) + Q_m \ln (C_e) \quad [8]$$

Le tracé de la courbe Q_e en fonction de $\ln (C_e)$ permet de déterminé les paramètres du modèle de Temkin (BOUAZZA, 2012). Les résultats sont représentés dans le tableau (19).

Tableau 19 : Les résultats de modélisation des isothermes

Tableau 19 : Les résultats de modélisation des isothermes					
Adsorbant	Modèle des isothermes				
	Isotherme de Freundlich				
	R ²	K _f (mg/g)	n	1/n	Type d'isotherme
P. oceanica NT	0.986	4.43	1.68	0.59	Le 1/n est inférieur à 1/n < 1 donc l'isotherme de Freundlich est convexe de type L.
P. oceanica H ₂ O ₂	0.980	6.67	1.86	0.53	
P. oceanica H ₃ PO ₄	0.931	8.83	1.93	0.51	
P. oceanica HNO ₃	0.975	16.91	2.94	0.39	1/n << 1 l'isotherme de type H
Adsorbant	Isotherme de Langmuir				
	R ²	K _L (L/mol)	Q _m (mg/g)	R _L	Type d'isotherme
P. oceanica NT	0.998	0.01	111.11	0.5	Le R _L (mol/mg) est compris entre 0 < R _L < 1 pour tous les adsorbants donc l'isotherme de Langmuir est un isotherme favorable.
P. oceanica H ₂ O ₂	0.991	0.02	102.04	0.33	
P. oceanica H ₃ PO ₄	0.991	0.03	104.16	0.25	
P. oceanica HNO ₃	0.995	0.08	100	0.11	
Adsorbant	Isotherme de Temkin				
	R ²	K _T (L/mol)	Q _m (mg/g)		
P. oceanica NT	0.992	0.15	23.14		
P. oceanica H ₂ O ₂	0.990	0.23	22.81		
P. oceanica H ₃ PO ₄	0.994	0.33	23.92		
P. Oceanica HNO ₃	0.813	0.21	20.75		

D'après le tableau (19) il a été observé que les résultats de l'adsorption ont bien été représentés par le modèle de Langmuir et Freundlich suivie du modèle de Temkin avec une moyenne des coefficient de régression élevées de 0.993, 0.968 et 0.947 respectivement.

En effet les valeurs du paramètre d'équilibre R_L comprise entre 0 et 1 ont confirmés que l'isotherme de Langmuir est de type favorable avec une capacité maximale d'adsorption qui atteint les 111.11 (mg/g) pour l'échantillon brute et 104.16 (mg/g) pour l'échantillon traités à l'acide phosphorique, 102.04 pour l'échantillon traités à l'eau oxygénée et 100(mg/g) pour l'échantillon traités à l'acide nitrique.

Par rapport à l'isotherme de Freundlich le paramètre $1/n$ a révélé la présence de deux types d'isothermes, convexe de type L et H, avec une exposante qui a atteint $n= 1.68$ pour l'échantillon brute et $n= 2.94$ pour l'échantillon traité à l'acide nitrique, $n= 1.93$ pour l'échantillon traités à l'acide phosphorique et $n= 1.86$ pour l'échantillon traité à l'eau oxygénée. Ce paramètre indique une adsorption favorable du bleu de méthylène. (Y.S. Ho et al, 1998).

Cependant l'isotherme de Temkin ne présente pas parfaitement le processus d'adsorption avec des capacités d'adsorption maximales qui ont atteint (23,14 mg/g) pour l'échantillon brute et (23,92 mg/g) pour l'échantillon traités à l'acide phosphorique ; (22,81mg/g) pour l'échantillon traitée à l'eau oxygénée et (20,75mg/g) pour l'échantillon traitée à l'acide nitrique.

En outre une capacité d'adsorption élevée indique la forte force électrostatique entre les molécules du colorant et les sites de liaisons de l'adsorbant. (P. Kaewsarn et al, 2001).

II.3. L'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène

L'influence du pH a été étudiée sur les quatre échantillons de posidonie pour des valeurs comprise entre 2 et 10. Le résultat a été présenté sur la figure (14) :

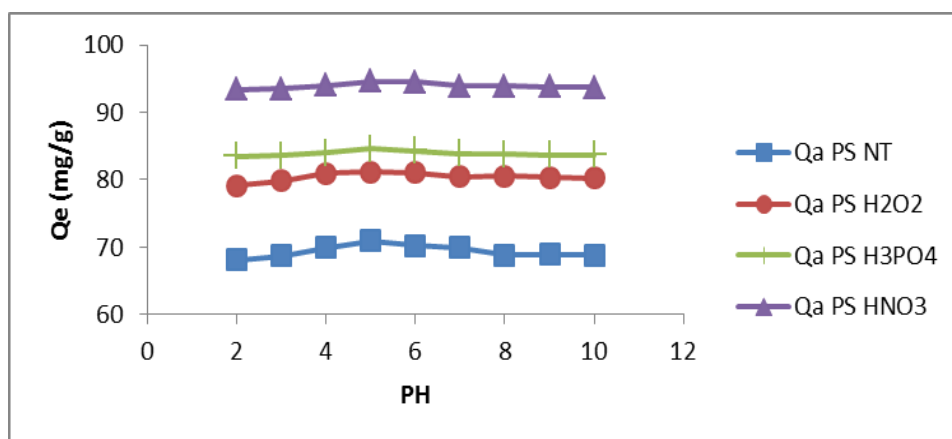


Figure 14 : l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène

($m=100\text{mg}$; $C_0 = 100\text{mg/l}$; $T= 20\pm 0.2^\circ\text{C}$)

A partir de la figure (14) on constate que le pH n'a pas une grande influence sur l'adsorption du bleu de méthylène, a pH acide (pH=2) la quantité de BM adsorbée est de 68.09 (mg/g) pour P.oceanica NT ; 79.13 (mg/g) pour P. oceanica H₂O₂ ; 83.46 (mg/g) pour H₃PO₄ ; 93.43 (mg/g) pour P. oceanica HNO₃, ces valeurs augmentent jusqu'à atteindre leur maximum d'adsorption à pH = 5 avec (70.98 mg/g P. oceanica NT ; 81.11 (mg/g) P. oceanica H₂O₂ ; 84.55 (mg/g) P. oceanica H₃PO₄ et 93.55 (mg/g) P. oceanica HNO₃).

Cependant le changement du pH de la solution (du milieu acide vers le milieu basique) a induit à une diminution de la quantité maximale adsorbée à l'équilibre, cette dernière va retrouver ces valeurs initiales à pH basique.

II.4. Comparaison avec d'autres adsorbants

Afin de confirmer l'efficacité de notre adsorbant brute (les pelotes de posidonie) une comparaison avec d'autres adsorbants qui ont été utilisé pour éliminer le bleu de méthylène des solutions aqueuses a été réalisée. Cette dernière est basée sur la comparaison entre les paramètres (capacité d'adsorption et intensité d'adsorption) des isothermes de Langmuir et Freundlich.

Les résultats sont représentés dans le tableau (20).

Tableau 20: Résultat de la comparaison des paramètres de quelque adsorbant

Adsorbant	Constante de Langmuir			Constante de Freundlich			Référence
	R ²	K _L	Q _m	R ²	K _F	n	
Pelote brute	0.998	0.01	111.11	0.986	4.43	1.68	Présente étude
Pelote traité HNO ₃	0.995	0.08	100	0.975	16.91	2.94	Présente étude
Balle de riz	0.984	0.13	40.5	0.968	8.62	2.76	VADIVILAN V et al,(2005)
Cendre volante	0.996	0.54	5.57	0.882	4.38	18.2	KUMAR KV et al, (2005)
Charbon actif de la moelle de coco	0.973	0.93	5.78	0.967	0.85	0.71	D KAVITHA et al, (2007)
Poudre de feuilles de neem	0.960	0.18	3.67	0.990	4.42	0.56	BHATTACHARYYA K G et al, (2007)
Diatomite	0.906	0.022	333.33	0.908	1.46	0.538	HAMDI. B (2012)

A partir des résultats du tableau (20) les aegagropiles de *Posidonia oceanica* brute et traitée pourraient être considérés comme adsorbant promoteur et compétitive dans l'élimination des colorants basique.

Conclusion

Conclusion

Ce travail intitulé « Décoloration de l'eau par adsorption sur une biomasse marine (les aegagropiles de *Posidonia oceanica*) » a pour objectif, la valorisation des pelotes de posidonie dans l'élimination des colorants des rejets des industries textiles.

Cette étude nous a permis la caractérisation de la biomasse avant et après le traitement physicochimique par plusieurs techniques expérimentales. Les résultats confirment une évolution des propriétés chimiques, physicochimiques et texturales superficielles avec les traitements effectués ; ce qui nous a permis d'expliquer les propriétés sorptionnelles vis-à-vis du colorant modèle utilisé.

Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que nos biosorbants ont une cinétique rapide ; l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 min pour les quatre biomasses étudiées, avec une quantité maximale d'élimination du colorant de 70% pour les fibres brutes, par contre cette quantité a atteint les 95% pour l'échantillon traité à l'acide nitrique.

La cinétique d'adsorption est mieux représentée par le modèle cinétique du pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0.993$) pour la biomasse brute et ($R^2 = 0.995$) pour l'échantillon traité à l'acide nitrique, et que l'adsorption du bleu de méthylène est un processus de chimisorption impliquant l'échange d'ions ou le partage d'électrons entre les cations du colorant et les groupes fonctionnels (principalement des groupes hydroxyles et carboxyles).

L'étude des isothermes a démontré que le modèle de Langmuir type (I) convient le mieux à la modélisation du phénomène d'adsorption du bleu de méthylène, avec un ($R^2=0,998$) pour la biomasse brute et ($R^2 = 0.995$) pour la biomasse traitée à l'acide nitrique. Cela est traduit par une adsorption en monocouche du colorant avec la présence de sites de sorption homogènes.

La comparaison de la capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène sur les pelotes de posidonie et sur divers adsorbants révèle que les pelotes de posidonie brute ou traitées peuvent être considérées comme des adsorbants promoteurs dans l'élimination du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses.

Pour conclure, nous pouvons dire que cette étude a atteint son but, celui de la valorisation des pelotes de posidonie dans l'élimination des rejets des industries textiles.

Comme perspective à cette étude nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'investigation de la faisabilité du traitement en continu ; puis l'essai du traitement d'effluents industriels réel par les mêmes matériaux utilisés.

Références bibliographiques

ABOUZAID A., (2001). *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile : Coagulation-floculation-adsorption-nanofiltration.* Chemistry : pp 52-62.

AGUILAR-JUAREZ O., (2000). *Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la phase d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique.* Thèse de doctorat, INSA de Toulouse :233 p.

AHLUWALIA V-K. et AGGARWAL R., (2000). *Comprehensive Practical Organic Chemistry: Preparation and Quantitative Analysis.* Universities Press : 303p.

AHMED M-J. et THEYDAN S-K., (2012). *Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons.* Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety, 84: pp 39-14.

AKSU Z., TEZR S., (2000). *Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature.* Process Biochemistry, 36(5): pp 431–439.

ALLEGUE L., ZIDI M. et SGHAIER S., (2009). *Mechanical properties of *Posidonia oceanica* fibers reinforced cement.* Journal of composite materials, 49 (5): pp 509-517.

AUNDREY S-G., ALIAN D. et LAURENT T., (2006). *Analyse expérimentales et simulation numérique d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique.* Thèse de doctorat, Université de Perpignan.

ATEF S-A., (2009). *Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordan Tripoli.* International Journal of Biological and chemical Sciences, 12(5):2412p.

DEMIRBAS A., (2008). *Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials.* Journal of Hazardous Materials, 157 : pp 220–229p.

BABEL S., KURNIAWAN T-A., (2003). *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water.* J Hazard Mater, 28 7(1-3): pp 219–243.

BANAT I-M., NIGAM P., SINGH D., MARCHANT R., (1996). *Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluent.* Bioresource Technology, 58 : pp 217-227.

BARKA N., (2008). *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté.* thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.

- BARR D-P., AUST S-D., (1994).** *Mechanisms white rot fungi use to degrade pollutants.* Environ. Sci. Technol, 28 : pp 320-328.
- BAUER C., JACQUES P., KALT A., (2001).** *Photooxidation of an azo dye induce by visible light incident on the surface of TiO₂.* Journal of Photochemistry Photobiology A Chemistry 140 (1): pp 87-92.
- BENSALEM S., (2010).** *Elimination du plomb dans l'eau par adsorption sur des diatomées fossiles.* Thèse de magister, ENSSMAL (Algérie) : 107p. [consulté le 010/09/2020]
- BEN MANSOUR H., BOUGHZALA O., DRIDI D., BARILLIER D., GHEDIRA L., DIRA CH., and MOSRATI R., (2011).** *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement.* Journal of Water Science, 24 : pp 209-238.
- BHATTACHARYYA K-G., SHARMA A., (2005).** *Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (Azadirachta indica) leaf powder.* Dyes and Pigments 65 (1):pp 51–59.
- BOULAKRAH H., (2008).** *Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différentes adsorbants.* Université 20 Août 55, Skikda, Algérie : 140p.
- BOUAZZA F., (2012).** *Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées.* Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen, Algérie : 143p.
- BOUDOURESQUE C-F., BERNARD G., BONHOMME P., CHARBONNEL E., DIVIACCO G., (2006).** *Préservation et Conservation Des Herbiers à Posidonia oceanica.* RAMOGE publisher, 3(5) : pp 1-202.
- BRUNAUER S., EMMETT P-H. et TELLER E., (1938).** *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.* Journal of the American Chemical Society, 60 : pp 309-319.
- BROWN M-A., Devito S-C., (1993).** *Predicting Azo Dye Toxicity.* Environmental Sciences and Technology, 12 (3) : pp 405-414.
- CALVET R., (2003).** *Le sol propriétés et fonction -tome I: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces.* Edition France Agricole : 445p.
- CARDOT C., (1999).** *Le traitement de l'eau.* Première édition : 247 p.
- CARLIELL C-M., BARCLAY S-J., BUCKLEY C-A., (1996).** *Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: Laboratory and full- scale trials.* Journal of Water SA (South Africa), 22 : 225p.

- CHAO W-L., LEE S-L., (1994).** *Decoloration of azo dyes by three white- rot fungi: influence of carbon source.* World J. Microbiol. Biotechnol, 10(5) :pp 556-559.
- CLARKE A-E., ANLIKER R., (1980).** *Organic dyes and pigments.* The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor Springer-Verlag: Berlin.
- COMBES R-D., HAVELAND-SMITH R-B., (1998) .** Genetic Toxicology, 2: pp101-243.
- COOPER P., (1995).** *Colour in dyehouse effluent.* Society of dyers and coulourists: 198p.
- CRINI G., (2005).** *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal.* Journal Bioresource Technology, 97(9): pp 1061-1085.
- CRINI G., (2010).** *Sorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters.* Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon : pp 39-73.
- CRINI G., BADOT P-M., (2010).** *Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters.* Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon : 493 p.
- CRINI G., BADOT P-M., (2008).** *Application of chitosane, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies.* Progress in Polymer Science, 33 : pp 399-447.
- CULP S-J., BELAND F-A., HEFLICH R-H., BENSON R-W., BLANKENSHIP L-R., WEBB P-J., MELLICK P-W., TROTTER R-W., SHELTONI S-D., GREENLEES K-J., MANJANATHA M-G., (2002).** *Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green.* Mutation research, 30 (506-507) :55-63p.
- DABROWSKI A., (2001).** *Adsorption-from theory to practice.* Advances Colloid and Interface Science, 93 :pp 135-224.
- DANESHYAR N., SALARI D., KHATAEE A-R., (2003).** *Photocatalytic degradation of Azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157: pp 111-116.
- DEMIRBAS A., (2009).** *Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions.* Journal of Hazardous Materials, 167: pp 1–9.
- DENIS B., (2001).** *Guide des analyses en pédologie.* Edition Inra- Quae, 257p.

- ELKALAY K., FRANGOULIS C., SKLIRIS N., GOFFART A., (2003).** *A model of the seasonal dynamics of biomass and production of the seagrass Posidonia oceanica in the Bay of Calvi (Northwestern Mediterranean).* Ecological Modelling 167(1): pp 1-18.
- FORGACS E., CSERHATI T., OROS G., (2004).** *Removal of synthetic dyes from wastewater.* Environ. Int. 30(7): 953–71p.
- FRANCOIS R., (2000).** *Dictionnaire encyclopédique des pollutions.* Edi. Science : 690 p.
- GEORGE L-B., THERESA A-P., (1988).** *Fate of dyes in aquatic systems: I. Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds.* Environmental Toxicology and Chemistry : pp183-199.
- GREENE J-C., BAUGHMAN G-L., (1996).** *Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga Selenastrum capricornutum.* Text. Chem. Color. 28: pp 23-30.
- GUIRY M-D. & GUIRY G-M., (2015).** *Posidonia oceanica (Linnaeus) Delile, 1813.* World Register of Marine Species.
- GUPT V-K., SUHAS., (2009).** *Application of low-cost adsorbents for dye removal.* Journal of Environmental Management , 90(8) :pp 2313-42.
- HAMMAMI S., (2008).** *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels.* Sciences de l'environnement. Université Marne la vallée.
- HASSAN M-A., HADI M-M., MAHA G-B., EZZAT M-S., (2013).** *Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb (II) ions from water samples.* Arabian Journal of Chemistry , 10 :pp 1955-1962.
- HO Y-S., McKay G., (1998).** *Sorption of dye from aqueous solution by peat.* Chemical Engineering Journal, 70 : pp 115–124.
- HU T-L., (1992).** *Sorption of reactive dyes by Aeromonas biomass.* Water Science Technol., 26 : pp 357-366.
- IBANEZ E-F., (2002).** *Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous.* Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel. Faculté des Sciences Suisse.
- IRAC., (1982).** *Some industrial chemicals and dyestuffs.* World Health Organization International Agency for research on cancer Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, 29: 416p.

- MICHALAK I., CHOJNACKA K. and WITEK-KROWIAK A., (2013).** *State of the art the biosorption process.* Appl Biochemi Biotechno 170(6): pp 1389-416.
- KAIEWSARN P., YU Q., (2001).** *Cadmium removal from aqueous solutions by pretreated biomass of marine algae Padina sp.* Environmental Pollution, 112: pp 209–213.
- KANG K-C., KIM S-S., CHOI J-W., KWON S-H., (2007).** *Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1 : pp 131-135.
- KAVITHA D., NAMASIVAYAM C., (2007).** *Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon.* Bioresource Technology, 98(1): pp 14-21.
- KENNEDY J-C., MORRIS G., CROXFORD A., (1999).** *The impact of textile on the water environment.* International Conference of Water and Textiles, University of Huddersfield, Huddersfield (R.-U.): pp 186-198.
- KHIARI R., MARRAKCHI Z., BELGACEM N., MAURET E., (2011).** *New lignocellulosic fibres-reinforced composite materials: A stepforward in the valorisation of the Posidonia oceanica balls.* Composites Sciences and Technology, 71(16): pp 1867-1872.
- KHIARI R., MHENNI M-F., BELGACEM M-N., MAURET E., (2010).** *Chemical composition and pulping of date palm rachis and Posidonia oceanica a comparison with other wood and non-wood fibre sources.* Bioresource Technology, 101 : pp 775-780.
- KUMAR K-V., RAMAMURTHI V., SIVANESAN S., (2005).** *Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash.* Journal Colloid Interface Science, 284 : pp 14–21.
- LAURENCE L., (2017).** *Structures macroscopiques et microscopiques et formation des aegagropiles de Posidonia oceanica (L.) Delile (1813).* Chemistry.
- LITTLE L-W., CHILLINGWORTH M-A., (1974).** *In Reports on selected dyes and their effect.* Editor : American Dye Manufacturers Institute, New York.
- LOPEZ-RAMON M-V., STOECKLI F., MORENO-CASTILLA C., CARASCO-MARIN F., (1999).** *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques.* Carbon, 37 : pp 1215-1221.
- MARK D., GLASER J-A., EVANS J-W. and LAMAR T-R., (1993).** *Field Evaluation of the Lignin-Degrading Fungus Phanerochaete sordida to Treat Creosote-Contaminated Soil.* Environmental Science & Technology by the American Chemical Society : pp 2572-2676.

MATHEICKAL J-T., YU Q., WOODBURN G-M., (1998). *Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga Durvillaea potatorum.* Water Research, 33 : pp 335-342.

MEINESZ A., PERGENT G., PERGENT-MARTINI C., RUITTON S., TUNESI L., (2006). *Préservation et conservation des herbiers à Posidonia oceanica.* Ramoge : pp 1-202.

MIYAH Y., IDRISSE M., ZERROUQ F., BOUMCHITA S., (2012). *Study of catalytic performance for the oxidation of methylene blue using MnO-Clay catalyst with H₂O₂.* Journal.Mater.Environ. 7(1) : pp 9-1.

NAMASIVAYAM C., KAVITHA D., (2002). *Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste.* Dyes Pigments, 54: pp 47–48.

NCIBI M-C., ROSE V-J., MAHJOUB B., MARIUS J-C., (2009). *Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine Posidonia oceanica (L.) fibres.* Journal of Hazardous Materials, .165: pp 240-249.

NIMIBOFA A., AUGUSTUS N-E. and DONBEBE W., (2017). *Modeling and interpretation of isotherm adsorption.* Journal of Chemistry : 11p.

OLIVER J-H., HYUNOOK K., and CHI CH., (2000). *Decolorization of wastewater.* Environmental Science and Technology, 30: pp 449-505.

PALMISANO A-C., BARLAZ M-A., (1996). *Introduction to Solid Waste Decomposition. Microbiology of solid waste.* Microbiology of solid waste 1st edition: 223 p.

PELEKANI C., SNOEYINK V-L., (2000). *Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution.* Carbon,38(10): pp 1423-1436.

RADOVIC L-R., MORENO-CASTILLA C., RIVERA-UTRILLA J., (2000). *Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions.* Chemistry and Physics of Carbon, 27: pp 227-405.

RAI H-S., BHATTACHARYYA M-S., SINGH J., BANSAL T-K., VATS P. et BANERJEE U-C., (2005). *Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment.* Environmental Science and Technology. 35 : pp 219–238.

RAMAKRISHNA K-R. et VIRAGHAYAN T., (1997). *Dye removal using low cost adsorbents.* Water Science and Technology, 36 : pp 189–196.

RANGABHASHIYAM S., ANU N., SELVARAJ N., (2013). *Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 : pp 629–641.

REDDAD Z., (2002). *Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel - Etude expérimentale et modélisation.* Thèse de doctorat, spécialité Sciences pour l'ingénieur: Ecole Nationale Supérieure des Techniques industrielles et des Mines de Nantes : 287 p.

REDDY C-A., (1995). *The potential for white rot fungi in the treatment of pollutants.* Current Opinion in Biotechnology, 6 : pp 320-328.

RONINSON T., MC MULLAN G., MARCHANT R., NIGAM P., (2001). *Remediation of dyes in textile effluent.* Bioresource Technology, 77 : pp 247-255.

SEMROUD R., (1993). *Contribution à la connaissance de l'écosystème à Posidonia oceanica (L.) delile dans la région d'Alger (Algérie) : étude de quelques compartiments.* Thèse de doctorat USTHB- Alger.

SEVERN D-J., BALLARD G., (1990). *Risk/ benefit and regulation.* In pesticide in the soil environment-SSSA Book Series : pp 467-488.

SYLVAIN M., (2015). *Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé.* Université Grenoble Alpes : 198p.

TSEZOS M., BELL J-P., (1989). *Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass.* Water Research, 23 : pp 561-568.

TSUDA S., MATUSAKAN N., MADARAE H., UENO S., SUSAN., ISHIDA K., KAWAMURA N., SEKIHASHI K., SASAKI Y-F., (2000). *The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds.* Mutation research, 16(1-2) : pp11-26.

VADIVELAN V., VASANTH K., (2005). *Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk.* Journal of Colloid and Interface Science, 286(1) : pp 90-100.

WIBOWO N., SETYADHI L., WIBOWO D., SETIAWAN J., ISMADJI S., (2007). *Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption.* Journal of Hazardous Materials, 146 (1) : pp 237-242.

YAACOBI A., MAZET M. et DUSAR O., (1991). *Competitive effect in bi-solute adsorption onto activated carbon: DSS, alcohols and phenols as solutes.* Water Research. 25(1) : pp 929-933.

ZHANG M., (2011). *Adsorption study of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost.* Chemical Engineering Journal, 172 (1): pp 361-368.

ZIDANE F., OHAZZAR A., BLAIS J-F., AYOUBI K., BASRI S-E., BENSALD J., KABA N., LEKHLIF F., (2011). *Contribution à la dépollution des eaux usées de textile par électrocoagulation et par adsorption sur des composés à base du fer et d'aluminium.* International Journal of Biological and Chemical Science, 5(4): pp 1727-1745.

ZOLLINGER H., (1991). *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments.* 2^{ème} Edition illustrée : 496p.

Annexe

Table des annexes

Annexe 1 : Adsorption et Biosorption

Classification des isothermes

Annexe 2 : Posidonia oceanica

La structure des composants chimiques des aegagropiles

Annexe 3 : Matériels et méthodes

Représentation graphique de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Annexe 4 : Résultats et discussion

Annexe 4.1 : Résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption

1. Résultats de calcul des capacités d'adsorption (Q_t) et des rendements de fixation (F) du bleu de méthylène sur les fibres traitées d'aegagropiles de *Posidonia oceanica*
2. Représentation graphiques des rendements de fixation (%) du bleu de méthylène sur les fibres traitées d'aegagropiles de *Posidonia oceanica* en fonction du temps.

Annexe 4.2 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption

1. Représentations graphiques des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres traitées d'aegagropiles de *Posidonia oceanica* par les modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin.

I. Classification des isothermes d'adsorption :

A. Isotherme de type H :

La forme « H », dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide.

B. Isotherme de type C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une ligne droite constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption.

C. Isotherme de type S :

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion qui révèle la présence d'au moins deux mécanismes d'adsorption. Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent par des interactions entre molécules adsorbées sur une surface. (H.M. ALBISHRI, 2013)

D. Isotherme de type L :

La forme « L », dite de « Langmuir » correspond aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. (A. YAACOUBI, 1991)

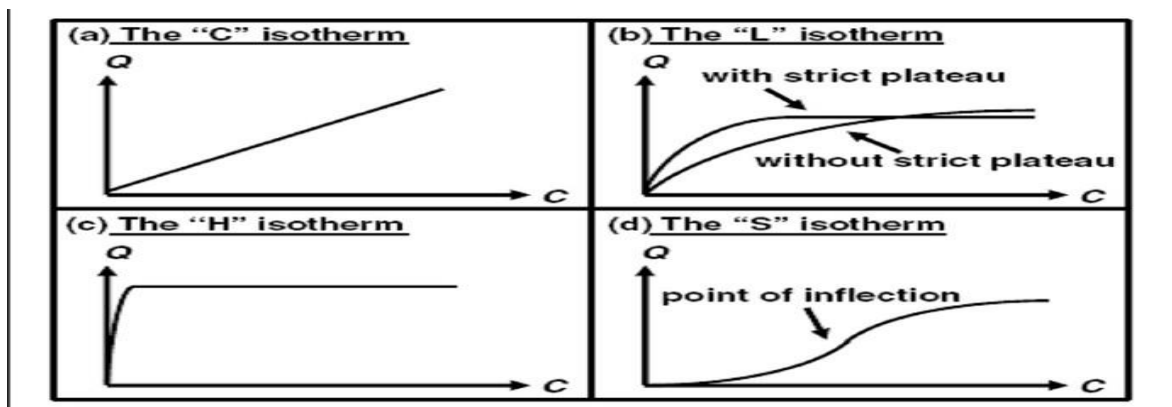


Figure 1 : les types des isothermes d'adsorption

I. La structure des composants chimiques des aegagropiles : (DARNELL et al 1990 in IBANEZ 2002)

La cellulose

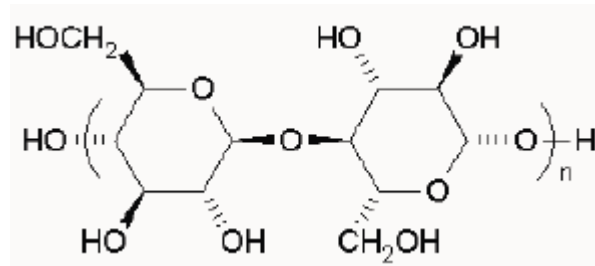


Figure 2 : Représentation schématique d'une liaison β (1-4) de glucose (cellulose)

L'hémicellulose

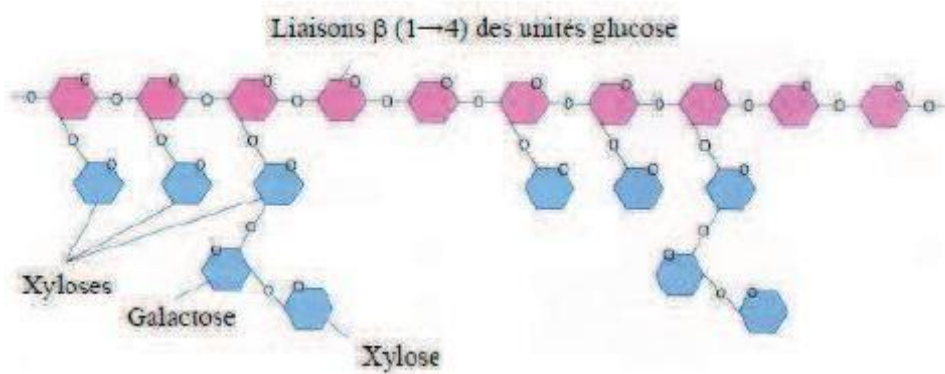


Figure 3 : Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu.

La lignine

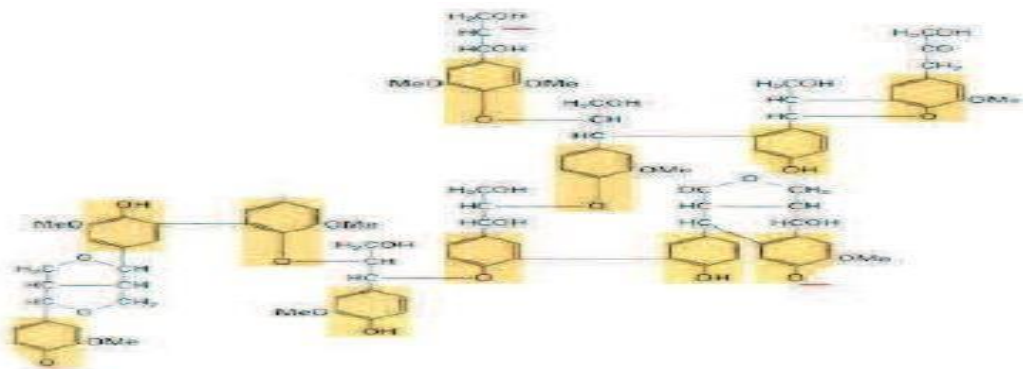


Figure 4: Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes.

I. Représentation graphique de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène :

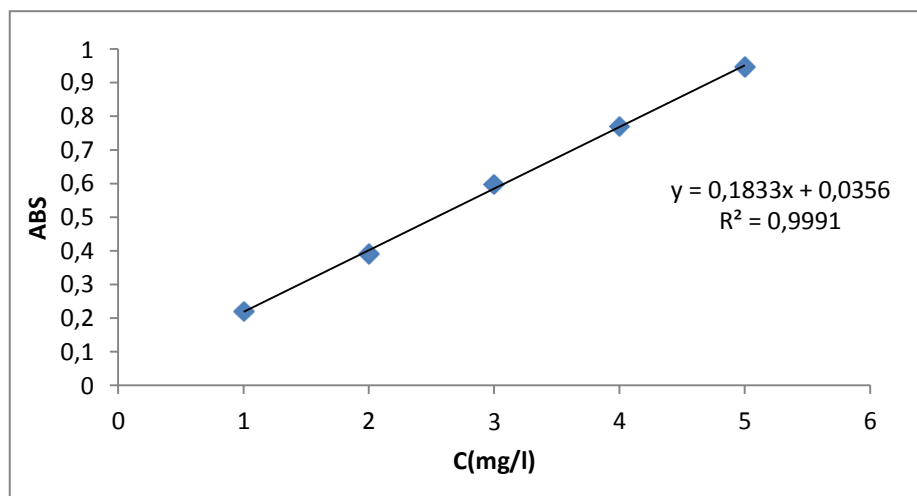


Figure 5 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

1. Résultats de calcul des capacités d'adsorption (Q_t) et des rendements de fixation (F) du bleu de méthylène sur les fibres traitées d'aegagropiles de *Posidonia oceanica*

Tableau 1 : Résultats de la capacité d'adsorption Q_t du bleu de méthylène

Temps (min)	Q_t BM (PS NT) (mg/g)	Q_t BM (PS H ₂ O ₂) (mg/g)	Q_t BM (PS H ₃ PO ₄) (mg/g)	Q_t BM (PS HNO ₃) (mg/g)
0	0	0	0	0
10	53,14	63,8	71,62	85,32
20	63,68	72,88	78,08	90,42
30	64,88	78,42	82,36	90,48
40	67,56	80,88	84,02	94,52
50	68,88	81,22	86,2	94,22
60	70,02	81,76	86,56	95,82
90	70,88	83,52	86,22	96,18
120	70,01	83,06	86,88	96,66
150	70,85	83,15	86,18	97,24
180	70,82	83,22	87,12	97,62
210	70,82	84,02	88,02	97,16
240	70,81	84,78	88,02	96,4

Tableau 2 : Résultats du rendement de fixation (F) du bleu de méthylène

Temps (min)	F (%) BM (PS NT)	F (%) BM PS (H ₂ O ₂)	F (%) BM (PS H ₃ PO ₄)	F (%) BM (PS HNO ₃)
0	0	0	0	0
10	53,14	63,8	71,62	85,32
20	63,68	72,88	78,08	90,42
30	64,88	78,42	82,36	92,98
40	67,56	80,88	84,02	94,52
50	68,88	81,22	86,2	94,22
60	70,02	81,76	86,56	95,82
90	70,88	83,52	86,22	96,18
120	70,01	83,06	86,88	96,66
150	70,85	83,15	86,18	97,24
180	70,82	83,22	87,12	97,62
210	70,82	84,02	88,02	97,16
240	70,81	84,78	88,02	96,4

2. Représentation graphiques des rendements de fixation (%) du bleu de méthylène sur les fibres traitées d'aegagropiles de *Posidonia oceanica* en fonction du temps.

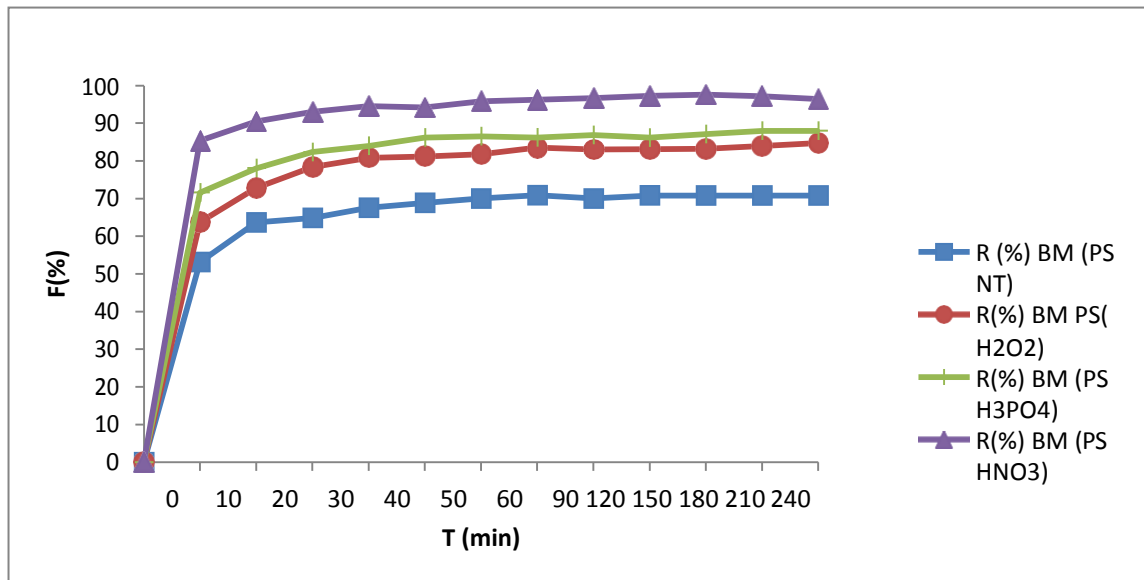


Figure 6 : les rendements de fixation (%) du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles de *Posidonia oceanica*

1. Représentations graphiques des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres traitées d'aegagropiles de Posidonia oceanica par les modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin.

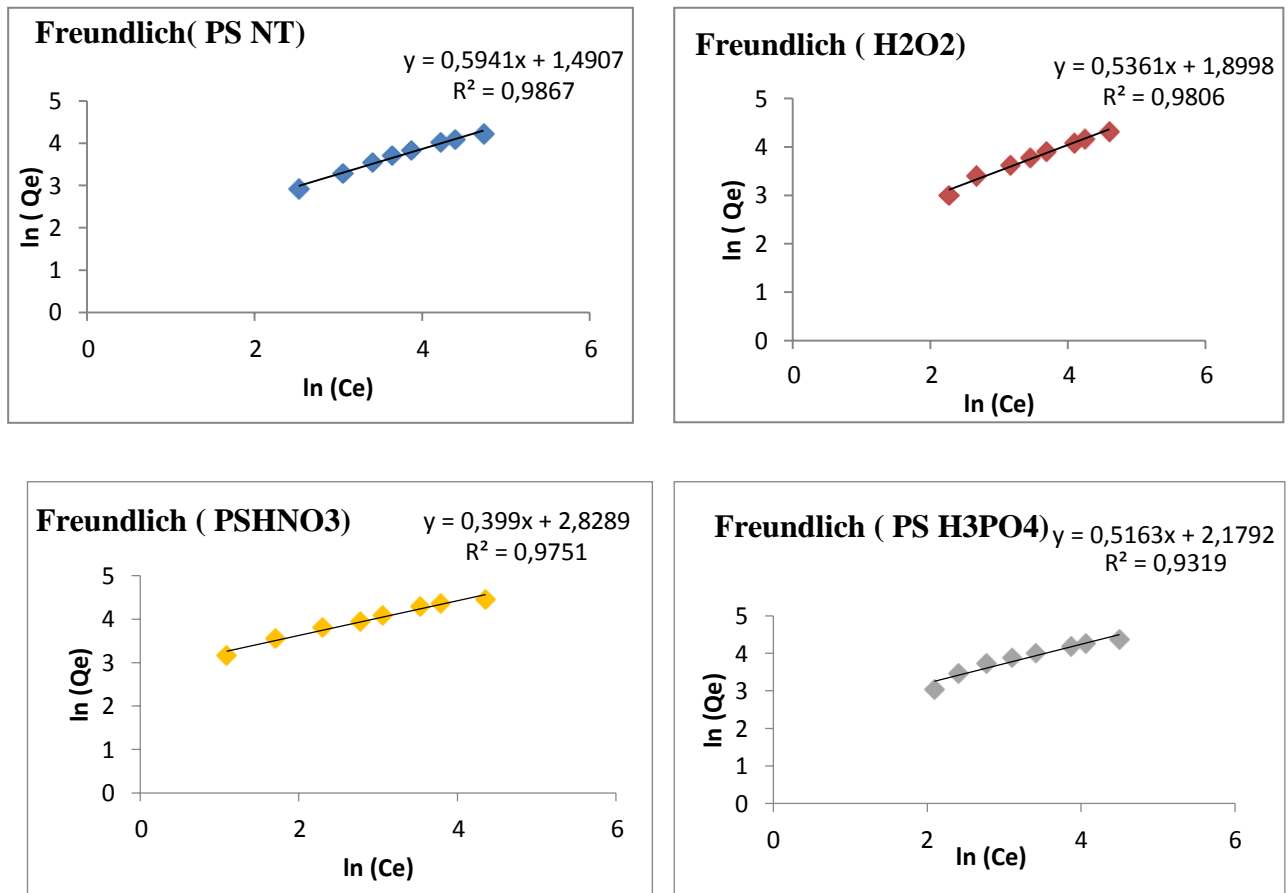


Figure 7 : les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles traitées de Posidonia oceanica selon le modèle de Freundlich ($C_0 = 100\text{mg/l}$, $m = 100 \text{ mg}$,

$T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5 \pm 0,9$; $t = 2 \text{ H}$)

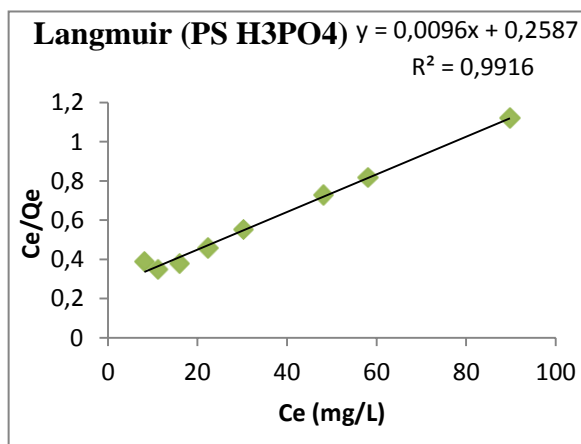
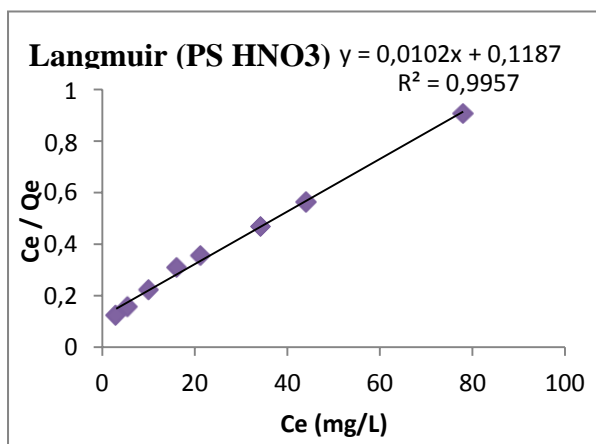
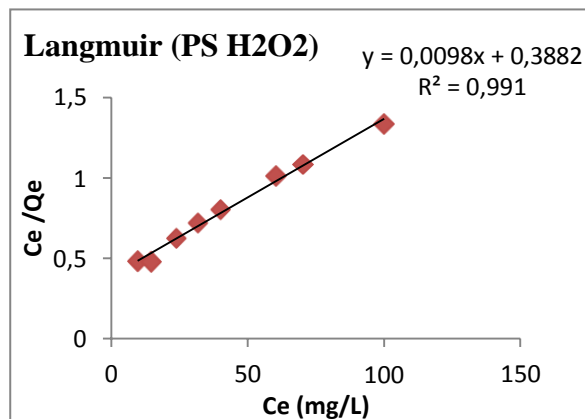
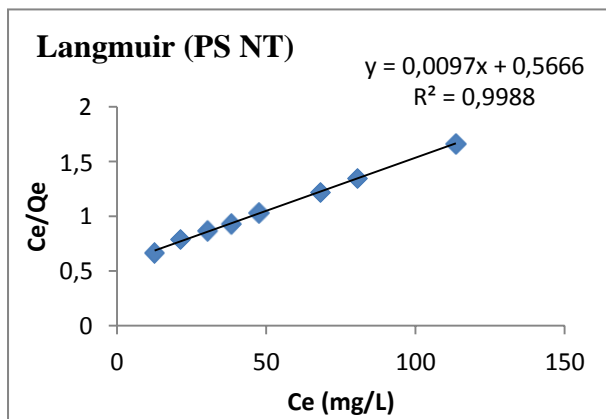


Figure 8: les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles traitées de *Posidonia oceanica* selon le modèle de Langmuir type I ($C_0 = 100\text{mg/l}$, $m = 100\text{ mg}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5 \pm 0.9$; $t = 2\text{ H}$)

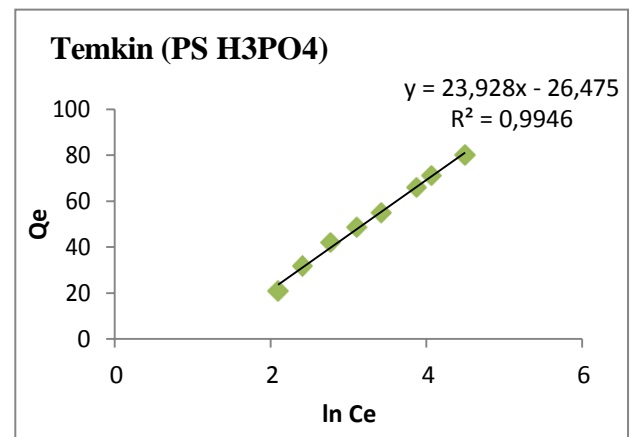
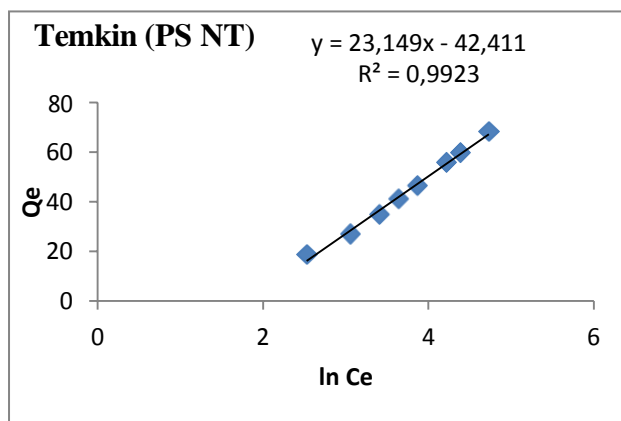
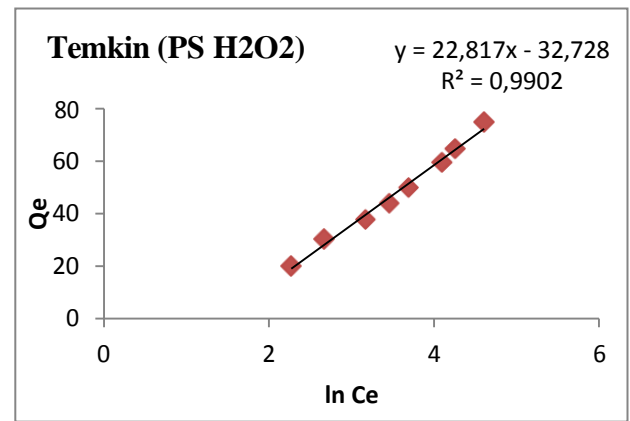
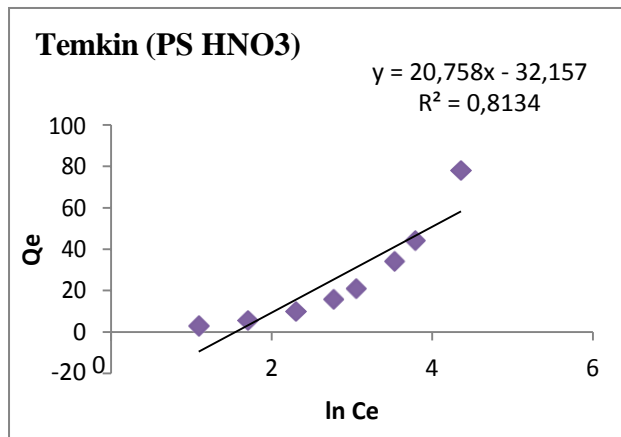


Figure 9: les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les fibres d'aegagropiles traitées de Posidonia oceanica selon le modèle de Temkin ($C_0 = 100\text{mg/l}$, $m = 100\text{ mg}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5 \pm 0.9$; $t = 2\text{ H}$)