

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université M'hamed Bougara Boumerdes

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Département : génie de procédé

Filière : science et technologie

Option : technologie alimentaire

Thème

Valorisation d'un déchet alimentaire comme biosorbant. Cas des enveloppes de fèves vertes (*Vicia faba L.*)

Présenté par :

Bouisri Nassima et Kerchou Sara

Soutenu le : **07/07/2018**

Jury:

Président : Mr Magdoud, DJ

Examineur : Mme. Larid, R

Promoteur : Mr Trachi, M

UMBB

UMBB

UMBB

Promotion 2018

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant pour nos avoir donné la force et le courage d'accomplir ce travail.

Nos vifs et sincères remerciements s'adressent spécialement à,

Mr **TRACHI M.** dont nous avons eu la chance de l'avoir comme Enseignant, promoteur et qui a bien voulu nous confier ce travail riche d'expériences et nous guider dans chaque étape de sa consécration. Vous nous avez toujours réservé un chaleureux accueil, malgré vos obligations et les contraintes professionnelles. Vos talents ainsi que vos compétences et votre sens du devoir nous ont marqué à jamais. Vos encouragements inlassables, votre amabilité, votre gentillesse et votre patience méritent toute notre attention. Veuillez trouver ici l'expression de notre estime et notre considération.

Nous remercions profondément Mr, **MEGDOUD D.** très vivement remercié d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions Mme **LARID R.** Pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier les responsables de laboratoire de Génie des Procèdes pour le climat de sympathie et l'aide et qu'ils nous ont apporté.

Enfin, à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, d'une manière directe ou indirecte à l'élaboration de ce travail de fin d'études.

Dédicaces

A la source de tendresse, de générosité, de bonheur, à ceux qui ont consacré leurs vies pour que je réussisse dans tout ce que j'entretiens,

À vous mes très chères parents, ma mère qu'elle a beaucoup sacrifié Pour moi et qu'elle n'a jamais cessée de m'encourager,

A Mon Père qui fait beaucoup pour nous, et toute la famille.

A mes très chers frères Kamel, Abdennour

A mes chères sœurs Hayat, Nesrin

A ma grande famille.

A ma chère camarade, ma colague : Nassima et sa famille

A touts mes amies

Sara

Dédicaces

A la source de tendresse, de générosité, de bonheur, à ceux qui ont consacré leurs vies pour que je réussisse dans tout ce que j'entretiens,

À vous mes très chères parents, ma mère qu'elle a beaucoup sacrifié Pour moi et qu'elle n'a jamais cessée de m'encourager,

A Mon Père qui fait beaucoup pour nous, et toute la famille.

A mes très chers frères Kamel, Abderzak

A mes chères sœurs Samia Hafida Lamia et Sabrina

A mon neveu Abde raouf

A mon chère mari anouar et sa famille

A ma grande famille.

A ma chère camarade, ma colague : Sara et sa famille

A ma chère ami Sihame

A touts mes amies

Nassima

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I.1. Introduction..... 3

I.2. Définition de l'adsorption 3

I.3. Types d'adsorption 3

I.3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) 3

I.3.2. Adsorption physique (ou physisorption) 3

I.4. Paramètres affectant l'adsorption..... 4

I.5. Concept d'isotherme d'adsorption..... 6

I.5.1. Types d'isothermes: (S.E Chitour, 2004) (W Crysz, 1990). 6

I.5.1.1. Isotherme de type 1 6

I.5.1.2. Isotherme de type 2 6

I.5.1.3. Isotherme de type 3 7

I.5.1.4. Isotherme de type 4 7

I.5.1.5. Isotherme de type 5 7

I.5.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption 7

I.5.2.1. Isotherme de Langmuir 8

I.5.2.2. Isotherme de Freundlich 8

I.5.2.3. Isotherme de Temkin 9

I.5.2.4. Isotherme d'adsorption de BRUNAUER-EMMET-TELLER (BET)..... 9

I.6. La cinétique d'adsorption 10

I.6.1. Mécanismes d'adsorption 10

I.6.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption 11

I.6.2.1. Modèle pseudo-premier-ordre..... 11

I.6.2.2. Modèle pseudo-deuxième-ordre..... 12

I.6.2.3. Modèle d'Elovich 12

I.6.2.4. Modèle de diffusion 12

I.7. Choix de l'adsorption 13

I.8. Principaux adsorbants..... 13

I.8.1. Les charbons actifs: 13

Sommaire

I.8.2. Les zéolithes:	13
I.8.3. Les alumines activées :.....	13
I.8.4. Les gels de silice:.....	14
I.8.5. Les argiles activées :	14

Chapitre II : Les déchets agricoles

II. Généralités	15
II.1 Définition d'un déchet.....	15
II.2 Types de déchets :.....	15
II.3 Les déchets agricoles	16
II.4 Valorisation des déchets agricoles	16
II.5 Aspect environnemental des déchets agricoles	16
II.6 Composition chimique des déchets agricoles	16
II.7 Vicia faba	17
II.7.1 Généralité	17
II.7.2 Production mondial des fèves	17
II.8 Production nationale de la fève	18
II.9 Description de la plante	18
II.10 Description du fruit.....	18

Chapitre III : Matériel et méthodes

III. 1. Introduction	20
III. 2. Matériel végétale.....	20
III. 3. Préparation des échantillons.....	21
III. 4. Méthodologie expérimentale.....	22
III. 4.1. Caractérisation physicochimique	22
III.4.1.1. Détermination du taux d'humidité	22
III.4.1.2. Détermination du taux de cendres	23
III.4.1.3. Détermination des densités réelle et apparentes.....	24
III.4.1.4. Détermination de la porosité.....	24
III.4.1.5. Analyse par FT- IR.....	24
III.4.1.6. Analyse par MEB	25
III.4.1.7. Analyse par BET	25
III. 5. Etude de l'adsorption	25
III.5.1. Présentation des adsorbats.....	25

Sommaire

III. 6. Etude de l'adsorption <i>en batch</i>	25
III.6.1. Détermination des longueurs d'onde maximales	26
III.6.2. Optimisation de la biosorption par le plan d'expérience factoriel complet (PEFC)....	26
III.6.2.1. Facteurs optimisés	26
III.6.2.2. Matrice d'expériences.....	27
III.6.3. Détermination de la cinétique	30
III.6.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	30
III.6.4.1. Modèle pseudo-premier-ordre	30
III.6.4.2. Modèle pseudo deuxième ordre	31
III.6.4.3. Modèle d'Elovich.....	31
III.6.5. Détermination des isothermes d'adsorption	32
III.6.5.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption	32
III.6.5.1.1. Modèle de Langmuir	32
III.6.5.1.2. Modèle de Freundlich	33
III.6.5.1.3. Modèle de Temkin	33
III.6.6. Vérification de l'adéquation des modèles :.....	34
III.6.7. Analyses statistiques des données.....	34

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Caractérisation physicochimique de l'adsorbant	36
IV.1.1 Densités et porosité des PGC.....	36
IV.1.2 Analyse par BET.....	36
IV.1.3 Analyse par MEB.....	37
IV.2 Etude l'adsorption	37
IV.2.1 Etude spectrale des adsorbats	37
IV.2.2. Optimisation et modélisation de la biosorption par le plan factoriel complet	38
IV.2.3 Modélisation de la biosorption par le plan factoriel complet	41
IV.2.3.1 Coefficients du modèle.....	41
IV.2.3.2 Vérification de la signification des coefficients	42
IV.2.3.3 Validation du modèle.....	44
IV.2.3.4 Analyse du modèle.....	45
IV.2.3.5 Conclusion.....	45
IV.2.4 Cinétique de biosorption	45
IV.2.4.1 Modélisation de la cinétique de biosorption	46
IV.3 Détermination de l'isotherme d'adsorption	50

Sommaire

IV.3.1 Biosorption à l'équilibre	50
IV.4 Détermination de l'isotherme de biosorption.....	50
conclusion générale.....	54
Bibliographie	

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau 2: caractéristique des principaux adsorbants industriels

Chapitre II

Tableau 1: La production mondiale des fèves, campagne 2009/2010

Matériel et méthodes

Tableau 1: Paramètres opératoires

Tableau 2: Matrice d'expérience.

Tableau 3: Matrice des interactions entre les différents facteurs

Résultats et discussion

Tableau 1: quelques propriétés physicochimiques des PGC brute.

Tableau 2 : Résultats de l'étude spectrale du VB.

Tableau 3 : Equations des courbes d'étalonnage des différents adsorbats utilisées^(*)

Tableau 4 : Matrice des variables réelles^(A) et variables codées.

Tableau 5 : Matrice des essais au centre du domaine ^(B)

Tableau 6 : valeurs des coefficients de l'équation de régression^(C)

Tableau 7 : Effets significatifs des coefficients de l'équation de régression ^(D)

Tableau 8 : Analyse du modèle

Tableau 9 : Paramètres cinétiques et statistiques relatifs aux différents modèles.

Tableau 10 : Constantes et paramètres statistiques caractéristiques des différents modèles.

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1 : montre les étapes d'adsorption d'un soluté dissout dans une phase liquide par adsorbant solide

Chapitre II

Figure 1 : Production mondial des fèves (*Vicia faba*.L)

Figure 2 : Photos des fèves (*Vicia faba*.L)

Matériel et méthodes

Figure 1 : Parties constitutives des fèves *Vicia faba*. L. (photo original).

Figure 2 : Région de prélèvement des fèves utilisées dans cette étude.

Figure 3 : Détermination du diamètre moyen des particules du biosorbant

Figure 4 : Principales étapes de la préparation des gousses des fèves vertes à la biosorption.

Figure 5 : Structure chimique du Vert Bromocrésol

Résultats et discussion

Figure 1 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'ondes à pH 1 et à pH 10 de la solution aqueuse du colorant.

Figure 2 : Diagrammes des interactions entre facteurs de biosorption (pH : potentiel hydrogène ; T : température ; ts : temps ; C_i : concentration initiale en colorant ; D : dose du biosorbant).

Figure 3 : Droite de Henry des effets linéaires et d'interaction (pH : potentiel hydrogène ; T : température ; ts : temps ; C_i : concentration initiale en colorant ; D : dose du biosorbant)

Figure 4 : Cinétique de biosorption du VB par les gousses de fèves vertes (*Vicia Faba* L.) à différentes températures.

Figure 5 : Modélisation de la cinétique de biosorption en utilisant le modèle pseudo-première-ordre à différentes températures.

Figure 6 : Modélisation de la cinétique de biosorption en utilisant le modèle pseudo-deuxième-ordre.

Figure 7 : Modélisation de la cinétique de biosorption en utilisant le modèle d'Elovich.

Figure 8 : Comparaison des cinétiques expérimentale et prédites par le modèle pseudo–second – ordre.

Figure 9 : Biosorption à l'équilibre du VB par les gousses de fèves vertes (*Vicia faba* L.).

Figure 10 : Modélisation de la biosorption VB par le modèle de Langmuir à différentes températures.

Figure 11 : Modélisation de la biosorption VB par le modèle de Freundlich à différentes températures.

Figure 12 : Modélisation de la biosorption VB par le modèle de Temkin à différentes températures.

Liste d'abréviation

VB : vert bromocrésole

BET : Breunauer, Emmett et Teller

MEB : la microscopie électrique à balayage

RMSE : Erreur de la racine des moyennes carrées

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité d'élimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées tels que les colorants à l'image du Vert Bromocrésol (VB) en utilisant les gousses de fèves (*Vicia faba* L.) vertes comme biosorbant. Une étude d'optimisation de la biosorption en utilisant le plan d'expériences factoriel complet a été précédée. Celle-ci a montré que la concentration initiale (C_0) (effet = + 3,923) les interactions « pH-température-temps » (effet = -3,798), « pH - température-temps - dose » (effet = -2,936) et « pH- température-dose » (effet = -2,822) sont les paramètres ayant les effets les plus significatifs sur la capacité de biosorption. Ce qui a permis de donner, par conséquent, l'équation suivante du modèle mathématique : « $R (\%) = 60,903 + 3,923 \times C_0 - 0,150 \times D - 3,798 \times \text{pH} \times T \times t - 2,822 \times \text{pH} \times T \times D - 0,193 T \times C_0 \times D - 2,936 \times \text{pH} \times T \times t \times D$ ». Le modèle pseudo-second-ordre est le modèle le plus adéquat à décrire la cinétique de biosorption du l'isotherme de Langmuir semble le plus adéquat à décrire les données expérimentales de la biosorption à l'équilibre. Dans cette étude, il a été montré qu'il est possible d'utiliser les gousses de fèves (*Vicia faba* L.) vertes comme biosorbant servant à l'élimination du VB contenu dans les eaux usées. Ceci est interprété par la capacité de biosorption élevée inhérente à cette biomasse qui dépasse les 80 % dans les conditions de l'expérience.

Mots clés : adsorption, biosorption, vert Bromocrésol, fèves, modélisation, isotherme, optimisation, plan d'expériences.

Abstract :

The aim of this work is to study the possibility of eliminating organic pollutants contained in wastewater such as dyes such as Green Bromocresol (VB) using green beans (*Vicia faba* L.) as a biosorbent. An optimization study of biosorption using the complete factorial design plan was preceded. This showed that the initial concentration (C_0) (effect = +3.923) interactions "pH-temperature-time" (effect = -3.798), "pH - temperature-time - dose" (effect = -2.936) and "PH-temperature-dose" (effect = -2,822) are the parameters with the most significant effects on the biosorption capacity. This allowed to give, consequently, the following equation of the mathematical model: « $R (\%) = 60,903 + 3,923 \times C_0 - 0,150 \times D - 3,798 \times \text{pH} \times T \times t - 2,822 \times \text{pH} \times T \times D - 0,193 T \times C_0 \times D - 2,936 \times \text{pH} \times T \times t \times D$ » The pseudo-second-order model is the most appropriate model to describe the biosorption kinetics of the Langmuir isotherm, which seems the most appropriate to describe the experimental data of equilibrium biosorption. In this study, it was shown that it is possible to use green bean pods (*Vicia faba* L.) as a biosorbent for the removal of VB contained in wastewater. This is interpreted by the high biosorption capacity inherent in this biomass which exceeds 80% under the conditions of the experiment.

Key words: adsorption, biosorption, green Bromocresol, beans, modeling, isotherm, optimization, experimental design.

ملخص

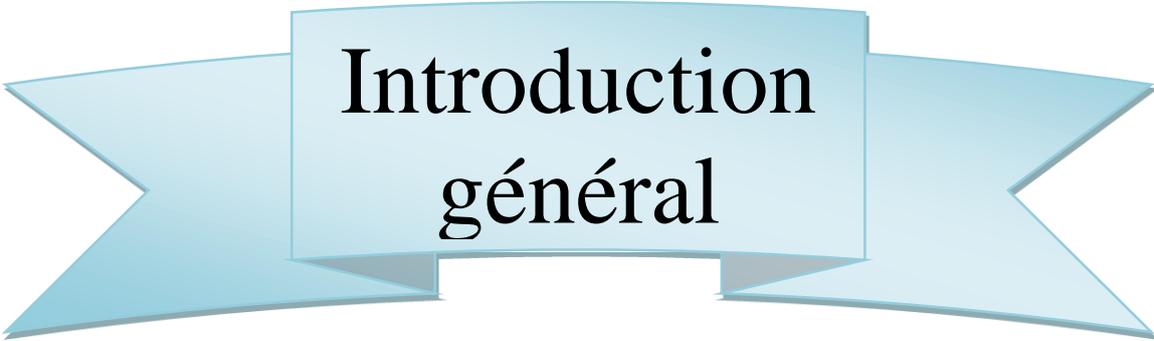
الغرض من هذا العمل هو دراسة إمكانية القضاء على الملوثات العضوية الموجودة في مياه الصرف الصحي من بينها الاصباغ مثل اخضر البروموكريزول باستخدام قشور الفول كمتص حيوي. لدراسة تحسين الممتص الحيوي نستخدم خطة تصميم شامل. يتضح من ذلك التركيز الاولي (التأثير=+3.923) التفاعلات «درجة الحموضة – درجة الحرارة – الوقت» (التأثير = -3.798) «درجة الحموضة – درجة الحرارة – الوقت – الجرعة» (التأثير=-2.936) «درجة الحموضة – الحرارة-الوقت» (التأثير= -2.822) هي المعاملات ذات التأثير الأكثر أهمية على قدرة الامتصاص الحيوي. هذا ما يسمح بإعطاء معادلة النموذج الرياضي التالية

$$R (\%) = 60,903 + 3,923 \times C_0 - 0,150 \times D - 3,798 \times pH \times T \times t - 2,822 \times pH \times T \times D - 0,193 T \times C_0 \times D - 2,936 \times pH \times T \times t \times D$$

ان النموذج ذو الترتيب الثاني هو المناسب الأكثر لوصف حركية الممتص الحيوي وايزوتارم لونغمير هو الأنسب لوصف البيانات التجريبية للممتص الحيوي في حالة التوازن.

في هذه الدراسة تبين انه من الممكن استخدام قشور الفول (فيسيا فابا) كمتص حيوي للقضاء على اخضر البروموكريزول الموجود في مياه الصرف الصحي. يتم تفسير ذلك من خلال قدرة التنقية الكامنة الموجودة في هذه الكتلة الحيوية والتي تتجاوز 80% تحت شروط التجربة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز –الامتزاز البيولوجي –البروموكريزول الأخضر-الفول –النمذجة –ايزوتارم –التحسين –التصميم التجريبي



Introduction
général

La contamination des eaux par des polluants est d'origines diverses. On y trouve des polluants de nature organique et inorganique dans lesquels les colorants constituent une part très considérable.

Les colorants, polluants des eaux, sont générés par différentes industries : textile, agroalimentaire, pharmaceutiqueetc. Ils causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité ce qui constitue d'énormes nuisances pour la santé humaine et pour l'environnement. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans les réseaux d'assainissement.

L'élimination des colorants et des matières polluantes contenues dans les eaux usées a fait l'objet de plusieurs études (BHATTI, 2017 ; Mohamed Nageeb Rashed, 2012).

De nombreuses méthodes sont proposées afin de dépolluer les eaux usées, on cite principalement la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques. Ces méthodes sont d'un coût élevé ce qui a obligé la recherche de trouver d'autres méthodes concurrentes, telle que la biosorption. Celle-ci apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux déchets naturels d'origine biologique qui sont souvent peu ou mal valorisés, à l'image des gousses des fèves (*Vicia faba* L).

En Algérie, la (*Vicia faba* L.) est cultivée dans différentes régions de pays, les superficies sont accrues de 23180 ha en 2008/2009 et ont atteint les 2483465 ha en 2010/2011.

Les gousses des fèves (*Vicia faba* L.) est la partie lignocellulosique couvrant les fruits (partie comestible) et qui présente une proportion pondérale incontestable voisinant les 70 % du poids total (Présente étude). Elles constituent ainsi une quantité de déchet nécessitant d'être réduit.

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objet ce travail de recherche qui a pour but d'étudier la possibilité de la valorisation des gousses de fèves (*Vicia faba* L.) comme biosorbant des polluants organiques tels que les colorants à l'image du Vert Bromocrésol (VB).

L'expérimental que nous présentons dans ce mémoire est constitué principalement de trois parties essentielles, la première est consacrée pour la caractérisation physicochimique de la matière première, la seconde porte sur l'optimisation et la modélisation du processus de

biosorption en utilisant le plan expérimental factoriel complet, tandis que la dernière porte sur l'étude de la cinétique et l'isotherme de la biosorption du VB par les gousses de fèves.

Chapitre I

Généralités sur l'adsorption

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I.1. Introduction

Parmi les méthodes les très efficaces et simples dans son utilisation et elle permet de piéger la pollution difficile d'éliminer par des autres méthodes comme les colorants, les métaux lourds et la pollution organique c'est l'adsorption.

I.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physicochimique de séparation par lequel des substances polluantes présentes dans un liquide se fixent à la surface d'un matériau solide.

Le terme surface correspond à la totalité de la surface géométrique non poreuse et la surface des pores.

Le solide s'appelle adsorbant et la pollution à récupérer s'appelle adsorbat.

I.3. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles :

I.3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption, phénomène irréversible, est caractérisée principalement par des potentiels d'interaction «élevés, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent des valeurs de liaison chimique. Cette observation, renforcée par d'autres méthodes (spectroscopie, résonance, susceptibilité magnétique, etc.) confirme que la chimisorption donne lieu à une véritable liaison entre le gaz avec la surface du solide. Une liaison forte est nécessaire, en présence d'énergie thermique élevée, si l'on veut voir apparaître une adsorption.

De plus, comme pour la plupart des réactions chimiques, la chimisorption est en général associée à une énergie d'activation.

Un autre facteur important en chimisorption est que les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la formation d'un lien chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface. L'adsorbat n'est plus libre de migrer sur la surface. (Christelle VAGNER, 2003)

I.3.2. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption est de type physique lorsque les forces qui fixent l'adsorbant sont de même ordre que VAN DER WAALS. L'énergie mise en jeu par ces forces est de l'ordre de 1 à 10Kcal/mol, c'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide et ne peut avoir lieu qu'à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbant. En outre ce type d'adsorption se caractérise par sa réversibilité relativement facile qui est favorisée par une diminution de température. (Dehri Abdelkader Et Mejiahdhi Brahim, 2004)

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Le tableau 1 montre la différence entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules et conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température, réversible	Très lente, irréversible
Chaleur d'adsorption	Inferieur à 10kcal/mol	Supérieur à 10kcal/mol
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

I.4. Paramètres affectant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux décrits ci-après :

La taille de molécules adsorbées

La disposition des molécules sur la surface des matériaux peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons par exemple la fixation, sur un support à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée, par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration de substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat (Bekouche, 2003). En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

La solubilité

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importante quand la solubilité du composé diminue, d'autre chercheurs présente un certain nombre de relation entre la constante et diverses propriétés de la molécule organique. (Bouziane, 2007).

Le pH

Le PH est un facteur important dans toutes les études d'adsorption du fait qu' il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption, ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement , donc il est judicieux de connaitre l'efficacité de l'adsorption à différentes pH (Bouchemal.F, 2007)

La polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface et volume), mais aussi par les groupements fonctionnels d la molécule (alcool, aldéhyde, soufre, allogène...) induisant des effets polarisabilité plus ou moins marqués.

Des études importantes ont été entreprise afin de déterminer la relation quantitative entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) (el M'rabet, 2002). La réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle d'un catalyseur. Un mélange de composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

La température

Définit la nature d'adsorption, elle peut également influencer la capacité d'adsorption (Bellir.K, 2002). Du fait de l'exo thermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible. Ce qui permet d'augmenter la capacité é d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 C° est préconisé.

La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbé par unité de point d'adsorbant à une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau ...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particule).(Monarrez, 2004).

La structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation de substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite. Plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. (Bois L, 2003).

I.5. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent la variation (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par point d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous forme d'équation mathématique non cinétique obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteurs statistiques (Slejko E.L et Dekkar ,M 1985).elles permettent essentiellement

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquant par les mécanismes d'adsorption (Bellir K, 2002).

I.5.1. Types d'isothermes: (S.E Chitour, 2004) (W Crysz, 1990).

I.5.1.1. Isotherme de type 1

Son interprétation est relative à la formation d'une couche monomoléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micropore de diamètre inférieur à 25\AA , puisque des diamètres des pores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule d'adsorbat

I.5.1.2. Isotherme de type 2

C'est l'isotherme le plus fréquemment rencontrée, elle s'obtient dans le cas où les poly couches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire ; le point d'inflexion de l'isotherme indiquant la première couche est totalement saturée, la poly couche peut alors se produire et le nombre de poly couche peut être important. Cette isotherme est obtenue pour les solides peu poreux ou ayant des pores de diamètres supérieur à 200\AA

I.5.1.3. Isotherme de type 3

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches polymoléculaire dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche monomoléculaire, un tel comportement suggère que la surface n'est pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiel ou les forces d'attraction sont les plus intenses.

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Les isothermes de types 1.2.3 sont réversibles, la désorption suit le même chemin que l'adsorption.

I.5.1.4. Isotherme de type 4

Elle est fréquemment et s'obtient les poreux dont le diamètre de pore varie entre 15 et 1000 Å comme pour l'isotherme de type 2, la poly couche démarre quand monocouche est totalement réalisée, quand la pression augment, il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur de couche à l'intérieur du pore pour former un ménisque. Lorsque les pores sont complètement remplis de liquide, l'adsorption se localise à la surface des grains, faible par rapport à la surface totale des pores, la quantité absorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la surface d'un palier.

Lors de l'adsorption, on observe un phénomène appelé « hystérésis », la courbe de désorption ne coïncident pas avec la courbe d'adsorption.

I.5.1.5. Isotherme de type 5

Cette isotherme donne aussi, comme l'isotherme de 4, lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme de type 3 aux faibles pressions, c.-à-d. que la poly couche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C'est une isotherme très rare caractéristique solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat dont les plus importantes sont les suivants :

- la forme de l'isotherme
- l'existence des paliers sur les isothermes.
- le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire).

I.5.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théorique, ou empirique, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et à la concentration sur laquelle elle a lieu, il s'agit de relation non cinétiques, que l'on nomme ((isotherme)).

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'impuretés en solution.

On présentera dans ce travail des isothermes très utilisé

- Langmuir
- Freundlich
- Temkin

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

- BET

I.5.2.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solutions aqueuse dans ce modèle, on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion de surface totale.

La théorie de Langmuir est exprimée par :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Avec :

Q_e : la quantité de la substance adsorbée à l'équilibre par unité du poids de l'adsorbant (mg/g)

C_e : la concentration de substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L)

Q_m : capacité d'adsorption a la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/g)

La linéarité de l'équation est :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{(K_L \cdot Q_m)}$$

Tracer de la courbe $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$, donne une droite dans la pente correspond à $1/Q_m$ et l'ordonnée à l'origine $1/(K_L \cdot Q_m)$

I.5.2.2. Isotherme de Freundlich

Ce modèle a été établi pour tenir compte de l'hétérogénéité des sites d'adsorption explicité en quantité adsorbée. (CALVET, R., M. TERCE, M., ARVIEU, J.C. (1980)

Il s'exprime par :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Q_e et C_e : étant la capacité d'adsorption en (mg/g) et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($L^{-1} \cdot mg$) respectivement

K_f et n : constant de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres K_f et n peuvent être déterminé expérimentalement par le passage de logarithmique de l'expression précédente pour donner :

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_f + \frac{1}{n} \text{log } C_e$$

I.5.2.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin (1940) repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement, lors de l'adsorption en phase gazeuse. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Plusieurs auteurs (Limousin, 2007 et Gimbert, 2008) ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant (Q_e) ou Q en fonction de ($\ln C_e$) selon l'expression suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q \ln(KT \cdot C_e)}$$

$R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : température absolue en (K)

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption en ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

KT : constante de Temkin en ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

Ce tracé permet de déterminer la pente $B_T = Q_m RT / \Delta Q$, puis en introduisant une valeur de Q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ .

I.5.2.4. Isotherme d'adsorption de BRUNAUER-EMMET-TELLER (BET)

L'isotherme de BET est proposée en 1938, elle repose sur les hypothèses suivantes :

- 1- plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- 2- les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface d'adsorbant.
- 3- chaque site est indépendant des sites voisins.
- 4- l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes (Raymonde Déjardins, 1997).

Ce modèle a peu d'application en phase aqueuse. Il est utilisé surtout pour l'adsorption des gaz sur un solide.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{K C_e X_o}{(C_s - C_e) \left[1 + (K - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]}$$

X_o : masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de charbon.

C_s : concentration de saturation.

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

K : coefficient déterminé empiriquement (2)

On peut écrire l'équation (5) sous la forme suivante

$$\frac{Ce}{(Cs - Ce)X/m} = \frac{1}{KXo} + \frac{K - 1}{KXo} \left(\frac{Ce}{Cs}\right)$$

Si on pose :

$$Y = \frac{Ce}{(Cs - Ce)X/m} \text{ et } x = \frac{Ce}{Cs}$$

On aura :

$$Y = \frac{K-1}{KXo} \cdot x + \frac{1}{KXo}$$

I.6. La cinétique d'adsorption

Le temps que met une substance pour se fixer sur un adsorbant présente une importance certaine, mais son étude (la cinétique d'adsorption) ne repose pas sur les lois classiques.

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

I.6.1. Mécanismes d'adsorption

La figure I. 1 montre les étapes d'adsorption d'un soluté dissout dans une phase liquide par adsorbant solide.(CLAUD CARDOT, 1999)

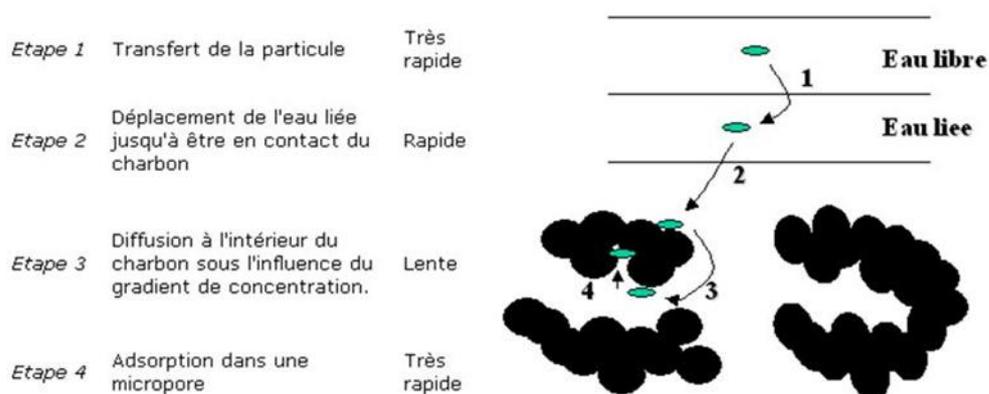


Figure I.1 Mécanismes d'adsorption

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I.6.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La littérature propose différents modèles pour modéliser la cinétique d'adsorption. On en cite principalement :

I.6.2.1. Modèle pseudo-premier-ordre

Le plus ancien des modèles cinétique, il a été proposé par Lagergren en 1898 et utilisé encore aujourd'hui considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. (C.Y. Yin, M. K. Aroua et W. Daud, 2007)

Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

K_1 : constante de la vitesse de la réaction de 1^{er} ordre d'adsorption en (ml/min)

Q_e : quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre en (mg/g)

Q_t : quantité d'adsorbant adsorbé à l'instant (t) en (mg/g)

t : temps de contact en (min)

Après intégration avec les conditions initiales ($Q_t=0, t=0$), l'équation devient :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t})$$

L'équation linéaire de cette dernière :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \dots\dots\dots 10$$

Le tracé de la droite $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$, permet de déterminer les paramètres K_1 et Q_e théorique (Senthilkumar S, 2006).

I.6.2.2. Modèle pseudo-deuxième-ordre

Développé par Y. S. Ho et McKay, pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. (Ho et al, 1998)

Le modèle est défini l'équation suivante :

$$dQ_t / dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2$$

Après intégration

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{K_2 Q_e t + 1}$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{K_2} * Q_e^2 + \frac{1}{Q_e} t$$

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Dont :

K_2 : est la constante de taux d'adsorption, exprimé en (mg/g.min)

Tracer la droite $(t/Q)=f(t)$ permet de déterminer les paramètres K_2 et Q_e , qui sont utilisés pour calculer la vitesse initial d'adsorption (mg/g.min) selon l'équation suivante : $h=K_2 \times Q_e^2$. (Senthilkumaar. S, 2006).

I.6.2.3. Modèle d'Elovich

Le modèle est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta t)$$

Avec :

α : le taux initial d'adsorption exprimé en (mg/g.min)

β : la constante de désorption exprimée en (g/mg). (Elle est relié à la surface externe et à l'énergie d'activité de la chimio sorption).t

Pour simplifier l'équation d'Elovich, il est toujours supposé que $\alpha\beta t \gg 1$.

L'équation linéaire de ce modèle est donc :

$$Q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$$

En traçant la courbe $Q_t=f(\ln t)$, on peut déduire la valeur de α et β .

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention, mais, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes. (Hamdaoui., 2007)

I.6.2.4. Modèle de diffusion

Ce modèle est la somme des pores de surface de diffusion. On peut le calculer par l'équation suivante :

$$-\log \left[1 - \left(\frac{Q_t}{Q_e} \right)^2 \right] = 4\pi^2 D / 2.3 d^2 * t$$

Avec :

D : le diamètre moyen des particules (mm)

D : la diffusivité (cm^2/s)

En traçant $[-\log (1-(Q_t/Q_e)^2)]$ en fonction du temps (t), D peut être déterminée à partir des données cinétiques d'adsorption. (Weber, 1963)

I.7. Choix de l'adsorption

La condition nécessaire pour obtenir une séparation entre le solvant et les solutés est de disposer d'un adsorbant vis-à-vis duquel l'adsorbabilité du solvant est inférieur à celle du

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

soluté. Le choix de l'adsorbant peut être difficile et parfois impossible (LARBI, D., AIT GHAZAL, A (1994)

Pour cette raison l'adsorbant doit avoir certaines propriétés telles que :

- présenter une surface spécifique assez importante,
- avoir une grande capacité d'adsorption,
- être disponible et bon marché,
- avoir une possibilité de régénération.

I.8. Principaux adsorbants

On distingue cinq types d'adsorbant physique : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées.

I.8.1. Les charbons actifs :

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et la condition de traitement. (Anonyme 1)

I.8.2. Les zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n > 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différentes par la valeur de n et la structure cristallographique (Anonyme 1)

I.8.3. Les alumines activées :

Les alumines activées sont des produits de composition approximative $Al_2O_3 \cdot 0,5 H_2O$, possédant une structure poreuse résultat du départ de molécules d'eau, la surface des pores est couverte de groupement Al OH, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles (Anonyme 1)

I.8.4. Les gels de silice :

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenue par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si OH conduisent à des liaisons hydrogène. (Anonyme 1)

I.8.5. Les argiles activées :

Les argiles activées sont des alumino de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. (Anonyme 1).

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Tableau I.2: caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007)

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{mg}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4	0.4 à 0.8
Zéolithe	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activés	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

Chapitre II

Les déchets agricoles

II. Généralités

L'industrie agricole et agroalimentaire génère annuellement près de 43 millions de tonnes de déchets organiques (hors boues d'épuration) dont 65 % sont valorisés en alimentation animale (Ademe, 1996).

Les déchets d'origine agricole, résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. En ce qui a trait à l'adsorption des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des déchets agricoles comme supports d'adsorption (forme naturelle / charbon actif). Les produits agricoles sont disponibles en grandes quantités dans le monde, en conséquence des quantités énormes de ces produits sont rejetées (Rangabhashiyam, 2013).

II.1 Définition d'un déchet

Un déchet est tout résidu résultant d'un processus d'extraction, exploitation, transformation, production, consommation, utilisation, contrôle ou filtration et d'une manière générale, tout objet et matière abandonnée ou que le détenteur doit éliminer pour ne pas porter atteinte à la santé, à la salubrité publique et à l'environnement.

II.2 Types de déchets :

Les déchets peuvent être classés en quatre classes principales selon leurs natures, leurs dangers et leurs lieux de production :

- Les déchets ménagers et assimilés : tout déchet provenant des activités économiques, commerciales ou artisanales et qui par leur nature, leur composition et leurs caractéristiques, sont similaires aux déchets ménagers.
- Les déchets organiques : sont des déchets provenant de matières d'origine animale ou végétale. Les déchets organiques sont des déchets alimentaires, déchets verts, déchets agricoles, déchets issus des industries agroalimentaires ou de la restauration, et composent une grande partie des déchets ménagers.
- Les déchets industriels : tout déchet résultant d'une activité industrielle agroindustrielle, artisanale ou d'une activité similaire.
- Déchets agricoles : tout déchet organique généré directement par des activités agricoles ou par des activités d'élevage ou de jardinage.
- Déchets biodégradables : tout déchet pouvant subir une décomposition biologique naturelle, anaérobie ou aérobie, comme les déchets alimentaires, les déchets de jardins, de papiers et de cartons ainsi que les cadavres d'animaux. (Elhafiane. S. 2012).

Chapitre II : Les déchets agricoles

II.3 Les déchets agricoles

Les déchets agricoles sont les déchets générés par l'agriculture, la sylviculture et la pêche. Les principaux types de déchets agricoles sont les biodéchets, les cadavres d'animaux, les films plastiques agricoles usagés, les emballages vides de produits phytosanitaires et les produits phytosanitaires non utilisés. Le flux annuel de 375 millions de tonnes de déchets par an fait de l'agriculture le premier secteur économique producteur de déchets. (Anonyme 2).

II.4 Valorisation des déchets agricoles

Les déchets forestiers et agricoles constituent un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs [S.Chow] ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle.

L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. On générale, les résidus agricoles et agroalimentaire sont utilisés pour l'alimentation animale voire humaine, comme amendement organique comme source d'énergie ; comme matériaux de constitution, etc.

Cependant, il faut souligner qu'une grande partie de ces déchets n'est pas valorisée et souvent est abandonnée ou incinérée à l'air libre. Il semble donc intéressant de trouver de nouvelles voies pour promouvoir ces matériaux (Mirghaffari, 1998).

II.5 Aspect environnemental des déchets agricoles

La course à la productivité entraîne la pollution de l'environnement par les nitrates, les pesticides, etc. en effet, les déchets agricoles sont riches en matières organiques et leur rejet peut favoriser l'eutrophisation des cours d'eaux. Ainsi, les taux en nitrates et en phosphore sont déterminants dans l'eau de consommation. Les déchets agricoles, notamment les déchets d'élevage, contiennent des quantités importantes d'azote et de phosphore, qui peuvent contaminer les nappes phréatiques par l'eau de drainage. De plus, ils peuvent aussi dégrader la qualité de l'eau en augmentant sa teneur en DCO et DBO. Le sol peut aussi être contaminé par la présence de certains métaux lourds dans les déchets agricoles suite à l'emploi de composés organométalliques comme les pesticides, les insecticides, etc. Enfin ; les odeurs nauséabondes constituent un problème pour les habitants proches de ces sources de déchets (Tunney).

II.6 Composition chimique des déchets agricoles

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines, etc. les composés minéraux (Ca, K, Mg, Si, certains métaux lourds) représentant une faible proportion dans les déchets agricoles. Leur présence est néanmoins nécessaire pour le développement des plantes. Les substances inorganiques constituent les cendres

Chapitre II : Les déchets agricoles

d'incinération. Du fait de la diversité des déchets des espèces végétales, il n'est pas possible de donner une composition chimique type pour les déchets végétaux (Mirghaffari, 1998).

II.7 Vicia faba

II.7.1 Généralité

Les légumineuses alimentaires sont considérées depuis longtemps comme les plantes à graines les plus cultivées par l'homme. Elles jouent un rôle important dans le développement de l'économie nationale des pays du Maghreb. La fève (*Vicia faba* L) est parmi les légumineuses alimentaires les plus cultivées pour l'alimentation humaine et joue aussi un rôle important dans la fertilisation des sols. (Ouslim.S .2016)

II.7.3 Production mondiale des fèves

La fève représente une production mondiale de 3515748 tonnes. La Chine est le plus grand pays producteur avec 1650000 T pour la campagne 2009/2010, puis vient l'Éthiopie en deuxième position avec une production de 610845T. La France est classée en troisième position (FAO,2010) (Tableau 1).

Tableau II.1 : La production mondiale de fève, campagne 2009/2010.

Position	Pays	Production (T)
1	Chine	1650000
2	Éthiopie	610845
3	France	438338
4	Égypte	297620
5	Maroc	153040
6	Australie	192000
7	Soudan	112500
8	Royaume-Uni	100000
9	Italie	97408
10	Tunisie	70210
11	Pérou	69634
12	République arabe syrienne	37782

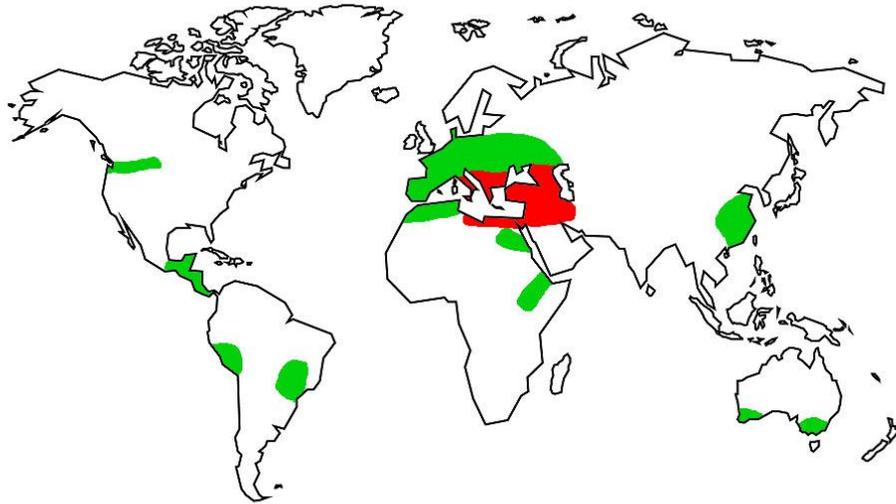


Figure II.1 : production mondiale des fèves (*Vicia faba* L)

II.8 Production nationale de la fève

La nouvelle politique du ministre de l'agriculture et de développement Rural vise à un développement économique du pays et se fixe comme objectif, la sécurité alimentaire. Dans le cadre de cette politique, dix programmes spécifiques et prioritaires ont été établis ; ils concernent la production végétale et le développement des légumes secs.

Les superficies sont accrues de 23180 ha en 2008/2009 et ont atteint les 2483465 ha en 2010/2011.



Figure II .2 : photos des fèves *Vicia faba* L

II.9 Description de la plante

Vicia faba L, est une plante herbacée annuelle, a tige simple, non ramifiée, creuse et de section quadrangulaire, se dressant a plus d'un mètre de haut du sol (peron, 2006)

Les familles alternes de couleur vert glauque ou grisâtre composées de deux ou trois paires de folioles opposés de forme ovale, son système racinaire est développé descend profondément dans le sol (chaux et foury .1994).

La fève possède des fleurs qui sont généralement blanche avec des ailes noires, par deux à cinq petite grappes pédonculées (Guinoolhet et De Vilmorin 1987).

II.10 Description du fruit

Les fruits sont des gousses charnues qui peuvent avoir de 10 à 20 cm de long selon les variétés et contenir un nombre variable de graines (4 à 9). A l'état jeune, les gousses ont de couleur verte puis noircissant à maturité les gousses sont pourvues d'un bec et elles sont renflées au niveau des graines (Brink et Belay, 2006).

Chapitre III

Matériel et méthodes

III. Matériel et méthodes

III. 1 Introduction

Le présent travail a été réalisé au niveau des laboratoires pédagogiques du Département Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université de Boumerdès.

Il a pour but principal la valorisation des gousses des graines de fèves vertes (*Vicia faba* L.) comme biosorbant des polluants organiques des eaux usées tels que le vert bromocrésolé.

III. 2 Matériel végétale

Les gousses de graines de fèves vertes (figure 1) utilisées dans cette étude sont un déchet issu des fruits qui appartiennent à la famille des fabacées.



Figure 1: Parties constitutives des fèves *Vicia faba* L. (photo original).

Les fèves utilisées ont été achetées dans le marché de Boumerdès en mars 2018 (figure 2).

Une fois prélevées, les fèves sont conditionnées dans des sacs en plastique et stockés à froid au niveau du laboratoire.



Figure 2: Région de prélèvement des fèves utilisées dans cette étude.

III. Matériel et méthodes

III. 3 Préparation des échantillons

Pour les préparer aux différentes analyses, les échantillons ont subi un ensemble d'opération. Le diagramme montré par la figure 4 récapitule les principales étapes de préparation.

Dans un premier temps, les fèves vertes ont subi un triage pour en débarrasser les parties inappropriées (altérées), puis un nettoyage (essuyage au moyen du papier hygiénique) qui consiste à dépoussiérer les surfaces des graines. Les gousses sont séparées manuellement de leurs fruits et retenues pour subir un pré-séchage à l'air ambiant durant 5-7 jours suivi d'un séchage pendant 3 heures dans une étuve réglée à 100 °C. La matière séchée obtenue a ensuite subi un broyage mécanique (au moyen d'un broyeur à café), puis une série de tamisage manuel permettant d'obtenir différentes granulométries.

La taille dont le diamètre moyen est environ 1,6 mm a été retenue pour être utilisée dans la présente étude. Le diamètre de la taille retenue est déterminé à l'aide d'un granulomètre Lazer (Mastersizer).

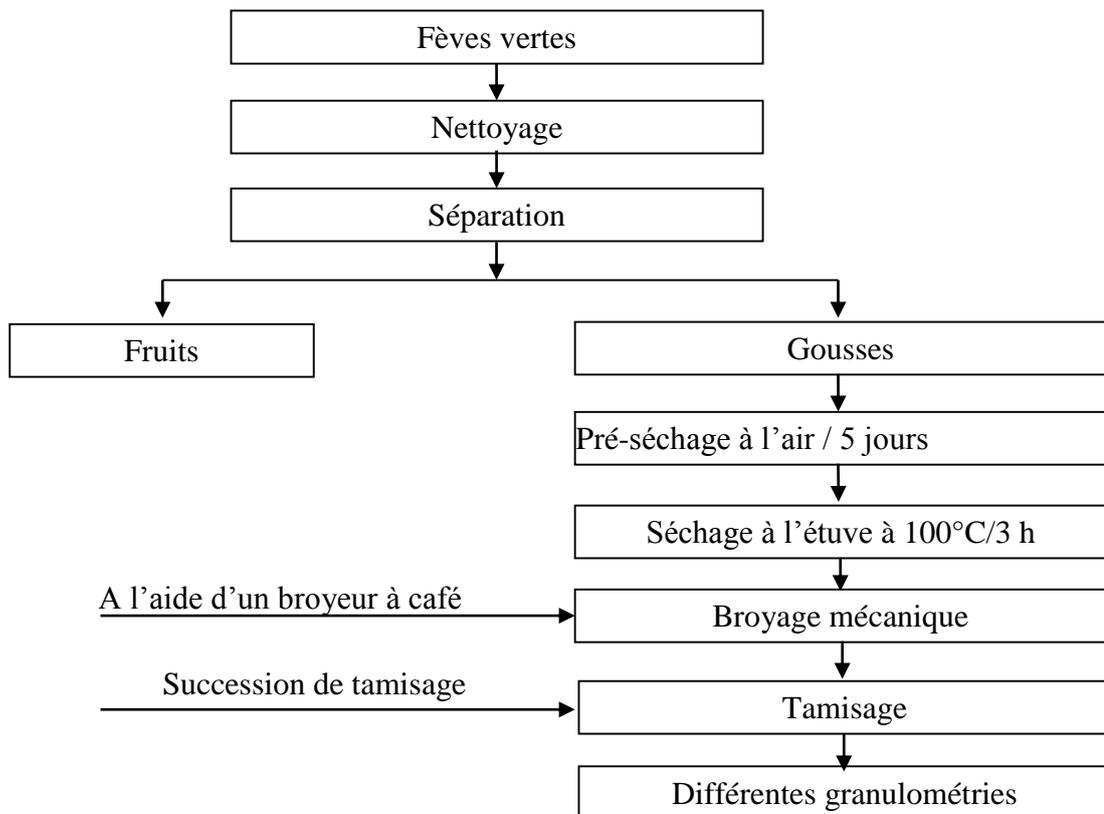


Figure 4 : Principales étapes de la préparation des gousses des fèves vertes à la biosorption.

III. Matériel et méthodes

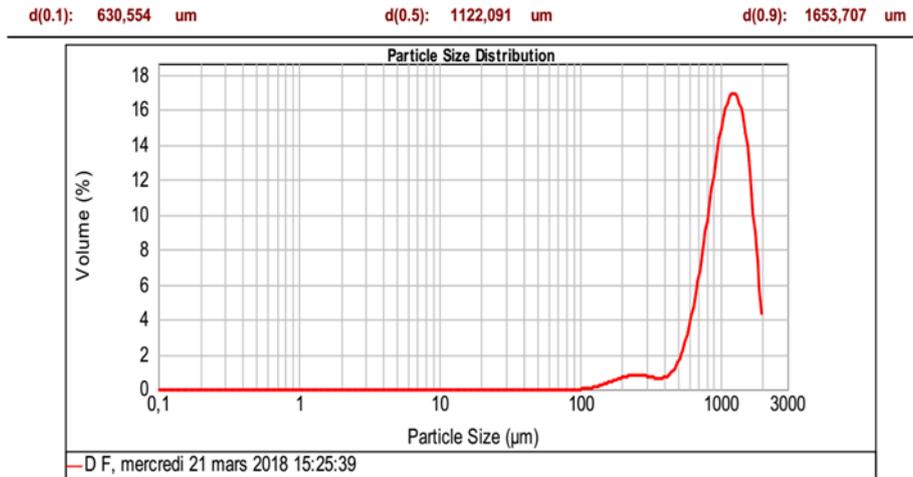


Figure 3 : Détermination du diamètre moyen des particules du biosorbant

III. 4 Méthodologie expérimentale

III. 4.1 Caractérisation physicochimique

Plusieurs paramètres sont déterminés. Il s'agit :

- de la teneur en eau
- du pH
- du taux de cendres et de matières organiques
- des densités réelles et apparentes
- de la porosité
- des groupements fonctionnels effectués par l'analyse par FT-IR
- la microporosité par BET

III.4.1.1 Détermination du taux d'humidité

❖ Principe

Le taux d'humidité ou la teneur en eau, est la perte en masse subite par l'échantillon après chauffage, exprimé en pourcentage de masse. Il est déterminé par le séchage des échantillons dans une étuve réglée à une température de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, jusqu'à l'élimination totale de l'eau.

❖ Mode opératoire

Dans des creusets en porcelaine, on introduit 1 g d'échantillon et les introduire ensuite dans une étuve (Mettler) réglée à $105^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ pendant 3 heures. Au bout de ce temps, l'échantillon

III. Matériel et méthodes

est refroidi dans un dessiccateur puis pesé à 0,0001 g à l'aide d'une balance analytique (Sartorius, CP224 S). L'opération est reprise plusieurs fois jusqu'au poids constant.

Expression des résultats :

La teneur en eau (g/100 g mh) est déterminée selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en eau (g/100g)} = 100 \left(\frac{m}{P_1 - P_0} - 1 \right)$$

P₀ : Poids du creuset (g).

P₁ : Poids de l'ensemble (creuset + échantillon) après étuvage en (g).

m : Masse de la prise d'essai en (g).

La teneur en matière sèche (ms, g/100g mh) est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en matière sèche (g/100g)} = 100 \frac{P_1 - P_0}{m}$$

mh : matière humide en g ; ms : matière sèche

III.4.1.2 Détermination du taux de cendres

Le taux de cendres est déterminé selon la méthode décrite par Afnor (1982).

❖ Principe

Les cendres sont la partie inorganique, amorphe, inerte présente dans l'échantillon. Sa détermination est basée sur l'élimination des matières organiques d'un échantillon par calcination à température défini durant un temps déterminé dans un four à moufle, jusqu'à l'obtention de cendres blanchâtres d'un poids constant.

❖ Mode opératoire

Placer la capsule dans l'étuve au moins une heure à la température de 90 C. placé ensuite la capsule dans le dessiccateur. Laisser refroidir la capsule à la température ambiante pendant 30mn. Et la peser à 0.1mg

-introduire rapidement environ 5gr (5ml) de l'échantillon dans la capsule, et peser immédiatement à 0.1mg après.

-faire évaporer à sec.

-après dessiccation complète. Calciner dans un four à une température comprise entre 530 et 600C jusqu'à obtention de cendres blanches.

-laisser refroidir la capsule à température ambiante dans un dessiccateur pendant 30mn, peser l'ensemble et noter le poids, ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

III. Matériel et méthodes

❖ Expression des résultats

Exprimé en pourcentage correspondant au rapport de la masse du résidu obtenu après calcination à la masse humide initiale de l'échantillon selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en cendres (g/100g)} = \frac{(M_1 - M_0)}{M_h} \times 100$$

m_0 : Masse du creuset (en g)

m_1 : Masse du creuset + la masse des cendres (en g)

m_h : Masse de la prise d'essai (en g).

La teneur en matières organiques (g/100 g ms) est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en matières organiques (g/100g)} = 100 - \text{teneur en cendres (g/100g)}$$

III.4.1.3 Détermination des densités réelle et apparentes

Les densités réelles et apparentes sont déterminées de la façon suivante :

Une quantité de masse connue (m) de PGC est placée soigneusement à l'aide d'un entonnoir dans une éprouvette graduée. Après avoir noté le volume apparent correspondant (V_a), on procède à un tassement suffisant de la matière, et on note le volume après tassement, c'est le volume réel (V_r)

La densité apparente est calculée selon l'expression suivante :

$$\text{Densité apparente (kg/m}^3\text{)} = m/V_a$$

Tandis que la densité réelle est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Densité réelle (kg/m}^3\text{)} = m/V_r$$

III.4.1.4 Détermination de la porosité

L'indice de porosité (P) est déduit à partir des deux formules précédentes:

$$P(\%) = [(\text{densité apparente} - \text{densité réelle}) \times 100] / \text{densité apparente}$$

III.4.1.5 Analyse par FT- IR

Le spectre IR est une technique importante utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels caractéristique de la surface de l'adsorbant. Ces groupements sont souvent responsables des liaisons Adsorbant-adsorbant.

III. Matériel et méthodes

L'analyse par FT-IR a été réalisée au centre de recherche physicochimique CRAPC de Bousmail (Tipaza) au moyen d'un appareil de spectroscopie infrarouge utilisant la technique de la pastille de bromure de potassium (KBr) sous haute pression.

III.4.1.6 Analyse par MEB

La morphologie des particules de la gousse de fèves a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

III.4.1.7 Analyse par BET

Les paramètres BET ont été déterminés par la méthode d'adsorption d'azote. La surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores sont donnés au moyen de logiciel de l'appareil (Quantachrome Nova Win2 apparatus).

III. 5 Etude de l'adsorption

III.5.1 Présentation des adsorbats

Le vert de bromocrésol est un indicateur coloré acido-basique. C'est un couple acide-base dont l'acide noté HInd et la base notée Ind⁻ possèdent deux couleurs différentes : la forme acide est jaune tandis que la forme basique est bleue

Le Vert Bromocrésol (VB) est l'adsorbats qui a fait l'objet de cette étude d'adsorption par les la biomasse des gosses de fèves. Il a été employé sans purification. Le VB est un colorant organique, sa formule chimique est C₂₁H₁₄Br₄O₅S Na (figure 5), avec un poids moléculaire correspondant à 698,01 g/mol, et est soluble dans l'eau. Le Vert Bromocrésol est un istable et il change sa teinte en fonction du pH : il est jaune à pH inférieur à 3,8 vert entre 3,8 et 5,4 et bleu à pH supérieur à 5,4.

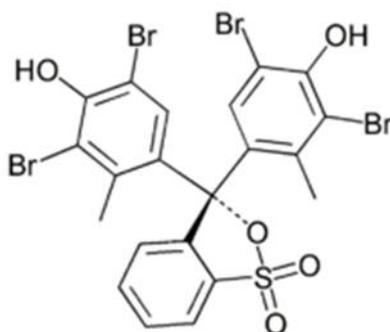


Figure 5 : Structure chimique du Vert Bromocrésol

III. Matériel et méthodes

III.6 Etude de l'adsorption *en batch*

Afin de déterminer, dans une solution aqueuse, la capacité, la cinétique et les différents paramètres de biosorption du VB par (*Vicia faba* L.), on a effectué des essais d'adsorption *en batch*.

L'étude de l'adsorption est composée en trois parties :

1^{ère} partie : Optimisation du taux de biosorption en utilisant la méthode du plan d'expériences factoriel complet. Cinq paramètres qui ont été tenus en compte : la concentration de la solution en adsorbat, la dose de l'adsorbant (quantité d'adsorbant, en g /volume de solution, en L), le pH de la solution, la température et le temps de contact.

2^{ème} partie : Détermination et modélisation de la cinétique d'adsorption qui a pour but d'accorder, à l'évolution de la quantité du colorant biosorbée en fonction du temps, un modèle mathématique permettant sa description en testant différents modèles théoriques.

3^{ème} partie : Détermination des isothermes d'adsorption.

III.6.1 Détermination des longueurs d'onde maximales

❖ Quantification des colorants

La concentration résiduelle (C_r) du VB dans la phase aqueuse après biosorption a été déterminée en se basant sur une courbe d'étalonnage préparée.

Un spectrophotomètre UV/Visible (PG INSTRUMENTS) est utilisé pour déterminer l'absorbance du colorant à la longueur d'onde correspondante.

❖ Préparation de la gamme d'étalonnage

À partir d'une solution mère de VB, une gamme de dilution dont la concentration varie de 0 à 100 mg/l.

III.6.2 Optimisation de la biosorption par le plan d'expérience factoriel complet (PEFC)

Le plan d'expériences choisi est un plan factoriel complet. Son choix est justifié par ses nombreux avantages si nombreux. On en cite principalement : sa facilité de construction ; les essais sont faciles à contrôler ; l'interprétation des résultats est à la portée de tout expérimentateur et ne demande pas de connaissances approfondies en statistiques ; la modélisation mathématique est immédiate; les risques d'erreurs sont minimisés.

III. Matériel et méthodes

III.6.2.1 Facteurs optimisés

On s'est intéressé à la modélisation et l'optimisation de la biosorption du VB par la biomasse des gousses de fèves ; les paramètres opératoires choisis sont maintenus constants tout au long de la durée de l'expérience. Leurs valeurs à chaque niveau sont regroupées dans le tableau 1

Tableau 1 : Paramètres opératoires

Variables réelles	Variables codées	Niveau		
		Bas (-1)	Central (0)	Haut (+1)
pH de la solution du colorant	X ₁	1	5,5	10
Température (T, °C)	X ₂	20	35	50
Temps (t, min)	X ₃	30	165	300
Concentration initiale en colorant (C ₀ , mg/L)	X ₄	10	55	100
Dose d'adsorbant (g/20mL)	X ₅	0.1	0.55	1

Le choix des facteurs opératoires est basé sur leur influence sur la capacité d'adsorption des substances chimique comme indiqué dans la littérature.

III.6.2.2 Matrice d'expériences

Les tableaux 2 et 3 montrent les matrices d'expérience correspondant au plan factoriel 2⁵ et aux interactions respectives.

Tableau 2 : Matrice d'expérience.

Essai	pH	T, °C	t, min	C ₀ , mg/L	D, g/20 mL	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	1	20	30	10	0,1	1	-1	-1	-1	-1	-1
2	10	20	30	10	0,1	1	1	-1	-1	-1	-1
3	1	60	30	10	0,1	1	-1	1	-1	-1	-1
4	10	60	30	10	0,1	1	1	1	-1	-1	-1
5	1	20	300	10	0,1	1	-1	-1	1	-1	-1

III. Matériel et méthodes

6	10	20	300	10	0,1	1	1	-1	1	-1	-1
7	1	60	300	10	0,1	1	-1	1	1	-1	-1
8	10	60	300	10	0,1	1	1	1	1	-1	-1
9	1	20	30	100	0,1	1	-1	-1	-1	1	-1
10	10	20	30	100	0,1	1	1	-1	-1	1	-1
11	1	60	30	100	0,1	1	-1	1	-1	1	-1
12	10	60	30	100	0,1	1	1	1	-1	1	-1
13	1	20	300	100	0,1	1	-1	-1	1	1	-1
14	10	20	300	100	0,1	1	1	-1	1	1	-1
15	1	60	300	100	0,1	1	-1	1	1	1	-1
16	10	60	300	100	0,1	1	1	1	1	1	-1
17	1	20	30	10	1	1	-1	-1	-1	-1	1
18	10	20	30	10	1	1	1	-1	-1	-1	1
19	1	60	30	10	1	1	-1	1	-1	-1	1
20	10	60	30	10	1	1	1	1	-1	-1	1
21	1	20	300	10	1	1	-1	-1	1	-1	1
22	10	20	300	10	1	1	1	-1	1	-1	1
23	1	60	300	10	1	1	-1	1	1	-1	1
24	10	60	300	10	1	1	1	1	1	-1	1
25	1	20	30	100	1	1	-1	-1	-1	1	1
26	10	20	30	100	1	1	1	-1	-1	1	1
27	1	60	30	100	1	1	-1	1	-1	1	1
28	10	60	30	100	1	1	1	1	-1	1	1
29	1	20	300	100	1	1	-1	-1	1	1	1
30	10	20	300	100	1	1	1	-1	1	1	1
31	1	60	300	100	1	1	-1	1	1	1	1
32	10	60	300	100	1	1	1	1	1	1	1

III. Matériel et méthodes

(^A) pH : potentiel hydrogène ; T : température ; t : temps ; C₀ : concentration initiale en colorant ; D : dose du biosorbant ; Rendement de la biosorption ; x₀ : variable fictive égale à 1.

Tableau 3 : Matrice des interactions entre les différents facteurs.

Unité réelles	Unité codées	coefficient
Constante	X ₀	a ₀
pH	X ₁	a ₁
T	X ₂	a ₂
t	X ₃	a ₃
C ₀	X ₄	a ₄
D	X ₅	a ₅
pH*T	X ₁ *X ₂	a ₁₂
pH*t	X ₁ *X ₃	a ₁₃
pH*C ₀	X ₁ *X ₄	a ₁₄
pH*D	X ₁ *X ₅	a ₁₅
T*t	X ₂ *X ₃	a ₂₃
T*C ₀	X ₂ *X ₄	a ₂₄
T*D	X ₂ *X ₅	a ₂₅
t*C ₀	X ₃ *X ₄	a ₃₄
t*D	X ₃ *X ₅	a ₃₅
C _i *D	X ₄ *X ₅	a ₄₅
pH*T*t	X ₁ *X ₂ *X ₃	a ₁₂₃
pH*T*C ₀	X ₁ *X ₂ *X ₄	a ₁₂₄
pH*T*D	X ₁ *X ₂ *X ₅	a ₁₂₅
pH*t*C ₀	X ₁ *X ₃ *X ₄	a ₁₃₄
pH*t*D	X ₁ *X ₃ *X ₅	a ₁₃₅
pH*C ₀ *D	X ₁ *X ₄ *X ₅	a ₁₄₅
T*t*C ₀	X ₂ *X ₃ *X ₄	a ₂₃₄
T*t*D	X ₂ *X ₃ *X ₅	a ₂₃₅
T*C ₀ *D	X ₂ *X ₄ *X ₅	a ₂₄₅
t*C ₀ *D	X ₃ *X ₄ *X ₅	a ₃₄₅
pH*T*t*C ₀	X ₁ *X ₂ *X ₃ *X ₄	a ₁₂₃₄
pH*T*t*D	X ₁ *X ₂ *X ₃ *X ₅	a ₁₂₃₅
pH*T*C ₀ *D	X ₁ *X ₂ *X ₄ *X ₅	a ₁₂₄₅
pH*t*C ₀ *D	X ₁ *X ₃ *X ₄ *X ₅	a ₁₃₄₅
T*t*C ₀ *D	X ₂ *X ₃ *X ₄ *X ₅	a ₂₃₄₅
pH*T*t*C ₀ *D	X ₁ *X ₂ *X ₃ *X ₄ *X ₅	a ₁₂₃₄₅

(^C) pH : potentiel hydrogène ; T : température ; t : temps ; C₀ : concentration initiale en colorant ; D : dose du biosorbant ; Rendement de la biosorption ; x₀ : variable fictive égale à 1. * : signifie multiplication ou interaction entre les facteurs.

Le rendement (R, %) d'élimination du colorant (biosorption) par la biomasse des gousses constitue la réponse qui doit compléter la matrice du plan d'expériences. Le rendement (R, %) est calculé selon la formule suivante :

$$R(\%) = [(C_0 - C_t) 100] / C_0$$

III. Matériel et méthodes

C_0 et C_t sont la concentration (mg/L) en colorant initiale et à t quelconque respectivement.

La procédure de l'optimisation consiste à élaborer un modèle mathématique de premier degré et à évaluer sa validité par les tests de Fisher.

Analyses statistiques de la procédure d'optimisation

Excel 2010 et MINITAB-15 sont les logiciels qui ont été utilisés pour les analyses statistiques et pour interpréter les résultats de la modélisation et l'optimisation par le plan d'expériences.

III.6.3 Détermination de la cinétique

Les essais de la cinétique de biosorption sont réalisés à 20, 30, 40 et 50°C. La biosorption, *in batch*, est suivie en fonction du temps (t) en mettant 1 g de la biomasse dans 20 ml de la solution aqueuse du colorant dont la concentration (C_0) est 100 mg/L. Le mélange (biosorbant-biosorbant) est maintenu sous agitation continue (au moyen d'une plaque agitatrice de marque dans des intervalles de temps variant de 5mn à 5 h. La concentration de la phase aqueuse (C_t , mg/L) est calculée en se référant à une courbe d'étalonnage préparée préalablement comme décrit ci-dessus. La quantité (q_t) du colorant biosorbée par la biomasse des gousses de fèves est déterminée selon la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

C_0 et C_t : concentration en colorant initial et à t quelconque respectivement (mg/l)

V : volume de la solution de colorant (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

III.6.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de modéliser les données expérimentale de la cinétique d'adsorption on a opté pour trois modèles : pseudo1^{er} ordre (Lagergren, 1898), pseudo 2^{ème}-ordre (Ho et Mckay, 1999) le modèle d'Elovich (hamlaoui, 2007). Le choix de ces modèles est motivé par leur simplicité et du fait qu'ils sont largement utilisés dans la littérature.

III.6.4.1. Modèle pseudo-premier-ordre

Ce modèle est donné par l'expression de Lagergren suivante :

$$dQ_t / d t = K_1 (Q_e - Q_t)$$

III. Matériel et méthodes

K_1 : Constante de la vitesse de la réaction de 1^{er} ordre d'adsorption (en ml/min)

Q_e : Quantité du BM adsorbée à l'équilibre (en mg de BM/ g d'adsorbat).

Q_t : Quantité (mg/g) du BM adsorbé à l'instant t.

t : Temps de contacte (en min).

Après intégration avec les conditions initiales ($Q_t = 0, t = 0$), l'équation devient :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t})$$

L'équation linéaire de cette dernière est :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

Le tracer de la droite $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$, permet de déterminer les paramètres K_1 et Q_e théorique.

III.6.4.2 Modèle pseudo deuxième ordre

Le modèle est défini par l'équation de Ho et McKay (1998) :

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2$$

Après intégration :

$$Q_t = \left(\frac{K_2 \times Q_e^2 \times t}{K_2 \times Q_e \times t + 1} \right)$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{K_2} \times Q_e^2 + \frac{1}{Q_e} \times t$$

Dont :

K_2 : Est la constante de taux d'adsorption, exprimé en (mg/g.min).

Tracer la droite $(t/Q)t = f(t)$ permet de déterminer les paramètres k_2 et Q_e , qui sont utilisés pour calculer la vitesse initial d'adsorption (mg/g.min) selon l'équation suivante : $h = k_2 q_e^2$.

III.6.4.3 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est donné par l'expression suivante :

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t)$$

Avec :

III. Matériel et méthodes

α : le taux initial d'adsorption exprimé en mg/g.min.

β : La constante de désorption exprimée en g/mg. (Elle est relié à la surface externe et à l'énergie d'activité de la chimio sorption).t

Pour simplifier l'équation d'Elovich, il est toujours supposé que $\alpha\beta t \gg 1$.

L'équation linéaire de ce modèle est donc :

$$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$$

En traçant la courbe $q_t = f(\ln t)$, on peut déduire la valeur de α et β .

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention, mais, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes.

III.6.5 Détermination des isothermes d'adsorption

La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption, est les isothermes d'adsorption qui sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Elles sont obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant respectivement.

Pour cela, des essais ont été réalisés de façon identique à celle des essais de la cinétique, en agitant 1 g de gousses de fèves dans des solutions de VB de concentrations différentes (10, 50 et 100 mg/l) pendant 300 min à 4 températures : 20, 30, 40 et 50°C.

La concentration en colorant restant dans la phase aqueuse est calculée en se basant sur la même courbe d'étalonnage utilisée précédemment et la quantité du VB fixée à l'équilibre (q_e , mg/g) est déterminée selon la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

C_0 et C_e : concentration en colorant initial et à l'équilibre, respectivement (mg/l)

V : volume de la solution de colorant (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

III.6.5.1 Modélisation d'isotherme d'adsorption

La description de l'isotherme de cette biosorption a été réalisée en appliquant les 3 modèles mathématiques suivants : model de Langmuir, Freundlich et celui de Temkin.

III. Matériel et méthodes

III.6.5.1.1 Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir, permet de rendre compte d'isotherme de type L d'adsorption. Ce modèle est très utilisé pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface d'un adsorbant en monocouche. Il suppose que l'espèce adsorbée est fixé sur un seul site bien défini ; un site ne fixe qu'une seule espèce adsorbée ; l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbés sur des sites voisines

Il est décrit par l'équation de Langmuir (1916) suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$$

Avec :

Q_e : Quantité de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

Q_m : Quantité maximale de colorant adsorbé (mg/g) ;

C_e : Concentration de colorant à l'équilibre (g/L) ;

K_L : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/g).

La linéarité de l'équation est :

$$C_e/Q_e = (1/Q_m).C_e + 1/(K_L.Q_m)$$

Tracer de la courbe $C_e/q_e=f(C_e)$, donne une droite dans la pente correspond à $1/Q_m$ et l'ordonnée à l'origine $1/(K_L.Q_m)$.

III.6.5.1.2 Modèle de Freundlich

Le modèle suppose que la surface de l'adsorption est hétérogène, et la distribution des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption est exponentielle. Ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption, et ne tient pas en compte de l'interaction adsorbat-adsorbat, ce qui exprime l'adsorption en multicouche. Le modèle est donné par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

La forme logarithmique de l'équation est :

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

III. Matériel et méthodes

Kf : Paramètre relatif à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), qui représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse à l'équilibre ; $1/n$: Paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption (sans unité). Où une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface.

Si $1/n = 1$, la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration et si $1/n < 1$ (le plus courant), l'isotherme correspond à un type-L (isotherme de Langmuir), tandis que si $1/n > 1$, cela révèle de fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

III.6.5.1.3 Modèle de Temkin

Il suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich) mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement.

L'équation de ce modèle est donnée par :

$$q_e = (RT/bt) \ln A_t + (RT/bt) \ln C_e$$

On pose que $B = RT/bt$, l'équation non linéaire devient :

$$q_e = B \ln A_t + B \ln C_e$$

Avec :

A_t : Constante de l'équilibre d'isotherme exprimé en (L/g) ;

b_t : Constante d'isotherme de Temkin ;

R : Constante de gaz parfait ($= 8.314 \text{ J/mol/K}$) ;

T : Température en kelvin ($= 273 + C^\circ$) ;

B : Constante relative à l'adsorption (J/mol) ;

Ces paramètres (A_t , B et b_t) sont déterminés à partir de la droite $q_e = f(\ln C_e)$.

III.6.6 Vérification de l'adéquation des modèles :

L'adéquation des modèles aux résultats expérimentaux de la cinétique ou de l'isotherme d'adsorption est vérifiée dans un premier temps par le biais du coefficient de détermination (R^2) relatif à l'équation linéaire du modèle, puis par l'erreur de la racine des moyennes carrées (RMSE). Le modèle ayant (R^2) le plus élevé et les plus faibles erreurs étant le plus adéquat. Le coefficient R^2 est donné directement par Excel 2010, alors que RMSE est calculée selon la formule suivante :

III. Matériel et méthodes

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{n-p}^n (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2}$$

Où :

q_{exp} : quantité biosorbée (mg/g) obtenue expérimentalement ;

q_{cal} : quantité biosorbée (mg/g) trouvé en utilisant le modèle.

III.6.7 Analyses statistiques des données

Les analyses statistiques descriptives ont été effectuées en utilisant le Microsoft Excel 2010. La signification de la différence entre les moyennes a été évaluée par analyse de la variance (ANOVA) selon le test de Tukey (HSD) à un niveau de probabilité de $p < 0,05$ au moyen du logiciel MINITAB -15. Les résultats sont présentés comme étant la moyenne de trois essais.

Chapitre VI

Résultats et discussion

IV. Résultats et discussion

IV.1 Caractérisation physicochimique de l'adsorbant

Le tableau 1 regroupe quelques propriétés physicochimiques des PGC brute.

Tableau 1: quelques propriétés physicochimiques des PGC brute.

Paramètre	Moyenne	Ecart-type
Densité apparente (kg/m ³)	0,5999	0,0374
Densité réelle (kg/m ³)	0,6797	0,0479
Porosité (%)	13,3022	8,5754
Surface spécifique BET (m ² /g)	2,34	-
Diamètre moyen des pores (°A)	24,65	-
volume de pore (cm ³ /g)	1,691×10 ⁻⁴	-
Taux de cendres (g/100g, ms)	1.5	0.6027
Taux de matières organiques (g/100g, ms)	98,5	0.6027
Taux d'humidité (%)	4.66	1.1547

IV.1.1 Densités et porosité des PGC

La densité et la porosité sont des propriétés physiques qui peuvent trouver leur importance dans le conditionnement, le stockage et l'aération (séchage) des produits. La densité apparente et la porosité peuvent être affectées par la taille et la forme des particules d'une masse quand elle est réduite en particules de petite taille.

Les particules des gousses de fèves vertes (1,6 mm) analysés dans notre étude ont une densité apparente et densité réelle voisinant respectivement 0,6 kg/m³ et 0,4 kg/m³, ce qui donne par conséquent un taux de porosité de 13,30 %. Ceci signifie que 13,30 % de la masse apparente des particules est sous forme de vide enter-particules.

IV.1.2 Analyse par BET

La surface spécifique de notre adsorbant a été déterminée par la méthode BET multipoint. Cette dernière a donné une valeur de 2,34 m²/g pour la surface spécifique, 24,65 A° pour le

IV. Résultats et discussion

diamètre moyen des pores et $1,691 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le volume des pores. Ces valeurs semblent supérieures à celles rapportées par Ahmady et al. (2008), Plaza et Al. (2013) et Seyda et al. (2014) et qui correspondent, respectivement à la caractérisation des adsorbants préparés à base de l'*Undaria Pinnatifida*, pour les premiers auteurs et de la coquille d'arachide pour les derniers.

IV.1.3 Analyse par MEB

La figure 1 relève que les gosses de fèves est une matière naturellement poreuse. Ceci fait que cette matière a une certaine aptitude de biosorption. La porosité, faut-il le noter, permet d'augmenter la surface spécifique de l'adsorbant et en conséquences le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer les molécules tels que le VB, ce qui permet d'accroître la capacité d'adsorption.

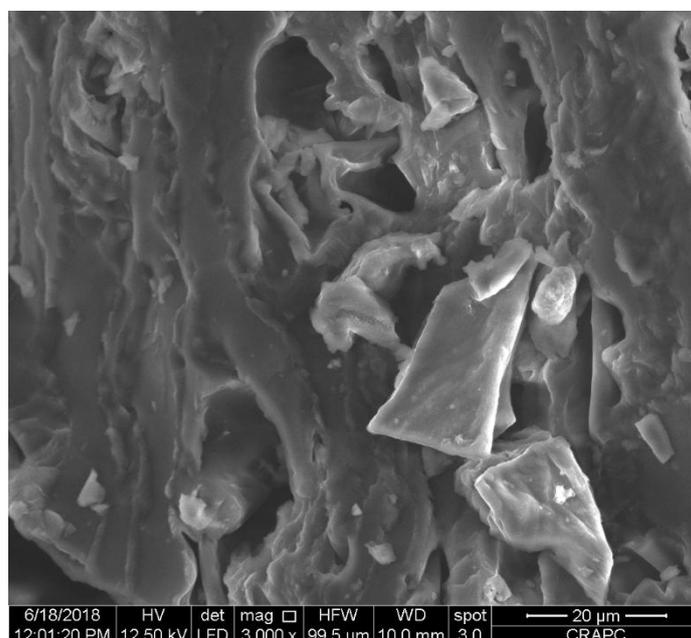


Figure 1 : Micrographie de la structure de notre biosorbant (Grossissement 3000X).

IV.2 Etude l'adsorption

IV.2.1 Etude spectrale des adsorbats

L'étude spectrale consiste en la détermination de la longueur d'ondes d'absorbance maximale caractéristique au colorant ainsi en la préparation des courbes d'étalonnage employés dans l'évaluation de la capacité d'adsorption. Les courbes des figures 1 montrent la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'ondes de la lumière (visible) à pH 1 et à pH 10 de la solution aqueuse du colorant. Le tableau 2 récapitule les résultats de l'étude spectrale.

IV. Résultats et discussion

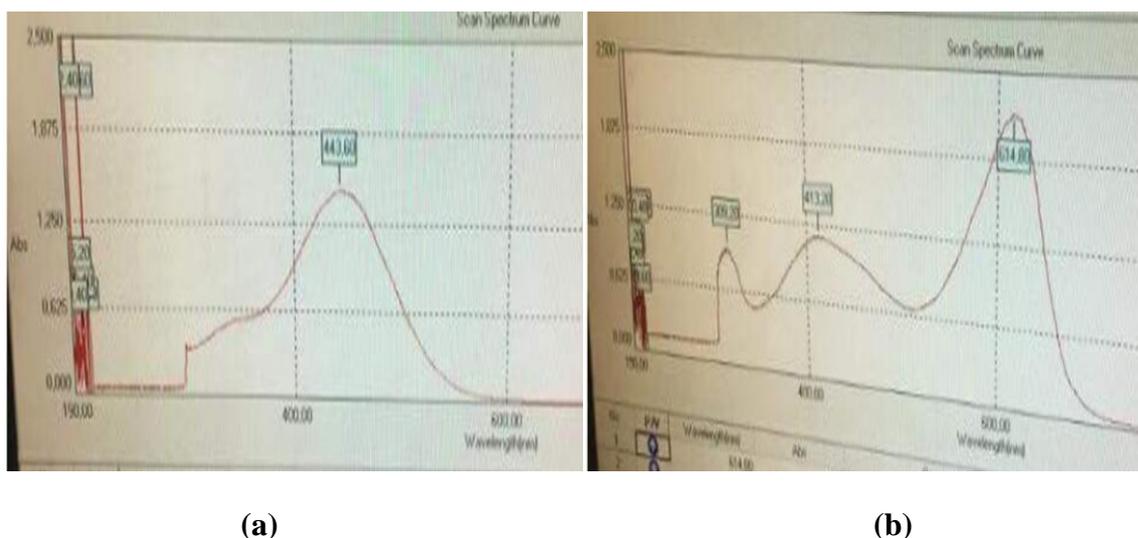


Figure 1 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'ondes à pH 1 (a) et à pH 10 (b) de la solution aqueuse du colorant.

Tableau 2 : Résultats de l'étude spectrale du VB.

	Concentration (mg/L)	Absorbance max	λ_{\max} (nm)
pH 1	100	1,494	443
pH 10	100	2,22	615

Comme le montre le tableau 2, et la figure 1, l'absorbance de la lumière par les colorants est maximale à des longueurs d'ondes de, 443 nm, et 615 nm qui correspondent, respectivement au pH 1 et au pH 10.

Tableau 3 : Equations des courbes d'étalonnage des différents adsorbats utilisées^(*)

	Equation ^(*)	R ²
pH 1	DO = 0,1186C-0,0078	0,9997
pH 10	DO = 0,0284C+0,0258	0,9948

^(*) A : absorbance à λ_{\max} ; C : concentration en adsorbat ; R² : coefficient de corrélation.

IV.2.2. Optimisation et modélisation de la biosorption par le plan factoriel complet

IV. Résultats et discussion

Matrice d'expérience

Le tableau 4 montre la matrice des variables réelles et celles codées relatives au plan factoriel complet (2^5) mis en jeu et qui présente également les résultats correspondant au rendement (%) de biosorption du colorant (VB) par les gousses des fèves vertes.

Tableau 4 : Matrice des variables réelles^(A) et variables codées.

Essai	pH	T, °C	t, min	C ₀ , mg/L	D, g/20 mL	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	R, %
1	1	20	30	10	0,1	1	-1	-1	-1	-1	-1	49,831
2	10	20	30	10	0,1	1	1	-1	-1	-1	-1	42,239
3	1	60	30	10	0,1	1	-1	1	-1	-1	-1	59,629
4	10	60	30	10	0,1	1	1	1	-1	-1	-1	48,591
5	1	20	300	10	0,1	1	-1	-1	1	-1	-1	65,025
6	10	20	300	10	0,1	1	1	-1	1	-1	-1	61,056
7	1	60	300	10	0,1	1	-1	1	1	-1	-1	61,247
8	10	60	300	10	0,1	1	1	1	1	-1	-1	68,0211
9	1	20	30	100	0,1	1	-1	-1	-1	1	-1	69,091
10	10	20	30	100	0,1	1	1	-1	-1	1	-1	50,169
11	1	60	30	100	0,1	1	-1	1	-1	1	-1	64,807
12	10	60	30	100	0,1	1	1	1	-1	1	-1	67,387
13	1	20	300	100	0,1	1	-1	-1	1	1	-1	63,897
14	10	20	300	100	0,1	1	1	-1	1	1	-1	68,936
15	1	60	300	100	0,1	1	-1	1	1	1	-1	69,183
16	10	60	300	100	0,1	1	1	1	1	1	-1	67,739
17	1	20	30	10	1	1	-1	-1	-1	-1	1	62,580
18	10	20	30	10	1	1	1	-1	-1	-1	1	57,394
19	1	60	30	10	1	1	-1	1	-1	-1	1	46,239

IV. Résultats et discussion

20	10	60	30	10	1	1	1	1	-1	-1	1	55,070
21	1	20	300	10	1	1	-1	-1	1	-1	1	41,1267606
22	10	20	300	10	1	1	1	-1	1	-1	1	69,527
23	1	60	300	10	1	1	-1	1	1	-1	1	71,854
24	10	60	300	10	1	1	1	1	1	-1	1	52,253
25	1	20	30	100	1	1	-1	-1	-1	1	1	57,505
26	10	20	30	100	1	1	1	-1	-1	1	1	54,007
27	1	60	30	100	1	1	-1	1	-1	1	1	57,657
28	10	60	30	100	1	1	1	1	-1	1	1	60,028
29	1	20	300	100	1	1	-1	-1	1	1	1	67,244
30	10	20	300	100	1	1	1	-1	1	1	1	86,084
31	1	60	300	100	1	1	-1	1	1	1	1	77,252
32	10	60	300	100	1	1	1	1	1	1	1	56,225

(^A) pH : potentiel hydrogène ; T : température ; t : temps ; C₀ : concentration initiale en colorant ; D : dose du biosorbant ; Rendement de la biosorption ; x₀ : variable fictive = 1.

Neuf essais ont été effectués au centre du domaine de l'étude de la biosorption. Les résultats obtenus sont regroupés au tableau 5.

Tableau 5 : Matrice des essais au centre du domaine (^B)

Essai	pH	T, °C	T, min	C ₀ , mg/L	D, g/20 mL	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	R, %
1	5,5	35	165	55	0,55	1	0	0	0	0	0	64,371
2	5,5	35	165	55	0,55	1	0	0	0	0	0	68,681
3	5,5	35	165	55	0,55	1	0	0	0	0	0	57,222
4	5,5	35	165	55	0,55	1	0	0	0	0	0	41,266
5	5,5	35	165	55	0,55	1	0	0	0	0	0	57,211
6	5,5	35	165	55	0,55	1	0	0	0	0	0	77,331
7	5,5	35	165	55	0,55	1	0	0	0	0	0	57,257
8	5,5	35	165	55	0,55	1	0	0	0	0	0	56,425
9	5,5	35	165	55	0,55	1	0	0	0	0	0	54,117

(^B) pH : potentiel hydrogène ; T : température ; t : temps ; C₀ : concentration initiale en colorant ; D : dose du biosorbant ; Rendement de la biosorption ; x₀ : variable fictive = 1.

IV. Résultats et discussion

D'après le tableau 5, le rendement moyen au centre du domaine de l'étude de la biosorption est 59,320%.

IV.2.3 Modélisation de la biosorption par le plan factoriel complet

Le modèle mathématique postulé par le plan 2^5 peut être écrit sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + a_1.X_1 + a_2.X_2 + a_3.X_3 + a_4.X_4 + a_5.X_5 + a_{12}.X_1.X_2 + a_{13}.X_1.X_3 + a_{14}.X_1.X_4 + a_{15}.X_1.X_5 + a_{23}.X_2.X_3 + a_{24}.X_2.X_4 + a_{25}.X_2.X_5 + a_{34}.X_3.X_4 + a_{35}.X_3.X_5 + a_{45}.X_4.X_5 + a_{123}.X_1.X_2.X_3 + a_{124}.X_1.X_2.X_4 + a_{125}.X_1.X_2.X_5 + a_{134}.X_1.X_3.X_4 + a_{135}.X_1.X_3.X_5 + a_{145}.X_1.X_4.X_5 + a_{234}.X_2.X_3.X_4 + a_{235}.X_2.X_3.X_5 + a_{245}.X_2.X_4.X_5 + a_{345}.X_3.X_4.X_5 + a_{1234}.X_1.X_2.X_3.X_4 + a_{1235}.X_1.X_2.X_3.X_5 + a_{1245}.X_1.X_2.X_4.X_5 + a_{1345}.X_1.X_3.X_4.X_5 + a_{2345}.X_2.X_3.X_4.X_5 + a_{12345}.X_1.X_2.X_3.X_4.X_5$$

Y : réponse (Rendement dans notre cas)

a_0 : valeur moyenne de la réponse

a_1, \dots, a_5 : effets linéaires

a_{12}, \dots, a_{12345} : effets d'interactions double, triple....

IV.2.3.1 Coefficients du modèle

Les différents coefficients du modèle sont calculés par le logiciel et regroupés dans le tableau 6.

Tableau 3 : Matrice des interactions entre les différents facteurs.

Unité réelles	Unité codées	Coefficients	
Constante	X_0	a_0	60,9034
pH	X_1	a_1	-0,607613
T	X_2	a_2	0,546036
t	X_3	a_3	4,51401
C_0	X_4	a_4	3,92278
D	X_5	a_5	-0,150019
pH*T	$X_1 * X_2$	a_{12}	-1,42718
pH*t	$X_1 * X_3$	a_{13}	1,42082
pH*C ₀	$X_1 * X_4$	a_{14}	-0,396346
pH*D	$X_1 * X_5$	a_{15}	1,17817
T*t	$X_2 * X_3$	a_{23}	-0,491031
T*C ₀	$X_2 * X_4$	a_{24}	-0,336868
T*D	$X_2 * X_5$	a_{25}	-1,72657
t*C ₀	$X_3 * X_4$	a_{34}	0,230386
t*D	$X_3 * X_5$	a_{35}	-0,0710583
C ₀ *D	$X_4 * X_5$	a_{45}	-0,175358
pH*T*t	$X_1 * X_2 * X_3$	a_{123}	-3,79856
pH*T*C ₀	$X_1 * X_2 * X_4$	a_{124}	0,240896
pH*T*D	$X_1 * X_2 * X_5$	a_{125}	-2,82183
pH*t*C ₀	$X_1 * X_3 * X_4$	a_{134}	-0,240928
pH*t*D	$X_1 * X_3 * X_5$	a_{135}	-1,16488

IV. Résultats et discussion

pH*C ₀ *D	X ₁ *X ₄ *X ₅	a ₁₄₅	-0,588705
T*t*C ₀	X ₂ *X ₃ *X ₄	a ₂₃₄	-1,68829
T*t*D	X ₂ *X ₃ *X ₅	a ₂₃₅	0,871961
T*C ₀ *D	X ₂ *X ₄ *X ₅	a ₂₄₅	-0,192329
t*C ₀ *D	X ₃ *X ₄ *X ₅	a ₃₄₅	2,52773
pH*T*t*C ₀	X ₁ *X ₂ *X ₃ *X ₄	a ₁₂₃₄	-0,809091
pH*T*t*D	X ₁ *X ₂ *X ₃ *X ₅	a ₁₂₃₅	-2,93620
pH*T*C ₀ *D	X ₁ *X ₂ *X ₄ *X ₅	a ₁₂₄₅	-0,241672
pH*t*C ₀ *D	X ₁ *X ₃ *X ₄ *X ₅	a ₁₃₄₅	-0,147424
T*t*C ₀ *D	X ₂ *X ₃ *X ₄ *X ₅	a ₂₃₄₅	-1,94559
pH*T*t*C ₀ *D	X ₁ *X ₂ *X ₃ *X ₄ *X ₅	a ₁₂₃₄₅	1,82673

(^C) pH : potentiel hydrogène ; T : température ; t : temps ; C₀ : concentration initiale en colorant ; D : dose du biosorbant ; Rendement de la biosorption ; x₀ : variable fictive égale à 1. * : signifie multiplication ou interaction entre les facteurs.

IV.2.3.2 Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le diagramme des interactions (Figure 2) et la droite de Henry (Figure 2) donnés par logiciel Minitab-15.

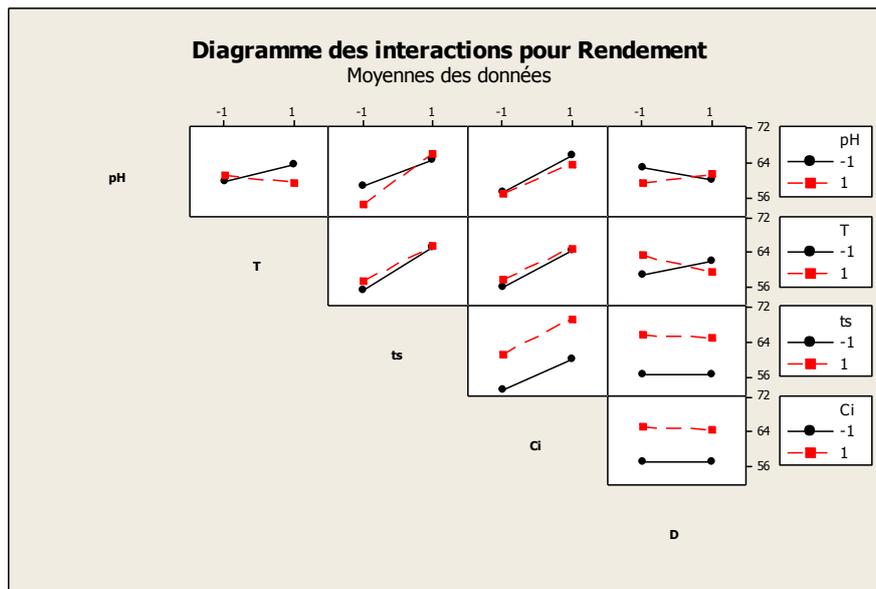


Figure 2 : Diagrammes des interactions entre facteurs de biosorption (pH : potentiel hydrogène ; T : température ; t : temps ; C_i : concentration initiale en colorant ; D : dose du biosorbant).

La figure 2 : montre que les interactions « température-pH, temps-pH, dose-température et dose-temps » semblent les plus élevées.

IV. Résultats et discussion

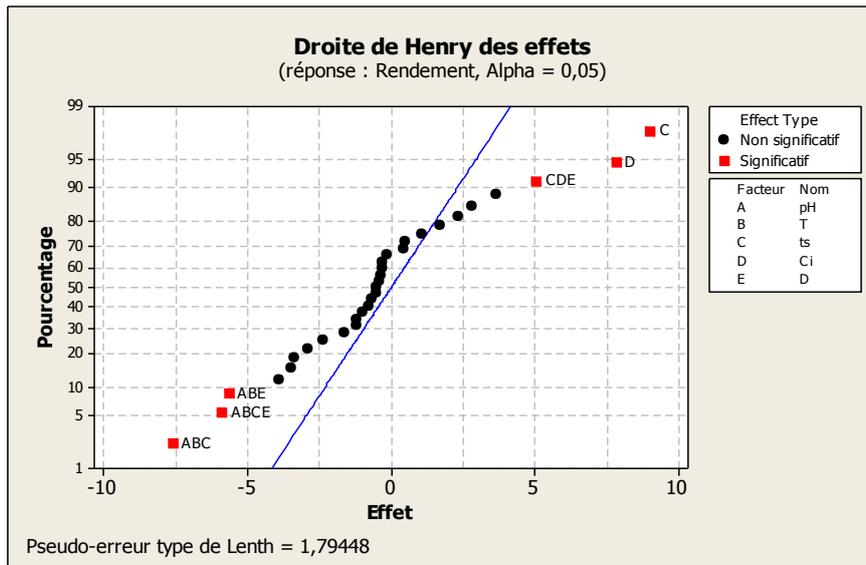


Figure 3 : Droite de Henry des effets linéaires et d'interaction.

Tableau 7 : Effets significatifs des coefficients de l'équation de régression ^(D)

Unités réelles	Unités codées		Coefficient
Constante	X_0	a_0	60,9034
C_0	X_4	a_4	3,92278
D	X_5	a_5	-0,150019
pH*T*t	$X_1 * X_2 * X_3$	a_{123}	-3,79856
pH*T*D	$X_1 * X_2 * X_5$	a_{125}	-2,82183
T*C ₀ *D	$X_2 * X_4 * X_5$	a_{245}	-0,192329
pH*T*t*D	$X_1 * X_2 * X_3 * X_5$	a_{1235}	-2,93620

(pH : potentiel hydrogène ; T : température ; t : temps ; C_i : concentration initiale en colorant ; D : dose du biosorbant)

Selon la droite de Henry, les coefficients qui ont un effet significatif sur le rendement de biosorption du colorant VB sont regroupés dans le tableau 3.

^(D) pH : potentiel hydrogène ; T : température ; t : temps ; C_0 : concentration initiale en colorant ; D : dose du biosorbant ; Rendement de la biosorption ; x_0 : variable fictive égale à 1.

* : signifie multiplication ou interaction entre les facteurs

Selon le tableau 7 l'équation de régression peut s'écrire comme suite :

IV. Résultats et discussion

$$Y = 60,903 + 3,923X_4 - 0,150X_5 - 3,798X_1.X_2.X_3 - 2,822X_1.X_2.X_5 - 0,193X_2.X_4.X_5 - 2,936X_1.X_2.X_3.X_5$$

IV.2.3.3 Validation du modèle

Les résultats de l'analyse statistique relative à la validation du modèle postulé sont rassemblés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Analyse du modèle

$S^2_{rés}$	S^2_{rep}	F_1	$F_{t1} (0,95 ; 26,8)$	F_2	$F_{t2} (0,95 ; 26,8)$
4,216	3,518	1,198	2,32	8,012	2,59

Etant donné que F_1 inférieure à F_{t1} et F_2 est supérieure à F_{t2} le modèle postulé par le plan factoriel choisi est valide à 95 %. L'équation du modèle s'écrit alors comme suit :

$$R (\%) = 60,903 + 3,923 \times C_0 - 0,150 \times D - 3,798 \times pH \times T \times t - 2,822 \times pH \times T \times D - 0,193 T \times C_0 \times D - 2,936 \times pH \times T \times t \times D$$

IV.2.3.4 Analyse du modèle

En analysant le modèle établi, on constate que la concentration initiale (C_0) a plus d'effet (+ 3,923) suivie des interactions $pH \times T \times t$ (-3,798), $pH T t D$ (-2,936) et $pH T D$ (-2,822). Les autres interactions sont non significatives.

IV.2.3.5 Conclusion

L'optimisation est une procédure qui consiste à atteindre les capacités maximales de biosorption du VB de façon optimale en suivant les variables qui correspondent aux facteurs opératoires de la biosorption. Le modèle mathématique établi pour décrire ce phénomène peut être utilisé pour prédire les capacités de biosorption dans le domaine d'étude ou pour déterminer les conditions expérimentales conduisant à la réponse optimale.

IV.2.4 Cinétique de biosorption

Les Figures 4, 5, 6, 7 présentent la cinétique de biosorption du VB par les gousses de fèves vertes à différentes températures.

IV. Résultats et discussion

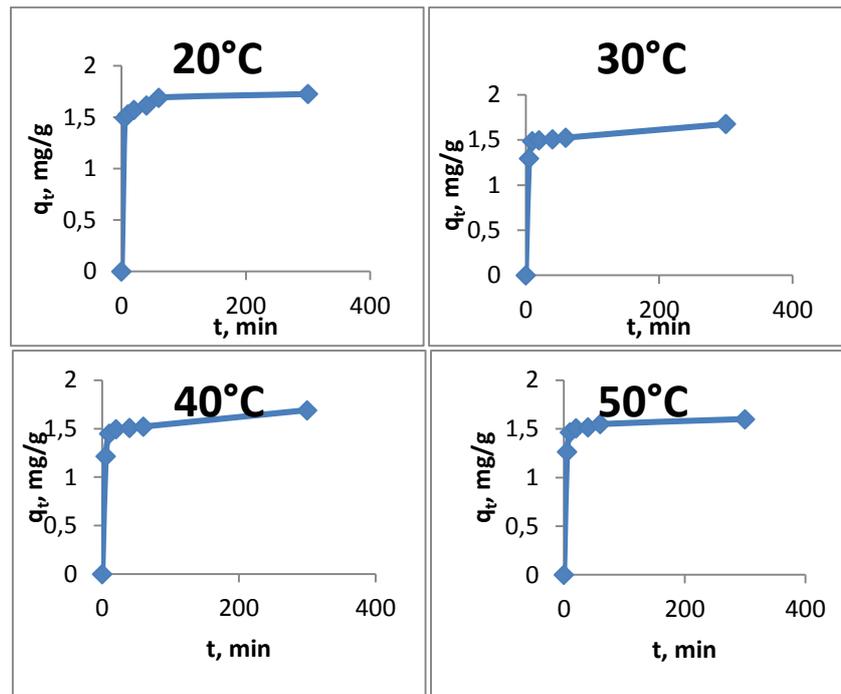


Figure 4 : Cinétique de biosorption du VB par les gousses de fèves vertes (*Vicia Faba L.*) à différentes températures.

D'après la figure 4, on peut constater que les courbes de la cinétique de biosorption du VB possèdent la forme de la courbe de saturation présentant ainsi deux étapes distinctes : dans un premier temps, la quantité du colorant biosorbée augmente rapidement avec le temps, puis, plus lentement jusqu'à atteindre l'équilibre présentant un pallier de saturation. Cela peut être expliqué par la fixation du VB sur les sites facilement accessibles, localisés sur les surfaces externes de la coquille, puis, leur diffusion plus lente à la surface interne (moins accessible) de la matière jusqu'à l'occupation de tous les sites de fixation.

Ce qu'on peut déduire également des courbes de la cinétique est que la quantité de colorant adsorbée augmente au cours du temps (jusqu'à atteindre l'équilibre) accompagnée d'une diminution de la concentration de l'adsorbat en solution.

IV.2.4.1 Modélisation de la cinétique de biosorption

Rappelons que trois modèles ont été testés pour la modélisation de la cinétique de biosorption : pseudo-premier-ordre, pseudo-deuxième-ordre et modèle d'Elovich comme décrit au chapitre précédent. La linéarisation des équations exprimées graphiquement (Figures 5 ,6 ,7) permettant de déterminer les constantes caractéristiques des différents modèles.

IV. Résultats et discussion

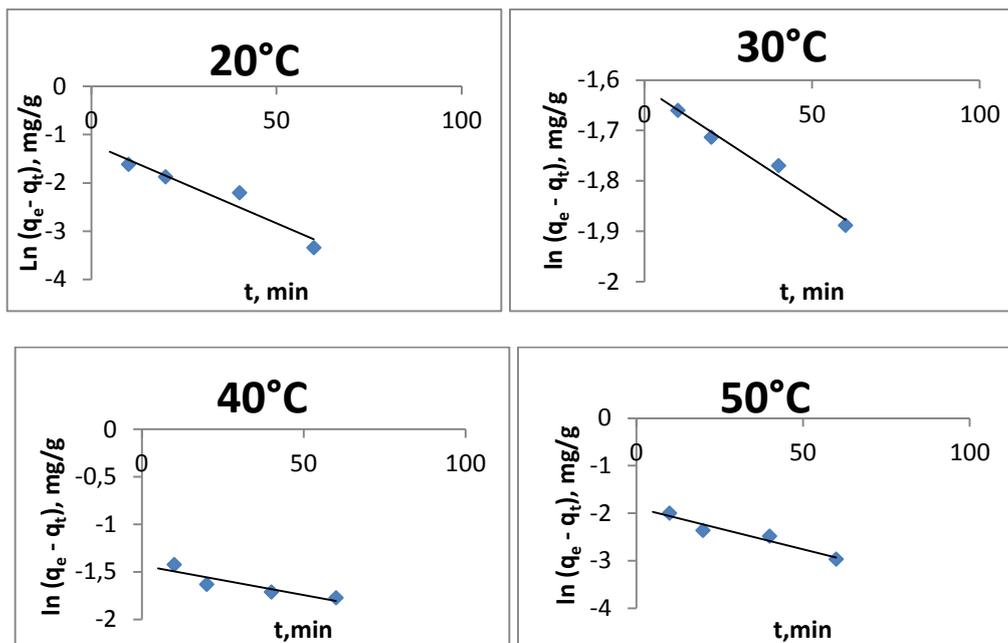


Figure 5 : Modélisation de la cinétique de biosorption en utilisant le modèle pseudo-première-ordre à différentes températures.

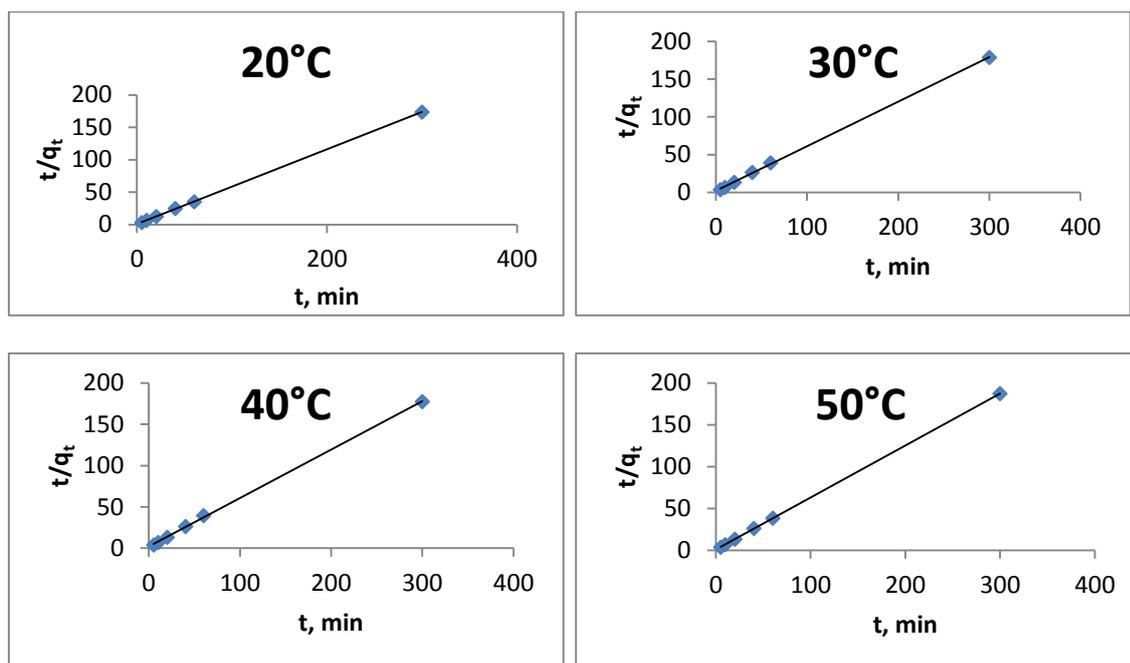


Figure 6 : Modélisation de la cinétique de biosorption en utilisant le modèle pseudo-deuxième-ordre.

IV. Résultats et discussion

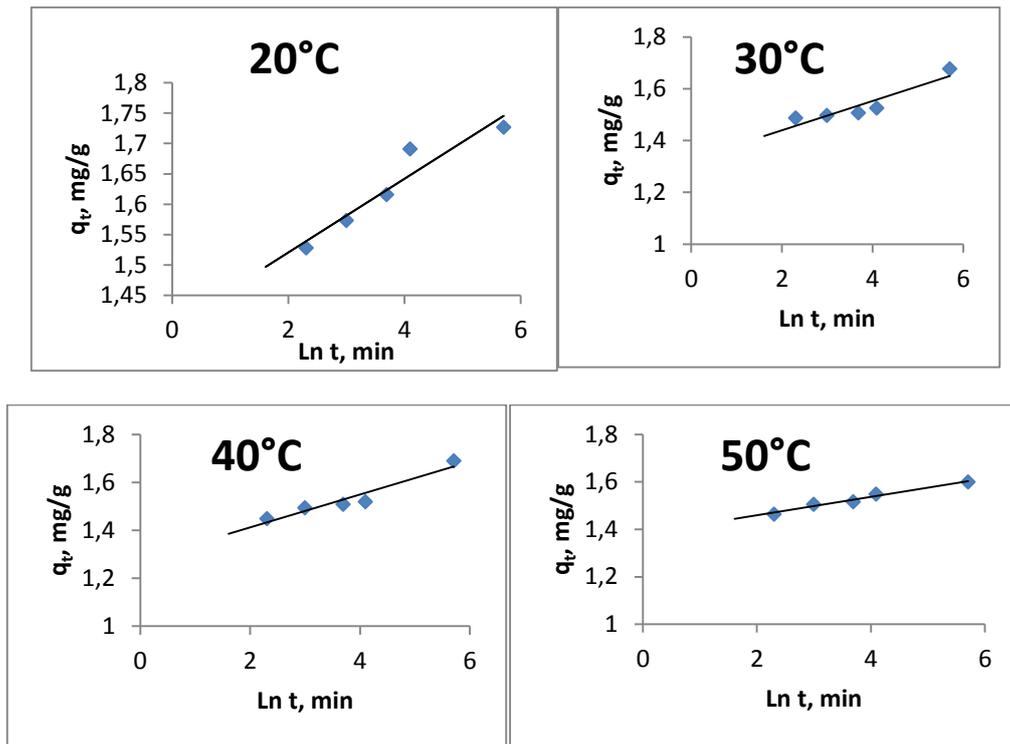


Figure 7 : Modélisation de la cinétique de biosorption en utilisant le modèle d'Elovich.

Déterminées à partir des formes linéaires, les constantes caractéristiques des différents modèles sont déterminées et rassemblées dans le Tableau 9 Ce dernier regroupe également les paramètres statistiques utilisés pour la vérification de l'adéquation des modèles aux données expérimentales.

IV. Résultats et discussion

Tableau 9 : Paramètres cinétiques et statistiques relatifs aux différents modèles.

		Pseudo-1^{er}- Ordre		Pseudo -2^{ème} - Ordre		Elovich	
20°C		K ₁ (ml/min)	Q _e (mg/g)	K ₂ (mg/g.min)	Q _e (mg/g)	α (mg/g.min)	β (g/mg)
		0,0317	3,464	0,333	1,736	20,208	16,447
	R²	0,9371		1		0,9079	
	RMSE	1,292		0,109		0,024	
30°C		K ₁ (ml/min)	Q _e (mg/g)	K ₂ (mg/g.min)	Q _e (mg/g)	α (mg/g.min)	β (g/mg)
		0,0044	5,033	0,183	1,691	20,519	17,636
	R²	0,977		0,999		0,999	
	RMSE	1,485		0,177		0,067	
40°C		K ₁ (ml/min)	Q _e (mg/g)	K ₂ (mg/g.min)	Q _e (mg/g)	α (mg/g.min)	β (g/mg)
		0,0062	4,188	0,1593	1,706	15,846	14,534
	R²	0,8207		0,9228		0,856	
	RMSE	1,363		0,1642		0,088	
50°C		K ₁ (ml/min)	Q _e (mg/g)	K ₂ (mg/g.min)	Q _e (mg/g)	α (mg/g.min)	β (g/mg)
		0,0175	6,569	0,378	1,608	32,078	25,575
	R²	0,933		1		0,975	
	RMSE	2,992		0,053		0,0902	

IV. Résultats et discussion

Comme le montre le Tableau 9 et pour les différentes températures, les données expérimentales de la cinétique sont bien décrites par le modèle pseudo-deuxième-ordre vu les valeurs très élevées du coefficient de détermination dépassant ainsi les 0,922 relatif aux droites décrites par les équations linéaires des différents modèles. Cette constatation est confirmée par les faibles valeurs des erreurs relatives (RMSE) qui n'excèdent pas 0.177

La Figure 8 présente les courbes de la cinétique décrites par le modèle adéquat comparées à celles tracées au moyen des valeurs expérimentales. Il s'ensuit que les deux courbes obtenues se superposent presque l'une sur l'autre. Cela est confirmé par la bonne corrélation ($R^2 > 0,89$) entre ces deux paramètres (Figures 8)

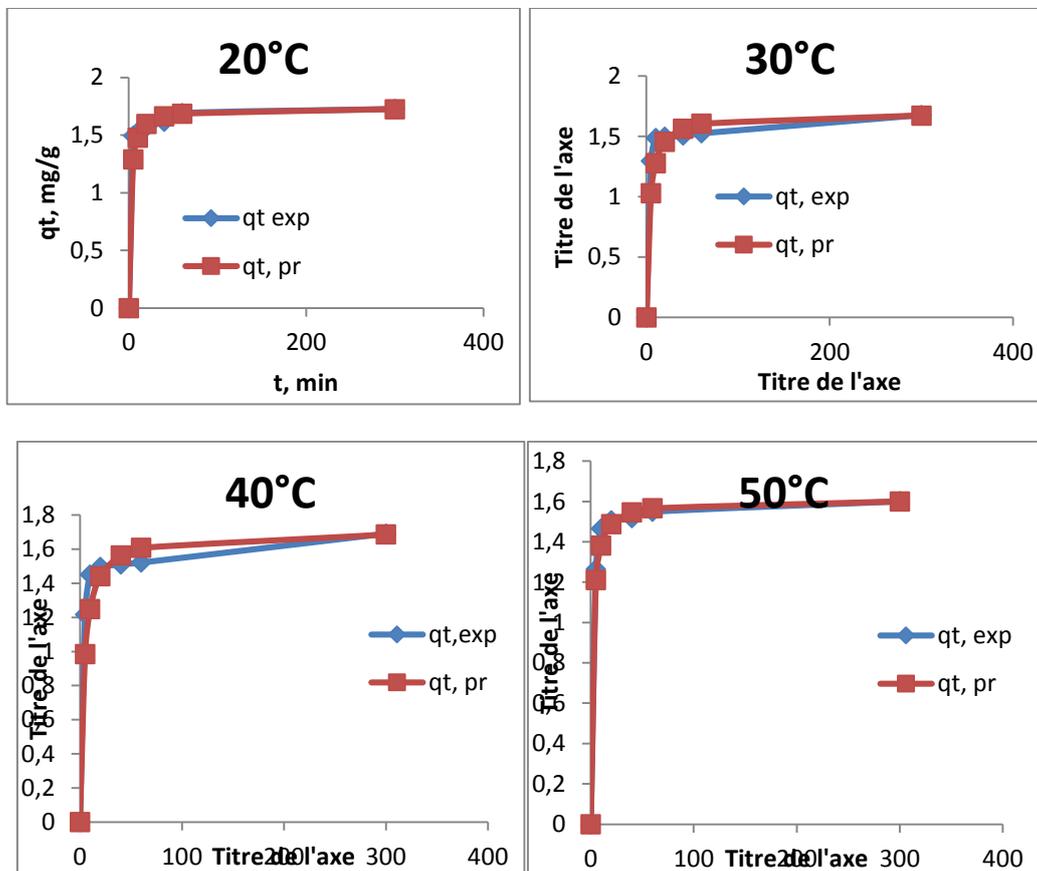


Figure 8 : Comparaison des cinétiques expérimentale et prédites par le modèle pseudo-second – ordre.

Par ailleurs, les valeurs des quantités d'équilibre prédites par le modèle pseudo-deuxième-ordre se trouvent très proches de celles déterminées expérimentalement. Ceci confirme également l'adéquation du modèle.

IV. Résultats et discussion

IV.3 Détermination de l'isotherme d'adsorption

IV.3.1 Biosorption à l'équilibre

La figure 9 montre l'évolution de la concentration en VB, à l'équilibre, en fonction de ses quantités biosorbée à différentes températures.

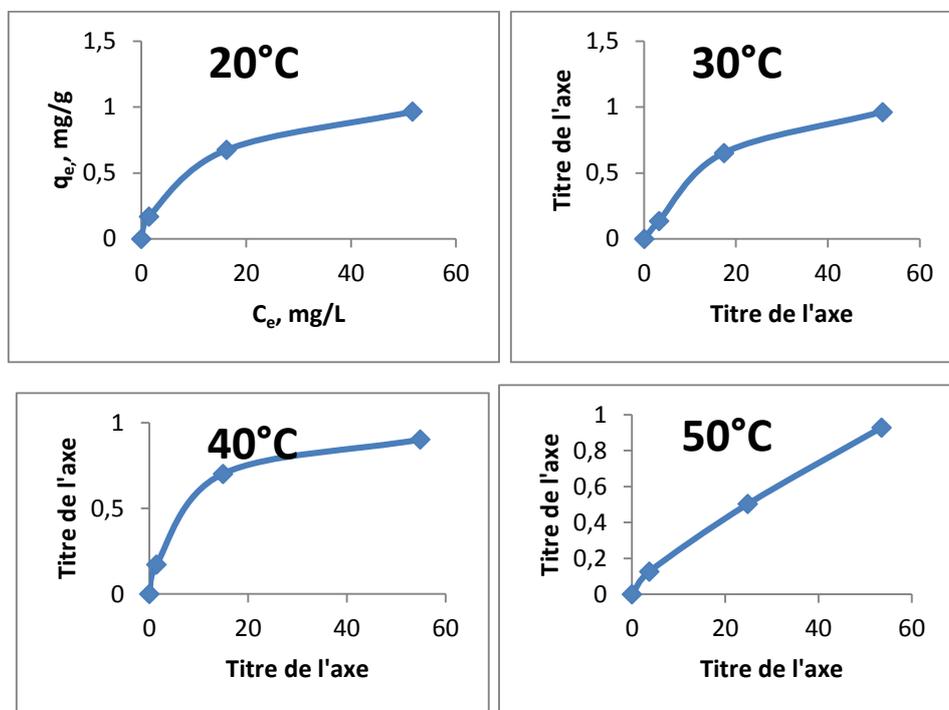


Figure 9 : Biosorption à l'équilibre du VB par les gousses de fèves vertes (*Vicia faba* L.).

IV.4 Détermination de l'isotherme de biosorption

Pour rappel, la description de l'isotherme de la biosorption a été réalisée en appliquant trois modèles mathématiques classiques : model de Langmuir, Freundlich et celui de Temkin. Les Figures 10, 11, 12 montrent la modélisation par ces différents modèles à différentes températures.

IV. Résultats et discussion

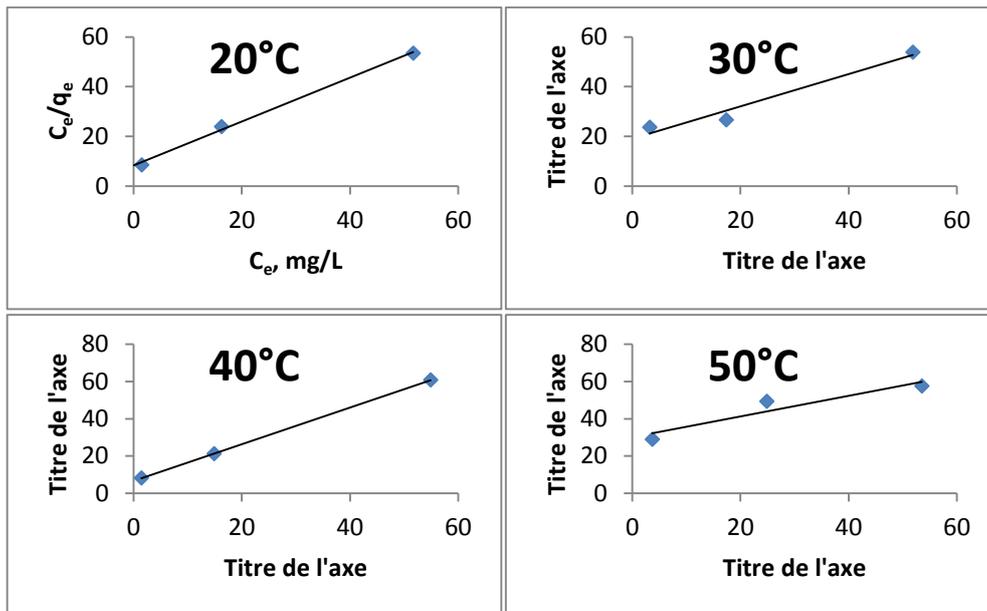


Figure 10 : Modélisation de la biosorption VB par le modèle de Langmuir à différentes températures.

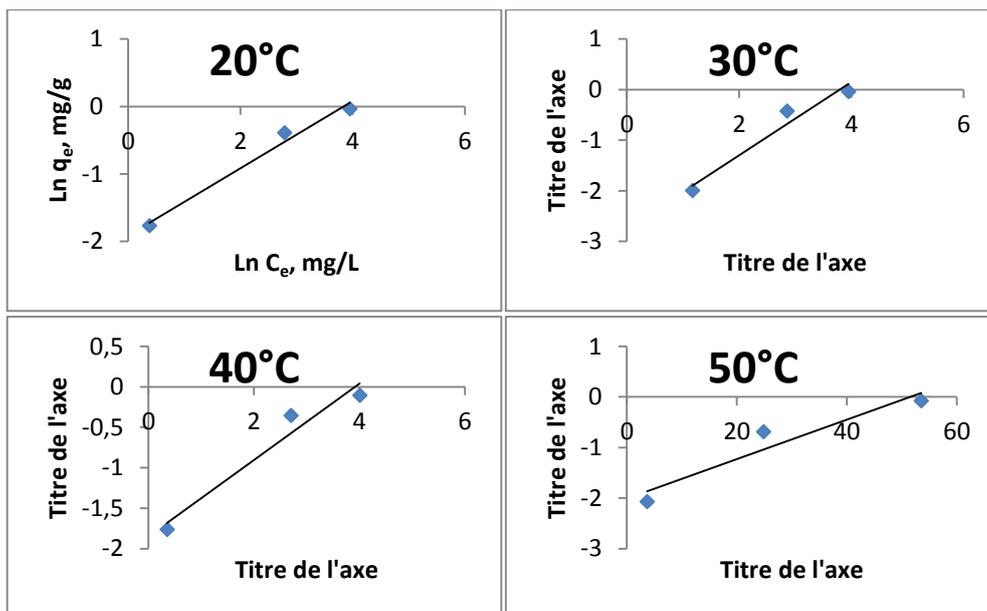


Figure 11 : Modélisation de la biosorption VB par le modèle de Freundlich à différentes températures.

IV. Résultats et discussion

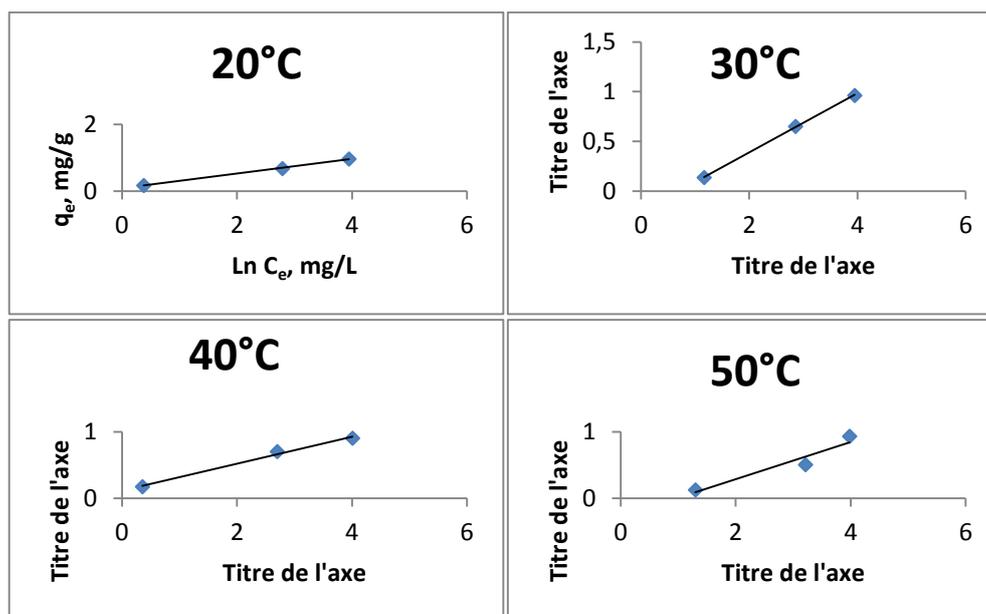


Figure 12 : Modélisation de la biosorption VB par le modèle de Temkin à différentes températures.

Les constantes et les paramètres statistiques caractéristiques ces différents modèles sont déterminés et regroupés au Tableau 10.

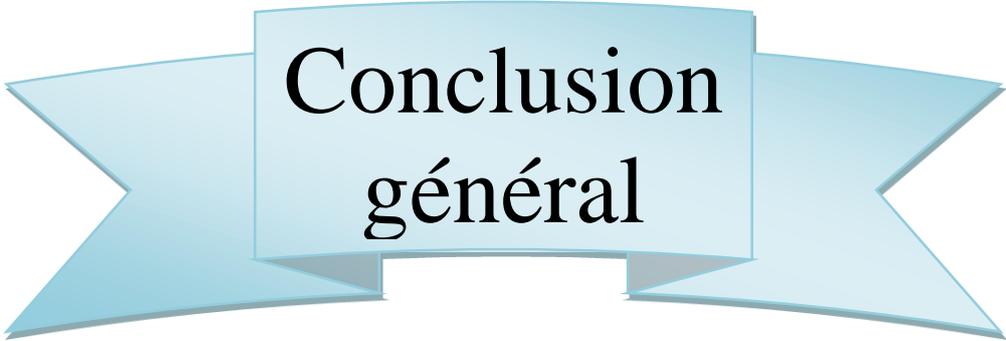
Tableau 10 : Constantes et paramètres statistiques caractéristiques des différents modèles.

		Langmuir		Freundlich		Temkin		
20°C		Q _m (mg/g)	K _L (L/g)	K _f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	A _t (L/g)	B (J/mol)	
		1.131	0.107	0.147	2.0068	0.36684	11032.617	
	R ²	0.9969		0.9838		0.998		
	RMSE	0.046		0.122		0.025		
30°C		Q _m (mg/g)	K _L (L/g)	K _f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	A _t (L/g)	B (J/mol)	

IV. Résultats et discussion

		1.533	0.034	0.064	1.381	0.7	8450.66	
	R ²	0.960		0.955		0.999		
	RMSE	0.083		0.214		0.012		
40°C		Q _m (mg/g)	K _L (L/g)	K _f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	A _t (L/g)	B (J/mol)	
		1.015	0.146	0.157	2.119	0.5615	12806.505	
		R ²	1		0.952		0.991	
		RMSE	0.007		0.197		0.049	
50°C		Q _m (mg/g)	K _L (L/g)	K _f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	A _t (L/g)	B (J/mol)	
		1.798	0.018	0.134	2.570	0.976	9587.36	
		R ²	10.897		0.909		0.925	
		RMSE	0.072		0.314		0.155	

Selon les valeurs élevées du coefficient de corrélation et les faibles valeurs des erreurs relatives (Tableau 10) la biosorption à l'équilibre est bien décrite par le modèle de Langmuir, et ce pour toutes les températures testées. Cette constatation est confirmée par la quantité (q_{\max}) prédite par le modèle s'avérant très proche de celle trouvée expérimentalement.



Conclusion
général

Rappelons que l'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité d'élimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées tels que les colorants à l'image du Vert Bromocrésol (VB) en utilisant les gousses de fèves (*Vicia faba* L.) vertes comme biosorbant.

Les principaux points à conclure à l'issue de cette étude sont :

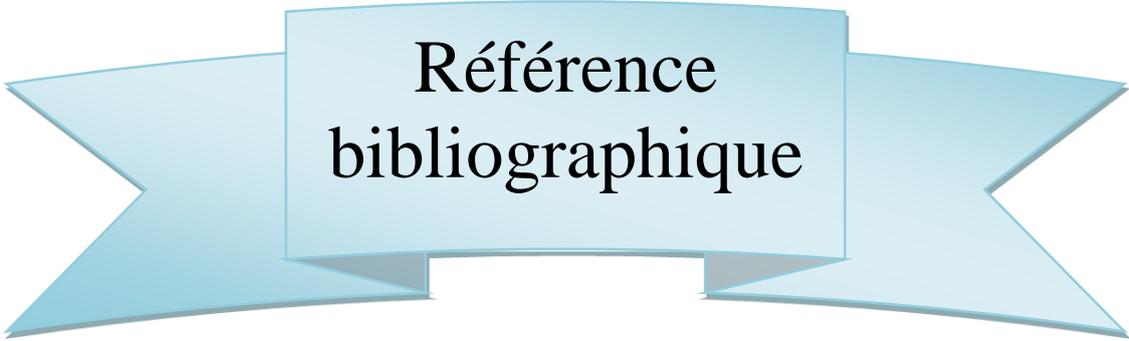
- Dans cette étude, il a été montré qu'il est possible d'utiliser les gousses de fèves (*Vicia faba* L.) vertes comme biosorbant servant à l'élimination du VB contenu dans les eaux usées. Ceci est traduit par la capacité de biosorption élevée inhérente à la biomasse en question et qui dépasse les 80 % dans les conditions de l'expérience.
- La procédure d'optimisation par le plan factoriel complet a révélé que la concentration initiale (C_0) a plus d'effet (+ 3,923) suivie des interactions « pH-température-temps » (-3,798) et « pH - température-temps – dose » (-2,936) puis « pH- température-dose » (-2,822). Les autres interactions étant sans effets significatifs sur la capacité de biosorption du BV par les gousses de fèves. Ce qui a illustré, par conséquent, l'équation suivante du modèle mathématique :

$$R (\%) = 60,903 + 3,923 \times C_0 - 0,150 \times D - 3,798 \times \text{pH} \times T \times t - 2,822 \times \text{pH} \times T \times D - 0,193 T \times C_0 \times D - 2,936 \times \text{pH} \times T \times t \times D$$

- Selon le coefficient de détermination (R^2) et l'erreur relative (RMSE), la cinétique de biosorption est bien décrite par le modèle pseudo-second-ordre pour les toutes les températures appliquées.
- L'isotherme de Langmuir semble le plus adéquat à décrire les données expérimentales de l'adsorption du bleu et du rouge bémacide à l'équilibre, tandis que l'adsorption d'équilibre. Ce qui explique que la biosorption du VB se fait en monocouche.

Comme perspectives, nous jugeons intéressant que cette étude soit complétée et approfondie notamment par:

- Un essai portant sur l'utilisation de notre biomasse en adsorption continue.
- Vérifier l'optimisation du processus de biosorption au moyen d'autres plans d'expériences en incluant d'autres paramètres telle que la vitesse d'agitation mise en jeu également lors de l'application de l'adsorption.
- Effectuer une étude thermodynamique mettant en exergue la nature de la réaction de biosorption.



Référence
bibliographique

Références bibliographiques

Dehri Abdelkader Et Mejiahd Brahim, 2004, essai de traitement au charbon actif réalisé dans la station de traitement de Boudouaou, thèse de DEUA traitement des eaux, Boumerdes,

Ahmady. Al. (2008).journal of agrocltural research vol 6 (3). 594-607p.

S.E Chitour; (2004) «physicochimie de surface», Ed OPU, Algérie 2004

Ouslimani Nassira, (2012), adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites

Christelle VAGNER, (3003), caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse

W Crysz, (1990) «technologie des eaux résiduaires». Sprinder-verlage France, Paris 1990

Raymonde Déjardins (1997). «le traitement des eaux »2^{eme} édition revue et améliorée, édition de l'école polytechnique de montréal.1997).

(CLAUD CARDOT. (1999) «génie de l'environnement, les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes». Edition ellipses, 1999

(LARBI, D., AIT GHAZAL, A(1994) étude de l'élimination du chrome contenu dans un rejet industriel par l'adsorption sur une bentonite activité P.FE.USTHB).

Sun L.M, Meinier.F. (2007).adsorption : aspect théorique et technique de l'ingénieur. 370p.

Bekouche S. (2003). Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂ supporté. Université de Mentouri, Costantine, thèse magister.

Bellir K. (2002). Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, université Mentouri, costantine, thèse magister.

Bois L., Ribes A., Petit Ramel M., Grenier-Loustalot M., Chem. (2003). 263-273 p.

Bouchemal F., Achour.S. (2007). Essaie d'adsorption de la Tyrosine sur charbon active en poudre et en grain, laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. Laryss Journal n°6,81-89 p.

Bouziane N. (2007). Elimination du 2-mercapobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur le charbon active en poudre, thèse Magister.

El M'rabet M. (2002). Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos. Par les complexes argilo-humiques et par les sols et la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, Agadir.

Références bibliographiques

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

Hamdaoui O., Naffrerechoux E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equation allowing détermination of thermodynamic parameter, *Hazardous Materials*, 147, 381-394 p.

Limouzin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., (2007) 'Sorption isotherms : A review on physical bases, modelling, and measurement ', - *Applied Geochemistry*, 22,249-275 p.

Monnerez M.I. (2004). Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôles des matières organique, thèse doctorat, institue agronomique, Paris-Grignon.

Senthilkumaar S., kalaamani P., Subburaam C.V. (2006). *J. Hazardous Materials*, 136,800-808 p.

Slejko E.L., Dekkar.M (1985). *Adsorption technologie, a step by step approach to process avaluation and application*, New York 37 p.

Weber W.J., Morris J.C. (1963). Kintek of adsorption on carbon from solution. *J.Sanit Div. ASCE* 89, 31-59 p.

Raymonde Déjardins 1997 : «le traitement des eaux »2^{eme} édition revue et améliorée, edition de l'école polytechnique de montréal.).

- Daoui, K. (2007. Recherché strategies d'amélioration de l'efficiene d'utilisation des phosphores chez la fève (*vicia faba L*) dans les conditions d'agriculteur pluviam au Maroc.

- fachmann,and kraut,M.L.(2006).l'intérêt rt de la fève.Ed .bourde. Paris, 74pp.

Goyaga,C, Bubano C, Cuadrado, C, Romero, R, Guillamone, D, varela, A, Pedrosam ,M, and MUzquiz,M.(2011). Content and distribution of protein, sugar and inositol phosohates during the germination and seeding growth of two cultivars of *Vicia faba*.J food.

-Peron,J.Y. références. *Production légumières*.2eme Ed, 613pp

-Chaux, Cand foury,C.L (1994). *Production légumière : Légumineuses potagères, légumes fruites*.Ed.et DOC. Lavoisier, 563pp.

-(Guinoolhet.M, and De Vilmorin.,R (1987).*flore de France*, Edition du CNRS.paris.1879pp.

-Ouslim.S.2016.BNL associées légumineuses alimentaire (*vicia fava L*) dans l'ouest algérien

Références bibliographiques

-Fao. www.fao.org/infoods/infoods/tables-and-databases

(caractérisation et importance).université d'Oran.

- H. Tunney, «Agricultural waste as fertilizers», In Handbook of organic waste

Conversion, Edité par Bemick Micheal W.M., Publié par Litton Education Publishing, Inc.

- N. Mirghaffari, « Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles». Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.

-Elhafiane siham. 2012, Gestion des déchets solides au niveau de la Commune. Mémoire de fin d'études , faculté de Marrakech.

S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry

Wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 (2013) 629–641.

-Brink, M. , Belay, G.(2006). Ressources Végétales de l'Afrique tropicale 1 : céréales et légumes Secs, prota, pays bas, pp.221-223.

-Khalifaoui. Amel. Etude Expérimentale De L'élimination De Polluants Organiques

Etinorganiques Par Adsorption Sur Des Matériaux Naturels: Application Auxpeaux

D'orange Et De Bananethese Du Doctorat Universite Mentouri De Constantine, 2012.

-ADEME, 1996. Déchets industriels banals.