

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université M'HAMED BOUGARA-Boumerdes



Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de master

En génie des procédés

Spécialité Génie chimiques

Thème

**Biosorption du bleu de méthylène par la
coquille d'amandes (*Prunus amygdalus*).
Modélisation et optimisation par « la
méthodologie de surface de réponses »**

Présenté par:

- LAANANI Fatma

- BOUZIANE Ahlam

Encadré par :

M. TRACHI M.

Année universitaire: 2020/2021

Remerciements

On remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

On tient à remercier tout particulièrement notre encadrant Dr TRACHI Mahmoud pour nous avoir suivis et conseillés tout au long de la réalisation de ce mémoire.

On souhaite adresser nos remerciements les plus sincères au chef de département de génie des procédés Mr HAMOUCHE Aksas.

Nous remercions très sincèrement le président de jury et tous les membres de jury d'avoir acceptés d'évaluer ce travail.

On adresse nous plus sincères remerciements à M^{me} .Faiza .

J'aimerais également remercier les personnes de laboratoire de recherche pour leur enthousiasme, leur disponibilité.

Enfin on tient à exprimer vivement nos remerciements avec une profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation, car ce travail ne peut pas être le fruit d'une seule personne.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A ma mère, source d'affectation de courage et d'inspiration
qui a autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.*

*A mon père source de respect, en témoignage de ma profonde
reconnaissance pour tout l'effort et le soutien incessant qui
m'a toujours apporté.*

A mes sœurs et mes frères

A Mouloud, Karim, Ahlame et Nadjla

A toute la famille LAANANI

Un spécial dédicace à mes amies proches Ryma, Nabila

Fatma

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents qui n'ont jamais cessé de sacrifier pour mon bien, pour mon bonheur et pour trouvé le chemin de ma vie, que le bon dieu les garde pour moi.

A la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur, pour son précieux soutien, pour sa patience, qui m'a supporté dans les moments difficiles mon mari.

A mes frères, ma sœur et son mari.

A ma belle mère, mon beau père, ma belle sœur et mes beaux frères.

A mes cousines Amira et hadjer.

A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.

A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentil

Ahlam

ملخص:

تهتم دراستنا بشكل أساسي على ازالة الميثيلين الأزرق ، بالاعتماد على ظاهرة الامتصاص الحيوي على دفعات باستعمال قشرة اللوز كدعم ، و الهدف هو استغلال هذه النفايات العضوية التي غالبا ما يتم التخلص منها في مجال التغذية . تم تحديد متغيرات فيزيائية كيميائية مختلفة لتوصيف مادة الامتصاص الحيوي الخاصة بنا.تمت نمذجة الامتصاص الحيوي وتحسينه باستخدام "plan d'expérience" المكعب المركزي "(CC)". أظهر التوصيف الفيزيائي والكيميائي لقشرة اللوز أن هذه المادة غنية جدًا بالمواد العضوية (97.867٪) ، المسؤولة عن الامتصاص الحيوي للمواد الكيميائية. تشير المجموعات الوظيفية المختلفة التي تم تحديدها بواسطة IR إلى قدرة الكتلة الحيوية لدينا على الامتصاص الحيوي للعناصر الكيميائية المختلفة مثل أزرق الميثيلين. وفقًا لخطة CC ، من الممكن أن يتم نمذجة الامتصاص الحيوي للميثيلين الأزرق على قشرة اللوز بالمعادلة التالية:

$$R (\%) = 112,028 - 9,510 A + 2,474 B - 0,087 C - 9,839 D + 0,429 A^2 + 0,045AB + 0,002AC - 0,209 AD - 0,042 B^2 + 0,001 BC - 0,246 BD + 0,001C^2 - 0,001C D + 6,613 D^2.$$

. الدراسة التي قمنا بها باستخدام نموذج المكعب الممرکز (CC) ساعدت على تحسين قدرة امتصاص الصبغة بنسبة عالية تصل إلى 99 ٪ من خلال الرجوع إلى القيم المثلى للمتغيرات التالية: 14 درجة الحموضة ، 36° من درجة الحرارة ، 50 مغ \ ل من التركيز الأولي للصبغة و 0.5 غ \ ل في مادة الامتصاص الحيوي. تم وصف حركية ظاهرة الامتزاز باستخدام القانون الثاني للترموديناميك وفق قيم معامل الاحصاء (R² = 1) وكان نموذج Freundlich هو الأنسب لشرح الامتصاص الحيوي عند التوازن. أوضحت الدراسة الحالية إمكانية استخدام قشرة اللوز كمتز طبيعي كبديل جيد للكربون المنشط للتخلص من الصبغة الأساسية للميثيلين الأزرق على دفعات ، وبالتالي استغلال هذه النفايات العضوية التي غالبًا ما يتم التخلص منها بواسطة مصانع الأغذية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الامتصاص الحيوي ، الميثيلين الأزرق ، قشرة اللوز ، التحسين ، تصميم التجارب ، التقييم.

Résumé

Notre étude consiste principalement en l'élimination du bleu de méthylène, par biosorption *in batch* en utilisant la coquille d'amandes comme support, comme elle vise également la valorisation de cette biomasse qualifiée comme déchet organique souvent jeté par l'industrie agroalimentaire. Différents paramètres physicochimiques ont été déterminés pour caractériser notre biosorbant. La biosorption a été modélisée et optimisée en utilisant le plan d'expérience « composite centré (CC) ». La caractérisation physicochimique de la coquille d'amandes a révélé que cette matière est très riche en matières organiques (97,867%), responsables de la biosorption des substances chimiques. Les différents groupements fonctionnels identifiés par l'IR indiquent l'aptitude de notre biomasse à la biosorption de différents éléments chimiques tel que le bleu de méthylène. Selon le plan CC, il est possible que la biosorption du bleu de méthylène sur la coquille d'amandes soit modélisée par l'équation suivante : $R (\%) = 112,028 - 9,510 A + 2,474 B - 0,087 C - 9,839 D + 0,429 A^2 +$

$0,045AB + 0,002AC - 0,209 AD - 0,042 B^2 + 0,001 BC - 0,246 BD + 0,001C^2 - 0,001C D + 6,613 D^2$. L'optimisation par le plan CC a permis de maximiser la capacité d'élimination du colorant jusqu'à 99% en se référant aux valeurs optimales suivantes : 14 de pH, 36° de température, 50 mg/L de concentration initiale en colorant et 0,5 g/L de dose en biosorbant. La cinétique de biosorption a été parfaitement expliquée par le modèle pseudo 2^{ème} ordre selon la statistique du coefficient de détermination ($R^2=1$) et le modèle de Freundlich a été le mieux adéquat pour expliquer la biosorption à l'équilibre. La présente étude a mis en évidence la possibilité de l'utilisation de la coquille d'amandes comme adsorbant naturel capable de substituer le charbon pour éliminer *in batch* le colorant basique du bleu de méthylène, et par conséquent la valorisation de ce déchet organique souvent jeté par l'industrie agroalimentaire.

Mots clé : Adsorption, biosorption, bleu de méthylène, coquille d'amandes, optimisation, plan d'expériences, valorisation.

Abstract :

Our study mainly consists of the elimination of methylene blue, *in batch* biosorption using the almond shell as a support, as it also aims at the recovery of this qualified biomass as organic waste often thrown away by the food industry. Different physicochemical parameters have been determined to characterize our biosorbent. Biosorption was modeled and optimized using the "Composite Centered (CC)" experimental design. The physicochemical characterization of the almond shell revealed that this material is very rich in organic matter (97.867%), responsible for the biosorption of chemicals. The different functional groups identified by IR indicate the ability of our biomass for the biosorption of different chemical elements such as methylene blue. According to the CC plan, it is possible that the biosorption of methylene blue on the almond shell is modeled by the following equation: $R (\%) = 112,028 - 9,510 A + 2,474 B - 0,087 C - 9,839 D + 0,429 A^2 + 0,045AB + 0,002AC - 0,209 AD - 0,042 B^2 + 0,001 BC - 0,246 BD + 0,001C^2 - 0,001C D + 6,613 D^2$. The optimization by the CC plan allowed to maximize the capacity of elimination of the dye up to 99% by referring to the following optimal values: 14 of pH, 36 ° of temperature, 50 mg / L of initial concentration of dye and 0.5 g / L dose in biosorbent. The biosorption kinetics were perfectly explained by the pseudo 2nd order model according to the coefficient of determination statistic ($R^2 = 1$) and the Freundlich model was best suited to explain the biosorption at equilibrium. The present study has demonstrated the possibility of using the almond shell as a natural adsorbent

capable of replacing carbon to eliminate in batch the basic dye of methylene blue, and consequently the recovery of this often discarded organic waste. by the food industry.

Keywords: Adsorption, biosorption, methylene blue, almond shell, optimization, design of experiments, valuation.

Liste des figures

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Figure 1. Schéma de l'adsorption physique.....	6
Figure 2. Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant.....	7
Figure 3. Les quatre types d'isothermes.....	8

Chapitre II: Généralités sur l'amande

Figure 1. Régions productrices d'amandes.....	14
Figure 2: Coupe longitudinale amandes.....	15
Figure 3: Graines d'amandes douces.....	17

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel et méthodes

Figure 1. Quelques coquilles d'amandes utilisées dans la présente étude.....	20
Figure 2. Diagramme de préparation de l'adsorbant.....	21
Figure 3. Principe d'analyse des groupements chimiques par FT-IR.....	24
Figure 4. Structure chimique du bleu de méthylène.....	24

Résultats et discussion

Figure 1. pH de point de charge nulle de la CA.....	33
Figure 2. Spectre IR-TF de la CA avant (a) et après (b) la biosorption.....	33
Figure 3. Graphique de Pareto standardisé pour le rendement d'élimination du BM par la coquille d'amandes.....	37
Figure 4. Cinétiques de la biosorption du BM par la coquille d'amandes.....	39
Figure 5. Corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits par le modèle P-2 ^{eme} -ordre.....	40

Figure 6. Résultats expérimentaux des isothermes d'élimination du BM par coquille d'amandes.....	41
Figure 7. Isothermes expérimentaux et prédits par le modèle de Freundlich.....	42
Figure 8. Corrélation entre les données expérimentales et celles prédites par Freundlich....	42

Liste des tableaux

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: Généralités sur l'adsorption

Tableau 1. Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	6
Tableau 2. Le Principe de les modèles isotherme.....	10

Chapitre II: Généralités sur l'amande

Tableau 1. Taxonomie de l'amandier (<i>Prunus Amygdalus</i>) selon Felipe, (2000).....	15
---	----

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel et méthodes

Tableau 1. Les facteurs optimisés dans le présent expérimental.....	26
Tableau 2. Matrice d'expériences avec valeurs codées.....	27

Résultats et discussion

Tableau 1. Quelques propriétés physicochimiques de la coquille d'amandes.....	32
Tableau 2. Groupements fonctionnels de la CA avant et après biosorption.....	34
Tableau 3. Elimination du bleu de méthylène par biosorption sur la coquille d'amandes.....	35
Tableau 4. Effets estimés pour le rendement de décoloration (R, %).....	36
Tableau 5. Analyse de la variance pour le rendement d'élimination du BM.....	37
Tableau 6. Coefficients de régression pour le rendement d'élimination du BM.....	38
Tableau 7. Conditions optimales pour l'élimination du BM par la coquille d'amandes.....	38
Tableau 8. Temps et quantité d'équilibre en BM.....	39
Tableau 9. Coefficient de détermination (R^2) des modèles testés.....	40
Tableau 10. Constantes cinétiques du modèle P-2eme ordre.....	41
Tableau 11. Vérification de l'adéquation des modèles aux isothermes.....	41

Sommaire

Sommaire

Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	V
Sommaire.....	VI

Introduction générale

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre II: Généralités sur l'adsorption

1. Définition de l'adsorption.....	5
2. Types d'adsorption.....	5
2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	5
2.2. Adsorption physique (ou physisorption).....	5
3. Mécanisme de l'adsorption.....	6
4. Les facteurs influents l'adsorption.....	7
5. Isotherme d'adsorption.....	8
6. Classification Isotherme d'adsorption.....	8
6.1. Isotherme de type H.....	9
6.2. Isotherme de type C.....	9
6.3. Isotherme de type S.....	9
6.4. Isotherme de type L.....	9
7. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	10
8. La biosorption.....	11
9. Définition et origines des biosorbants.....	11
10. Biosorbants modifiés par procédés physico-chimiques.....	12

Chapitre II: Généralités sur l'amande

1. Description.....	14
2. Morphologie de l'amande.....	15
2.1. Le noyau ou l'amande.....	15
2.2. La Coquille ou endocarpe.....	15

2.3. La coque.....	16
3. Culture de l'amandier.....	16
4. Période de plantation.....	16
5. L'amande douce et l'amande amère.....	16
6. L'utilisation de l'amande amère.....	17

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel et méthodes

1. Présentation et préparation de l'adsorbant.....	20
2. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant.....	21
2.1. Détermination du pH.....	21
2.2. Détermination de la teneur en eau de la coquille d'amandes.....	22
2.3. Détermination de la teneur en cendres.....	22
2.4. Détermination de la densité apparente, la densité réelle et la porosité entre les granules de la poudre.....	23
2.5. Analyse des groupements chimiques par FT-IR.....	23
3. Présentation et préparation de l'adsorbat.....	24
3.1. Présentation du colorant.....	24
3.2. Préparation de la solution du colorant.....	25
3.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}).....	25
3.4. Préparation de la courbe d'étalonnage du colorant.....	25
4. Biosorption du BM par la coquille d'amandes.....	25
4.1. Modélisation et optimisation par le plan d'expériences.....	26
4.1.1. Choix des facteurs de la biosorption.....	26
4.1.2. Choix du plan.....	26
4.1.3. Construction de la matrice d'essais.....	26
4.1.4. Modélisation de la biosorption.....	27
4.1.5. Analyses du plan d'expériences.....	28
4.2. Cinétique de la biosorption du BM dans les conditions optimales.....	28
4.2.1. Détermination de la cinétique.....	28
4.2.2. Modélisation de la cinétique.....	28
4.2.3. Vérification de l'adéquation des modèles.....	29
4.3. Isothermes de la biosorption du BM dans les conditions optimales.....	29
4.3.1. Détermination des isothermes.....	29
4.3.2. Modélisation des isothermes.....	29

5. Analyses statistiques.....	30
-------------------------------	----

Résultats et discussion

1. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant.....	32
1.1. Teneur en cendres et en matières organiques.....	32
1.2. pH du point de la charge nulle (pH_{pcz}).....	32
1.3. Analyse par FT-IR.....	33
2. Résultats de la biosorption selon le plan CC.....	35
3. Modélisation et optimisation de la biosorption par le plan CC.....	36
3.1. Analyses statistiques du plan CC.....	36
3.2. Optimisation par le plan de surface de réponse.....	38
4. Cinétique de biosorption du BM.....	39
4.1. Effet du temps sur la quantité en BM éliminée.....	39
4.2. Modélisation de la cinétique.....	40
5. Isothermes des isothermes de la biosorption du BM.....	41
5.1. Détermination expérimentale des isothermes.....	41
5.2. Modélisation des isothermes.....	41

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexes

Introduction générale

Introduction générale

Les colorants sont des substances utilisées pour apporter une couleur à un objet à teinter. Utilisés dans le domaine industriel tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques (Christie, 2007). Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement (Karim et al., 2017).

Les rejets de l'industrie constituant d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement, en fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement (Elkassimi, 1998).

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, les méthodes électrochimiques et l'adsorption (Nandi et al., 2009).

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc impérative (karim et al., 2017).

Dans cette optique, l'utilisation d'un déchet d'origine naturel en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son abondance en quantité importante souvent non valorisée. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objet de notre travail de recherche qui porte sur l'étude de la possibilité de la valorisation de la coquille d'amandes comme biosorbant des polluants organiques tels que les colorants. La coquille d'amandes est le matériel lignocellulosique formant l'endocarpe épais du fruit d'amandier et qui présente de 50% du poids total de la graine (Urrestarazu et al., 2005). Elle constitue par ce pourcentage une quantité importante de déchets nécessitant d'être réduits en l'exploitant, par exemple comme biosorbant.

Notre mémoire, comportera essentiellement deux parties, la première partie concerne une recherche bibliographique sur la problématique étudiée où dans le premier chapitre nous avons présenté l'adsorption, les facteurs influents sur la cinétique d'adsorption etc. La deuxième partie est consacrée pour les matériels et les méthodes utilisés dans notre expérimental ainsi que pour les résultats obtenus, présentés et interprétés.

Revue bibliographique

Chapitre II :
Généralités sur
l'adsorption

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par Kayser en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surface pleines voisines (Rolando et Malherbe, 2007), Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés.

1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface tandis que l'absorption est un phénomène de profondeur et de volume. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité (Vannice, 2005). Elle définit la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surface dissoutes dans l'eau (gaz, ion métallique, molécules organiques, constituants indésirables ou toxiques...).

2. Types d'adsorption

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique.

2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement est irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (Calvet, 1980). La chaleur d'adsorption relativement élevée est comprise entre 20 et 200 kcal/mol (Ferro-Garcia, 1998).

2.2. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal /mol (Calvet, 1980). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques types dipôle,

liaisons hydrogènes ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible), la physisorption est rapide et réversible (Senesi, 1998).

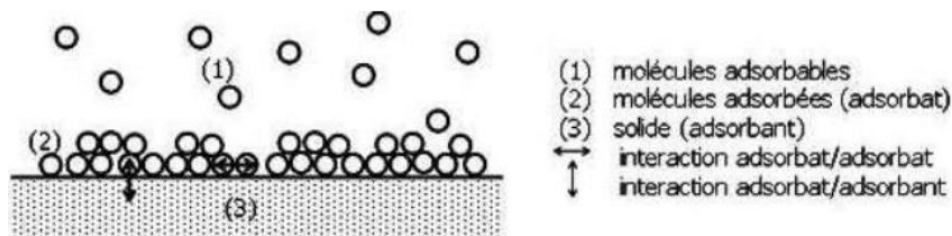


Figure 1. Schéma de l'adsorption physique.

La comparaison entre ces deux types d'adsorption se fait en se basant sur plusieurs critères, regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 1. Distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbats	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

3. Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption est un processus largement répandu pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants, elle a également une applicabilité large dans le traitement d'eaux résiduaires (Yu et Luo, 2014).

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants appelés adsorbats par un solide dit adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et le produit adsorbés. Il s'agit d'un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. Ce processus s'opère en plusieurs étapes :

- **Diffusions externe**

Correspond au transfert de soluté (un colorant) au sien de la solution à la surface externe de l'adsorbat, le transfert de la matière externe dépend à des conditions hydrodynamique de l'écoulement d'un fluide dans : un lit adsorbant.

- **Diffusions interne**

Les particules de fluide pénètrent à l'intérieure des pores. Elle dépend gradient de concentration du soluté.

- **Diffusions de la surface**

Au contact des sites actifs, elle correspond a la fixation des molécules sur la surfaces des pores (Benamraoui, 2014).

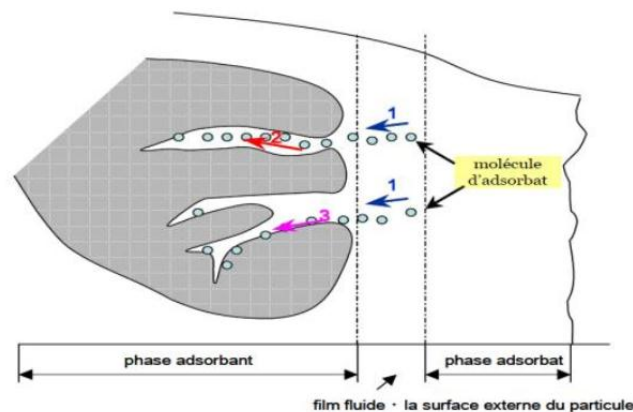


Figure 2. Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant.

4. Les facteurs influents l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs suivants :

- **Masse de l'adsorbant** : l'influence de la masse est également en fonction de la porosité du substrat
- **Masse de l'adsorbat** : les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc la probabilité d'être adsorbées est plus grande.

- **pH** : Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption (Rachid et *al*, 1992).
- **Température** : L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). ce qui nécessite de fixer la température de processus dès le départ (Yahiaoui, 2012).

5. Isotherme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par les isothermes d'équilibre dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à l'équilibre de l'adsorbé (C_e) et la quantité adsorbée sur la surface (q_e) (Albishri et *all.*, 2013). Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction d'adsorbé fixée à la surface d'adsorbant et la fraction restant libre en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange (Astier, 2010). ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide (Giles et Smith, 1974).

6. Classification Isotherme d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont Giles a proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale (Giles, 1974). La revue de (Limousine, 2007) présente une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes.

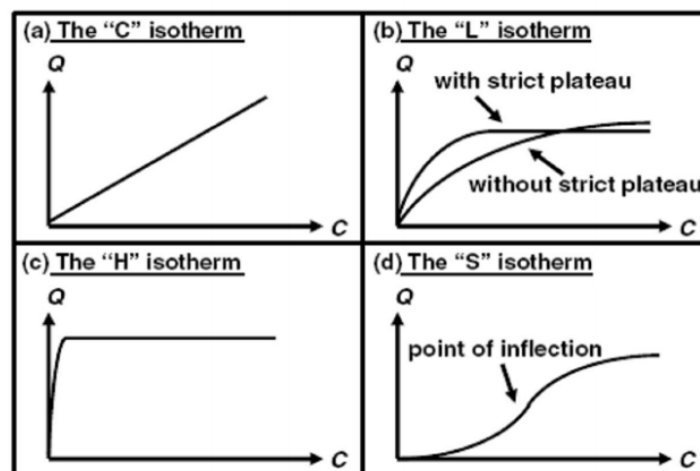


Figure 3. Les quatre types d'isothermes.

6.1. Isotherme de type H

La forme « H », dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique. Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur de boisorbant (Giles, 1974).

6.2. Isotherme de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (Giles, 1974).

6.3. Isotherme de type S

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbant augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface (Yaacoubi, 1991).

6.4. Isotherme de type L

La forme « L », dite de « Langmuir », correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Le type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant. Il est la plus commune et est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant (Limousin, 2007).

7. Modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isothermes d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre q_e et C_e (Volesky, 2003). La plupart de ces modèles sont présentés ci-après. On distingue (Tableau.2)

Tableau 2. Le Principe de les modèles isotherme.

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Langmuir 1	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{c_e} \times \frac{1}{q_m k_1} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ VS $\frac{1}{c_e}$
Langmuir 2	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{c_e}{q_e} = c_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times k_1}$	$\frac{c_e}{q_e}$ VS c_e
Langmuir 3	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$q_e = -\frac{1}{k_1} \times \frac{q_e}{c_e} + q_m$	$\frac{q_e}{c_e}$ VS q_e
Langmuir 4	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{q_e}{c_e} - k_1 \times q_e + k_1 \times q_m$	$\frac{q_e}{c_e}$ VS q_e
Langmuir 5	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{1}{c_e} = k_1 \times q_m \times \frac{1}{q_e} - k_1$	$\frac{1}{c_e}$ VS $\frac{1}{q_e}$
Freundlich	$q_e = k_f \times c_e^n$	$\ln q_e = \ln k_f + n \ln c_e$	$\ln q_e$ VS $\ln c_e$
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = \theta k_e \times c_e \exp(-\frac{q_e}{q_m})$	$\ln \frac{q_e}{c_e} = \ln(k_e q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{c_e}$ VS q_e
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(k_t \times c_e)$	$q_e = BT \ln k_t + BT \ln c_e$	q_e VS $\ln c_e$

Avec :

q_e : quantité de soluté absorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g);

q_m : capacité d'adsorption a la saturation (mg/g);

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l);

K_1 : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/g);

K_f : Constante de Freundlich (L/g);

n : intensité d'adsorption;

R : 8,314 J/mol.K;

T : température absolue (K);

Δq : variation d'énergie d'adsorption (J /mol);

K_t : constante de Temkin (L/mg)

Ce tracé permet de déterminer la pente $BT=q_m RT/ \Delta q$, 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 (Dorgan, 2003).

8. La biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants.

9. Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses. Le lignan, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche

10. Biosorbants modifiés par procédés physico-chimiques

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physicochimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, est séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre

Chapitre II :
Généralités sur
l'amande

L'amandier serait originaire des régions chaudes et sèches du Proche et du Moyen-Orient. Côté culture, on sait qu'elle se faisait en Chine il y a 3 000 ans et en Grèce, il y a 2 500 ans. Lors de la conquête de l'Espagne, les Arabes ont apporté avec eux des pépins d'agrumes et des noyaux d'amande qu'ils ont plantés. De là, l'amandier s'est répandu tout le long des côtes de la Méditerranée. Aujourd'hui, la Californie est le plus gros producteur d'amandes au monde 80 % de la production mondiale, suivie de près par États-Unis 49%. (ALBERT, 2018)



Figure 1. Régions productrices d'amandes.

1. Description

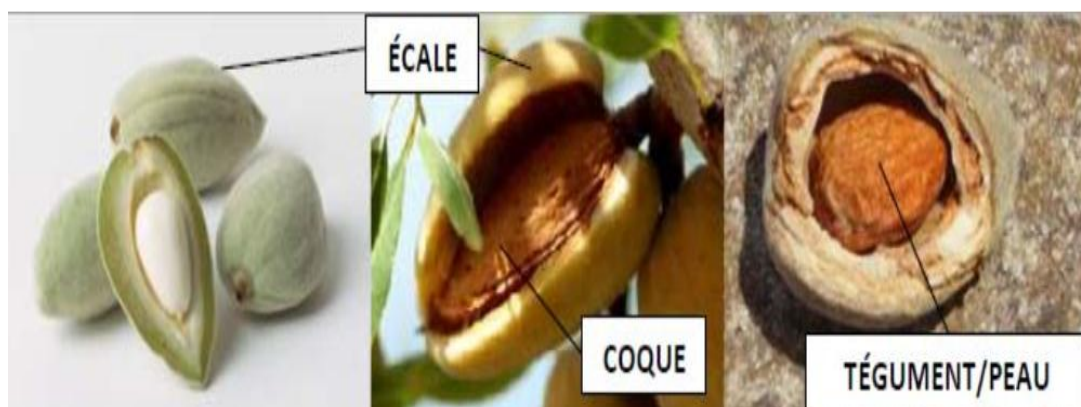
L'amandier (*Prunus dulcis*) est un arbre de la famille des *Rosaceae*, genre *Prunus amygdalus* (Tableau 01), connu par ses fleurs blanches ou rosées et d'une forme allongée et étroite. Il se présente comme un arbre dont la hauteur dépend de la race et de la variété : 6-8 m, parfois 10-12. En Afrique du Nord, la taille varie entre 3 et 5 m. Il vit en moyenne plus de 100 ans et se multiplie par semis ou par greffe. Son fruit est l'amande et est consommable par l'Homme. C'est une drupe, le mésocarpe a un aspect duveteux sous lequel se trouve un noyau allongé à coque plus ou moins dure selon les variétés : c'est l'endocarpe ou coque qui renferme 1 ou 2 graines appelées amandons. La graine est protégée par des téguments dont l'aspect change avec les variétés (couleur et rugosité) (Roberte, 1985).

Tableau 1. Taxonomie de l'amandier (*Prunus Amygdalus*) selon Felipe, (2000).

Ordre	<i>Rosales</i>
Famille	<i>Rosaceae</i>
Sous famille	<i>Amygdaloideae</i>
Genre	<i>Prunus</i>
Sous genre	<i>Amygdalus</i>

2. Morphologie de l'amande

L'amande est constituée fondamentalement de 3 parties (Ali et *al.*, 2010): Le noyau , la coquille (au milieu) et la coque (à l'extérieur) (Figure 2). La proportion de chacune varie en fonction de la variété et des effets de l'environnement. Elles représentent respectivement : 32,5%, 18,4% et 47,9% (Joy et *al.*, 1991).

**Figure 2:** Coupe longitudinale amande.

2.1. Le noyau ou l'amande

Les amandes se composent de deux cotylédons, et d'un embryon, protégés par des téguments plus ou moins lisses, dont la couleur peut varier du beige clair au brun noir selon les variétés (Vidaud, 1982). Les téguments protègent l'amande contre l'oxydation et les contaminations microbiennes (Joy et *al.*, 1991).

2.2. La Coquille ou endocarpe

Coque est Partie Interne du péricarpe (Figure 2), Il est protégé l'amande contre les chocs mécaniques tout particulièrement. Il est utilisé comme additifs alimentaires, en pharmaceutique et comme aliment de bétail. (Ali et *al.*, 2010).

2.3.La coque

Elle est constituée de la matière ligneuse formant l'endocarpe épais ou brou de l'amandier et représente 50% au poids sec du fruit. C'est une source de charbon actif, utilisée en industrie chimique, pharmaceutique et alimentaire (Ali et *al.*, 2010).

3. Culture de l'amandier :

L'amandier préfère un climat chaud et ensoleillé, sa floraison très précoce, impose une exposition abritée des vents froids, il préfère les sols caillouteux et profonds, redoute les sols argileux (lourds et compacts), n'aime pas l'humidité. Il s'adapte à la rigueur sur des sols sableux, composés de grès ou même de marnes (Silberfeld et *al.*, 2013). Selon les régions, (la floraison) (elle) s'étale de février jusqu'à la mi-avril, et précède toujours le développement des feuilles. Elle est relativement fugace, ne dure pas plus de 2 à 3 semaines (Silberfeld *et al.*, 2013)

4. Période de plantation

La plantation de l'amandier doit se dérouler après son entrée en repos végétatif (entre fin octobre et mi-novembre) et avant le redémarrage de la végétation (fin février-début mars), en évitant les périodes de gel. Dans les régions où les vents forts de nord-ouest peuvent entraîner le dessèchement des jeunes plants, il est conseillé de planter en fin d'hiver, juste avant la reprise végétative. (Evreinoff, 1952)

5. L'amande douce et l'amande amère

Il est possible de distinguer l'amandier d'amande douce (*Prunus dulcis*) et celui (*Prunus Amygdalus ou Amara*) par la couleur de leurs fleurs. L'arbre d'amandes douces a souvent des fleurs blanches alors que l'arbre produisant des amandes amères a souvent des fleurs roses.

L'amande amère possède des valeurs nutritionnelles identiques à celle de l'amande douce. Elle possède trois composants de base : le benzaldéhyde, l'amygdaline ou l'amygdalosite et le glycoside cyanogène. Il faut savoir qu'une gramme d'amygdalosite peut libérer près de 60 mg de cyanure et que l'huile naturelle d'amande amère renferme de 0,08 à 4% de cyanure⁸. Ces propriétés la rendent toxique et limite son utilisation (Selma, 2018).



Figure 3: Graines d'amandes douces.

6. L'utilisation de l'amande amère

a. Alimentation

- amandes par jours peuvent aider à une bonne digestion.
- Utilisée dans la fabrication d'amaretto en Italie, sirop d'orgeat en France et liqueur d'amande amère en Turquie.
- Utilisée dans la fabrication des macarons « aci badem » en Turquie.
- Peut être utilisée dans la fabrication de la margarine en raison de ses propriétés semi-séchant liées à la richesse des acides oléique et linoléique qu'elle contient.

b. Cosmétique

- Utilisée dans les soins capillaires Huile d'amande amère nourrit la racine des cheveux lorsqu'elles sont séchées.
- Utilisée dans le nettoyage et hydratation de la peau aide à éliminer les taches de rousseur et eczéma.
- Utilisée dans la parfumerie.

c. Pharmacologie, Phytothérapie, médecine traditionnelle

- Peut être utilisée pour casser les calculs rénaux.
- Propriétés anti inflammatoires, antispasmodiques.
- Propriétés diurétiques.
- A été utilisé dans la fabrication d'un médicament anticancérigène.
- Bon pour la toux. (Selma, 2018).

Partie expérimentale

Matériel et méthodes

Le présent travail a été réalisé au niveau des laboratoires pédagogiques du Département Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université de Boumerdès. Il consiste principalement en l'élimination du colorant de bleu de méthylène, par biosorption *in batch* en utilisant la coquille d'amandes (CA) comme support. En plus, il vise également la valorisation de cette biomasse qualifiée comme déchet organique souvent jeté par l'industrie agroalimentaire.

1. Présentation et préparation de l'adsorbant

Etant qualifié comme déchet organique, les coquilles d'amandes utilisées dans cette étude, sont un sous-produit naturel généré par l'utilisation ou la transformation des amandes douces, fruits issus des amandiers (*Prunus amygdalus*) qui, botaniquement appartiennent à la famille des Rosacées et à l'espèce *Prunus* (Figure 1). Elles étaient prélevées en février 2021 dans l'Entreprise « Dydo » située à Hammadi (Boumerdès). Ramenés dans des sacs en plastiques au laboratoire, les échantillons (5 kg environ) sont subits différents traitements de préparation.



Figure 1. Quelques coquilles d'amandes utilisées dans la présente étude.

Dans un premier temps, la masse des coquilles a subit un triage pour en débarrasser toute sorte d'impuretés et en éliminer les parties indésirables, puis un broyage manuel afin de la réduire en petites tailles, suivi d'un lavage avec l'eau ordinaire. La masse réduite en poudre de différentes granules a ensuite subit un étuvage à 100°C puis tamisage à l'aide d'une série de tamis dont la dimension varie de 300 à 800 μm . La granule dont la taille est de l'ordre de 400 μm a été maintenue pour être utilisée dans les différents essais de la biosorption (Figure 2).

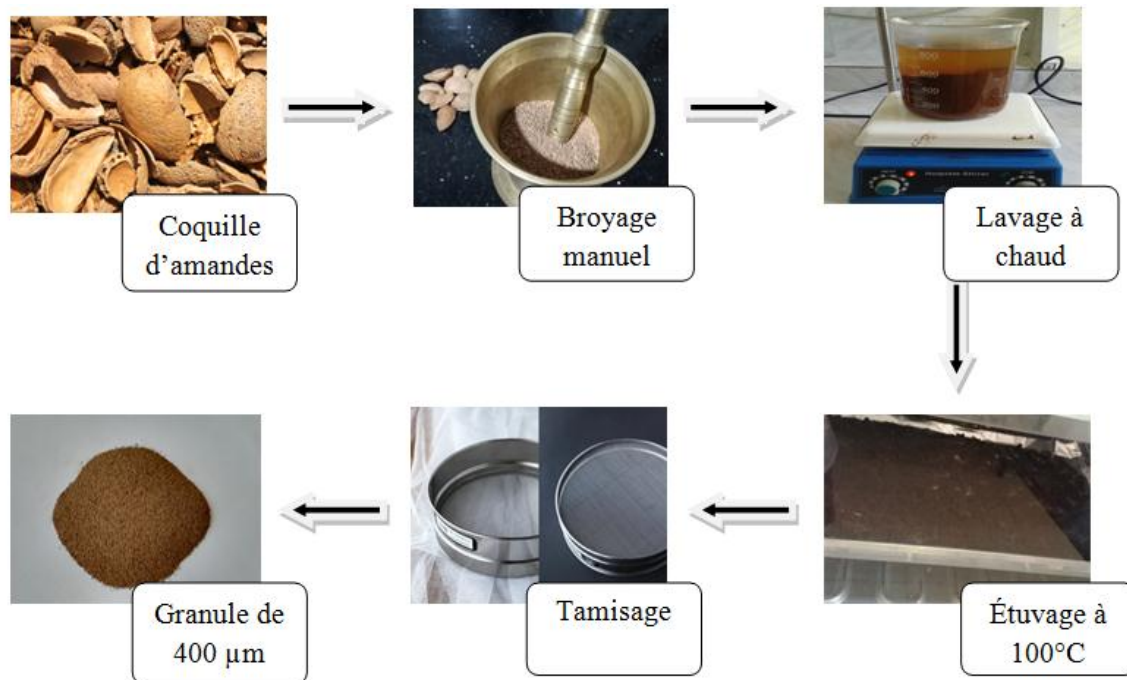


Figure 2. Diagramme de préparation de l'adsorbant.

2. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant

Plusieurs analyses physicochimiques ont été effectuées afin de caractériser notre adsorbant.

- Le pH_{pzc} (pH du point de charge zéro ou nulle) ;
- Taux d'humidité ;
- Taux de cendres ;
- Densité réelle, densité apparente et porosité entre les granules de la poudre.

2.1.Détermination du pH

Le pH_{pzc} correspond à la valeur du pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 20ml de l'eau distillée en bécher et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 1 et 13) par addition de solution de NaOH ou HCl concentré. On ajoute ensuite à chaque bécher 0,1g d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation $N^{\circ}=2$, à température ambiante, pendant 24h. Chaque 30mn on mesurant le pH et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec la droite $y=x$ donne le pH de point de charge nulle pH_{pzc} (le point isoélectrique) de matériau.

2.2.Détermination de la teneur en eau de la CA

❖ 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 $105^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \text{C}$, jusqu'à l'élimination totale de l'eau.

❖ Mode opératoire

Dans des creusets en porcelaine, on introduit 0,5 g d'échantillon de coquille d'amandes préalablement broyés, les introduire ensuite dans une étuve réglée à $105 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures. Dans un dessiccateur le poids de l'ensemble est surveillé après refroidissement jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

❖ Expression des résultats

La teneur en eau est déterminée selon la formule suivante :

$$W = \frac{M_e \times 100}{M_s}$$

Avec:

W : Taux d'humidité en pourcentage ;

M_s : Masse de solide (en g) ;

M_e : Masse d'eau (en g).

2.3.Détermination de la teneur en cendres

❖ Principe

Il s'agit de la partie inorganique, amorphe, inerte et inutilisable 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

Introduire dans des creusets en porcelaine 2g d'échantillon broyé de gland de chêne et les placer dans l'étuve réglée à $550 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures. Après refroidissement dans un dessiccateur, peser l'ensemble et noter le poids, ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

❖ Expression des résultats

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

$$Cd = \frac{(Pi - P0) \times 100}{P}$$

Avec :

Cd : Les cendres en pourcentage ;

Pi : Masse (cendre –creuset) après l'étuvage (en g) ;

P0 : Masse de creuset vide (en g) ;

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

2.4.Détermination de la densité apparente, la densité réelle et la porosité entre les granules de la poudre

Les densités apparente et réelle sont déterminées de la façon suivante :

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

La densité apparente est calculée selon l'expression suivante :

$$\text{la densité apparente} = m/Va$$

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

$$\text{la densité réelle} = m/Vr$$

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

$$p\% = \frac{(\text{la densité réelle} - \text{la densité apparente}) \times 100}{\text{la densité réelle}}$$

2.5.Analyse des groupements chimiques par FT-IR

Nous avons utilisé l'infrarouge (IR) pour identifier des groupes fonctionnels présents à la surface de biosorbant préparé à partir de la CA, présents plusieurs bandes d'absorption. Les spectres (IR) présentés sur la Figure 2(résultats et discussion), nous montre l'analyse de biosorbant préparés avant et après la biosorption.

L'analyse de la CA a été réalisée par spectromètre FT-IR (PERKINELMER)

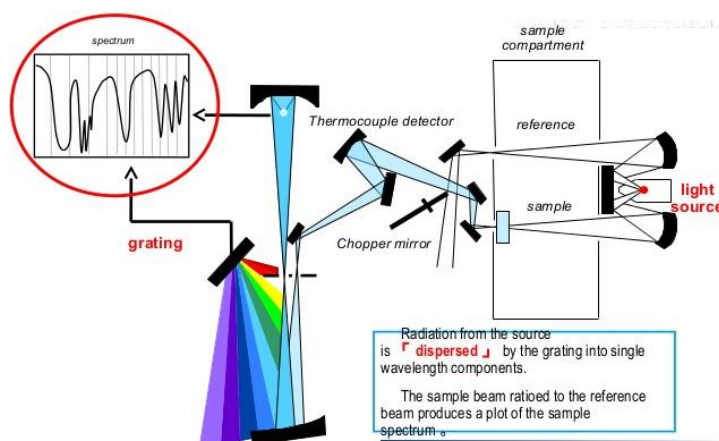


Figure 3. Principe d'analyse des groupements chimiques par FT-IR.

3. Présentation et préparation de l'adsorbant

Le colorant du bleu de méthylène (BM) a été utilisé dans cette étude comme adsorbant.

3.1. Présentation du colorant

Il s'agit d'un composé organique soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Le bleu de méthylène est un dérivé azoté, c'est le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Sa formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ce qui lui donne une masse molaire de 319,85 g/mol (Figure 4). L'absorbance maximale du BM est observée à 660 - 665 nm. En termes de toxicité, ce colorant peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et entraîner des cas d'anémie après une adsorption prolongée.

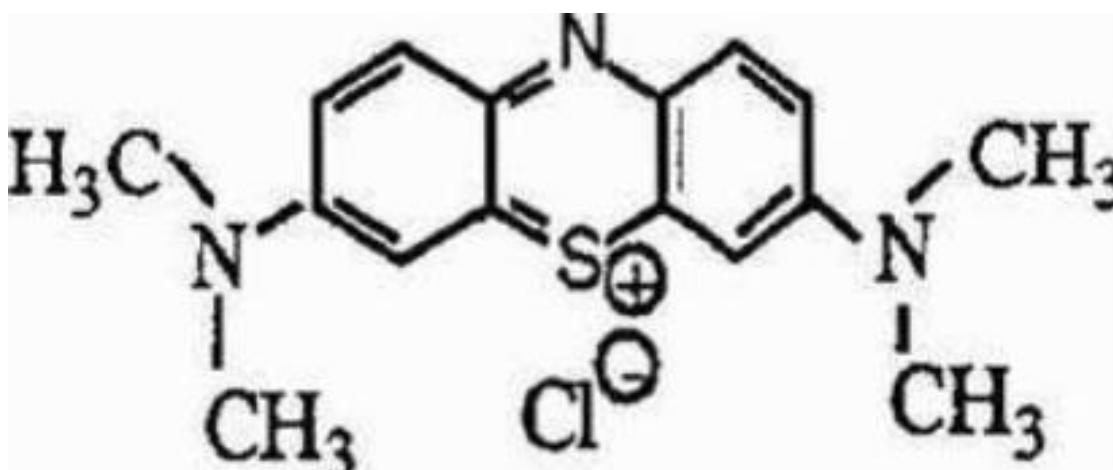


Figure 4. Structure chimique du bleu de méthylène.

3.2. Préparation de la solution du colorant

Les solutions aqueuses du BM ont été préparées, pour tous les essais de biosorption, par la solubilisation de la quantité nécessaire dans de l'eau distillée selon la concentration cherchée.

3.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max})

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du BM, par spectrophotométrie, la détermination de l'absorbance maximale caractéristique à cette substance chimique est nécessaire. Pour cela un balayage a été effectué automatiquement à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (T60 UV/Vis, PG INSTRUMENT) en faisant varier continuellement l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de la lumière dans la gamme optique étalant de 400 à 800 nm. Le balayage a été fait en utilisant une solution de 0,05 mg de BM/ml. Selon le spectre ainsi obtenu, l'absorbance maximale du BM a été observée à 663 nm.

3.4. Préparation de la courbe d'étalonnage du colorant

Afin de quantifier la concentration en BM résiduelle après sa biosorption sur la CA, une courbe d'étalonnage a été tracée initialement sur la base de la loi de Beer-Lambert. Pour cela, une série de solutions de BM dont la concentration varie de 0 à 5 mg/L ont été préparées par dilution à partir d'une solution mère de 5 mg/L. L'équation ainsi obtenue était :

$$Abs = 0,2757 \times [BM] + 0,0057 ; R^2 = 0,992.$$

4. Biosorption du BM par la coquille d'amandes

L'élimination du BM par les CA dans une solution aqueuse a été étudiée par biosorption *in batch* en introduisant une quantité précise de la poudre de coquilles dans un bécher de 100 ml contenant un volume approprié de solution de BM maintenu sous agitation continue et assurée par une plaque agitatrice chauffante durant 24 heures. Les essais de biosorption ont été réalisés dans des conditions variables de pH de solution, de concentration en BM, de dose en coquilles et de température. L'ajustement du pH selon le cas a été fait par l'acide HCl concentré ou par la base NaOH (1N). La quantité du BM éliminée (q) a été calculée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$$

Avec :

C_i : concentration initiale en BM (mg/l) ;

C_f : concentration finale (mg/l) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : dose de la CA (g).

4.1. Modélisation et optimisation par le plan d'expériences

Dans cette étude, l'optimisation consiste en la détermination des conditions dans lesquelles la quantité de biosorption soit maximale. C'est pour cela et dans un premier lieu la biosorption a subi une étude d'optimisation au moyen de la méthodologie d'expériences.

4.1.1. Choix des facteurs de la biosorption

Quatre facteurs ont été tenus en compte : la température, le pH de solution, la durée de contact, la dose en biosorbant et la concentration initiale en BM.

Le Tableau 1, Montre les niveaux de variation des différents facteurs.

Tableau 1. Les facteurs optimisés dans le présent expérimental.

Paramètres	Niveaux				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Température (°C)	20	25	30	35	40
Dose (g)	0,5	1	1,5	2	2,5
Concentration initiale (mg/l)	40	80	120	160	200
pH	6	8	10	12	14

α : point d'expérience en dehors du domaine d'essais.

4.1.2. Choix du plan

Pour modéliser et optimiser la biosorption du BM nous avons opté pour le plan « surfaces de réponse » (RSD) dans lequel le plan 'Composite centré' (CC) a été choisi.

4.1.3. Construction de la matrice d'essais

La construction de la matrice d'essais a été proposée par le logiciel Minitab 16 (Tableau 2). Etant fonction du nombre de facteurs, le nombre d'essais ainsi nécessitant d'être réalisé a été 30 essais et qui ont été répartis comme suit : Points du cube : 16 ; Centres du cube : 4 ; Axes : 8 ; Centres en axial : 2.

Tableau 2. Matrice d'expériences avec valeurs codées.

Nombre d'essai	pH	Température (°C)	Concentration initial C_0 (mg/l)	Dose (g)
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	+1
3	+1	+1	+1	+1
4	-1	+1	-1	+1
5	-1	+1	+1	+1
6	-1	+1	+1	-1
7	+1	-1	+1	+1
8	0	0	0	0
9	+1	+1	+1	-1
10	+1	+1	-1	-1
11	+1	+1	-1	+1
12	0	0	0	0
13	+1	-1	+1	-1
14	+1	-1	-1	-1
15	0	0	0	0
16	-1	-1	+1	+1
17	-1	-1	-1	+1
18	-1	+1	-1	-1
19	-1	-1	+1	-1
20	0	0	0	0
21	0	$+\alpha$	0	0
22	0	0	$+\alpha$	0
23	0	0	0	0
24	0	0	0	$-\alpha$
25	0	$-\alpha$	0	0
26	$+\alpha$	0	0	0
27	0	0	0	0
28	0	0	0	$+\alpha$
29	$-\alpha$	0	0	0
30	0	0	$-\alpha$	0

4.1.4. Modélisation de la biosorption

La modélisation des résultats de la matrice est effectuée par le logiciel. L'adéquation du modèle proposé est vérifiée par la statistique du coefficient de détermination (R^2).

4.1.5. Analyses du plan d'expériences

Minitab 16 a été utilisé pour analyser les résultats du plan d'expériences, modéliser et optimiser la biosorption.

4.2. Cinétique de la biosorption du BM dans les conditions optimales

4.2.1. Détermination de la cinétique

Dans les conditions optimales, l'étude de la cinétique de biosorption a été réalisée par l'introduction de 0,5 g de coquilles dans un bécher contenant 100 ml de solution de BM dont la concentration est de 200 mg/L et le pH est 14. L'expérience est maintenue sous agitation (même vitesse que précédemment) continue à 36,1 °C. La quantité du BM éliminée (q_t , mg/g) a été calculée suivant des intervalles régulières de temps fixées préalablement et variant de 2 min jusqu'à 1440 min selon la relation suivante:

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

Le temps correspond à la quantité d'équilibre biosorbat/biosorbant est la durée nécessaire pour que la biosorption atteigne son maximum (ou son équilibre). Elle a été déterminée afin d'être tenu en compte lors de la détermination des isothermes.

4.2.2. Modélisation de la cinétique

Pour modéliser la cinétique de biosorption du BM, deux modèles, les plus fréquemment utilisés dans la littérature, ont été sélectionnés:

➤ *Modèle de pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898)*

Son équation linéaire est de la forme suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - Kt$$

Avec:

q_t : quantité de soluté adsorbé au temps t en (mg/g) ;

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg/g) ;

K_1 : constante cinétique (ml/min).

➤ *Modèle de pseudo-deuxième ordre (Ho et Mckay, 1999)*

Pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo- second ordre suit l'équation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Avec:

q_t : la quantité de soluté adsorbé au temps t en (mg/g) ;

q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en (mg/g) ;

K_2 : une constante cinétique (g/mg.min).

4.2.3. Vérification de l'adéquation des modèles

L'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux de la cinétique a été vérifiée statistiquement, dans un premier temps par le calcul du coefficient de détermination (R^2) donnée par Excel (2010), puis par l'erreur relative RMSE calculée selon la relation suivante :

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

Avec :

q : quantité de BM adsorbé ;

n : nombre d'essai ;

p : nombre de paramètre.

4.3. Isothermes de la biosorption du BM dans les conditions optimales

4.3.1. Détermination des isothermes

Les isothermes de biosorption ont été déterminées dans les conditions optimales selon le même protocole suivi pour la détermination de la cinétique (paragraphe 4.2.1). Le temps de de contact était le temps d'équilibre déterminée dans cette partie d'étude.

4.3.2. Modélisation des isothermes

Les modèles de Langmuir (Langmuir, 1918) et celui de Freundlich (Freundlich, 1906) ont été testé pour modéliser l'isotherme de biosorption du BM par les coquilles d'amandes.

➤ Modèles de Langmuir

La linéarité de l'équation est :

$$C_e/q_m = (1/q_m).C_e + 1/(K_l.q_m)$$

Avec :

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L) ;

q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche ;

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

➤ **Modèle de Freundlich**

La linéarité de l'équation est :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Avec :

q_e : Est la quantité de soluté adsorbé par unité de poids de CA (mg/g). ;

C_e : la concentration à l'équilibre de soluté dans la solution globale (mg/L). ;

K_f : constante indicative de la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g). ;

$1/n$: constante indique l'intensité de l'adsorption.

5. Analyses statistiques

Etant la moyenne d'au moins trois reprises d'essai, les résultats d'analyses physicochimiques du biosorbant ont été calculés par Excel 2010. Les calculs de la modélisation de la cinétique ainsi que des isothermes ont été également effectués par ce logiciel.

*Résultats et
Discussions*

1. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant

Le Tableau 1, regroupe quelques propriétés physicochimiques de notre adsorbant.

Tableau 1. Quelques propriétés physicochimiques de la coquille d'amandes.

Paramètres	Moyenne	Ecartype
Teneur en eau, g/100g Mh (avant séchage)	9,130	0,217
Teneur en matières solides, g/100g Mh	90,87	0,217
Teneur en cendres, g/100g Mh	2,133	1,057
Teneur en matières organiques, g/100g Mh	97,867	1,057
Densité apparente, g/ml (prés séchage)	0,517	0,001
Densité réel, g/ml (prés séchage)	0,565	0,001
Porosité, % (prés séchage)	8,6	0,418

1.1. Teneur en cendres et en matières organiques

La CA analysée est caractérisée par un taux de cendres faible (2,133g/100g Mh), et par conséquent une quantité en matières organiques assez élevée (97,867g/100g Mh). Rappelons que ces dernières constituent la fraction primordiale dans les adsorbants naturel du faite qu'elles renferment les éléments chimiques responsables de l'adsorption : la coquille d'amandes est un composé organique composé essentiellement des fibres formants ce qu'on appelle la matrice ligno-cellulosique ; c'est au niveau de cette matrice que se concentrent les groupements fonctionnels. La valeur de taux de cendre obtenu par Trachi, 2015 est (0,91g/100g Mh).

1.2. pH du point de la charge nulle (pH_{pcz})

La Figure 1 indique que la droite ($y = X$) se coupe avec la ligne (pH_{final} en fonction de $\text{pH}_{\text{initial}}$) au point 7. Ce qui explique que notre adsorbant se caractérise par un pH_{pcz} 7. De ce fait, notre matériel végétal a une charge totale positive dans la zone où le pH est inférieur à 7 et il a une tendance de capter les éléments anioniques, par contre il est chargé négativement quand le pH du milieu est supérieur à 7, ce qui lui permet de fixer des espèces cationique. Rappelons que le BM est un colorant cationique s'absorbe mieux dans un milieu de pH plus alcalin.

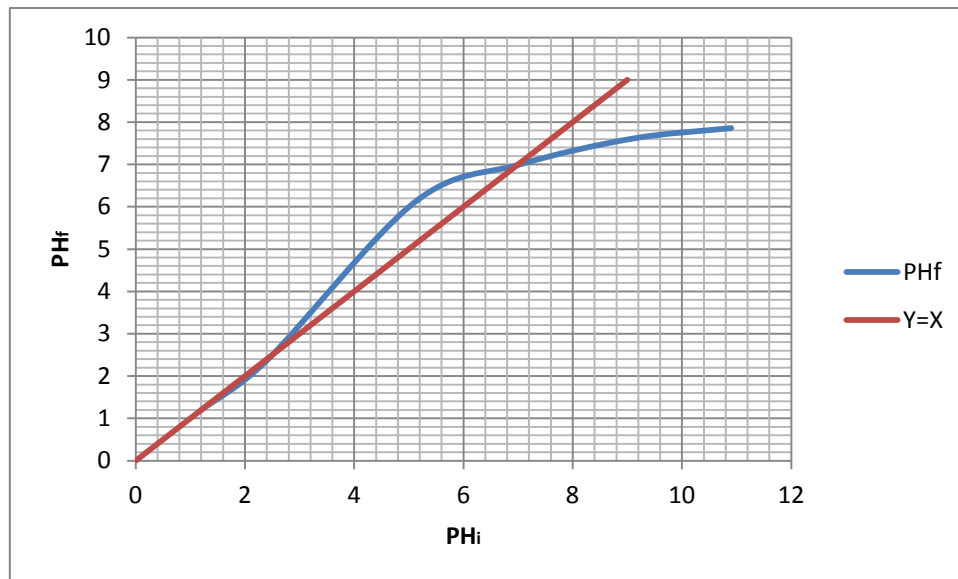


Figure 1. pH de point de charge nulle de la CA.

Des résultats similaires (Bouaziz, 2019; Grover et *al.*, 1977; Adda et Ais, 2018) ont été observés pour différents biosorbants et qui confirment que leur pH_{pcz} voisinant souvent la neutralité.

1.3. Analyse par FT-IR

Les spectres TF-IR avant et après adsorption de BM sur le biosorbant sont illustrés par la Figure 2.

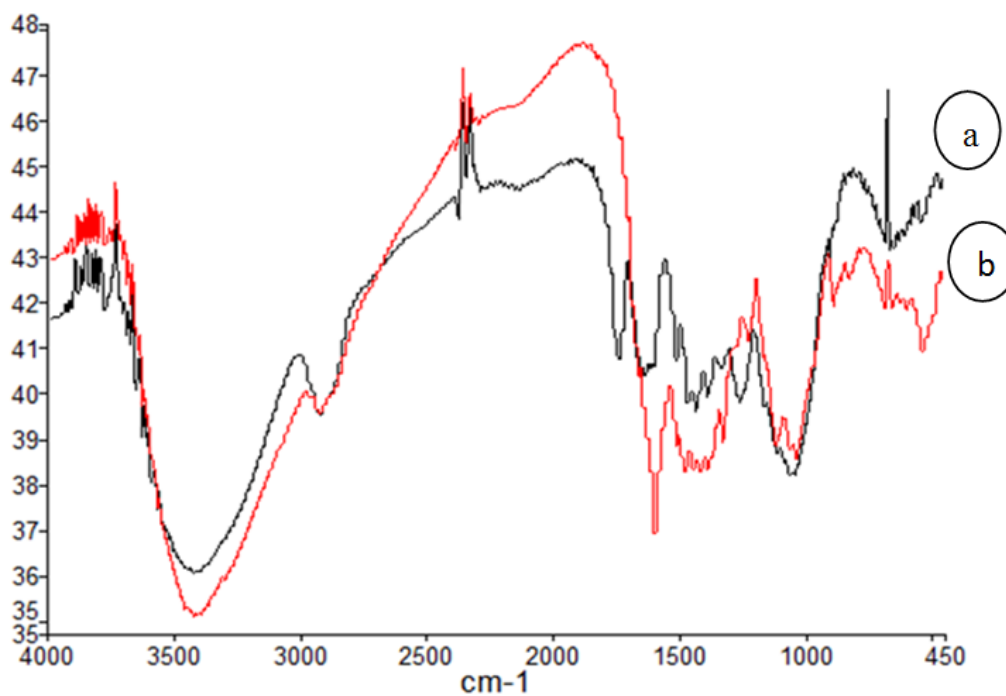


Figure 2. Spectre IR-TF de la CA avant (a) et après (b) la biosorption.

Le Tableau 2, regroupe les groupements fonctionnels de la coquille d'amandes avant et après la biosorption.

Tableau 2. Groupements fonctionnels de la CA avant et après biosorption.

Longueur d'onde (Cm ⁻¹)		Groupement fonctionnel
Avant biosorption	Après biosorption	
3679,28	3678,35	O-H _{libre} Alcool
3435,02	3434,74	N-H Amin primaire
1638,38	1595,15	N-H
1428,59	1416,73	C-O
1056,04	1032,11	C-X
673,28	674,30	C-H alcènes cis-di substitués
662,58	532,43	C-X chloroalcanes
-	882,98	C-H benzène méta-disub
2929,34	-	C-H méthylène
1738,42	-	C=O ester
1260,52	-	C-O

L'analyse par FT-IR permet d'identifier les groupements fonctionnels susceptibles d'être présents à la surface d'un adsorbant. Le Tableau 2 rassemble les différents groupes déterminés avant et après biosorption et qui peuvent être des sites potentiels pour l'adsorption de molécules de l'adsorbat.

Les spectres trouvent dans cette étude son pareil au spectre obtenu par (Bouaziz, 2019). Les mêmes groupements fonctionnels à l'exception de la présence de la liaison (N-H) dans nos spectres.

La Figure 2, révèle que la CA est une matière naturellement poreuse. Ceci fait que cette matière ait une certaine aptitude de biosorption. La porosité, faut-il le noter, permet d'augmenter la surface spécifique de l'adsorbant et en conséquence le nombre de sites actifs

sur lesquels peuvent se fixer les molécules tels que le BM, ce qui permet d'accroître la capacité d'adsorption.

2. Résultats de la biosorption selon le plan CC

Obtenue suivant la matrice d'essais, la capacité de décoloration (R, %) par biosorption est présentée dans le Tableau 3.

Tableau 3. Elimination du bleu de méthylène par biosorption sur la CA.

Essai	pH (A)	T, °C (B)	C ₀ , mg/l (C)	D, g (D)	R%
1	8	25	80	1	93,158
2	12	25	80	2	95,287
3	12	35	160	2	94,584
4	8	35	80	2	93,740
5	8	35	160	2	92,142
6	8	35	160	1	92,460
7	12	25	160	2	93,704
8	10	30	120	1,5	91,537
9	12	35	160	1	95,916
10	12	35	80	1	96,782
11	12	35	80	2	95,512
12	10	30	120	1,5	91,337
13	12	25	160	1	92,646
14	12	25	80	1	93,966
15	10	30	120	1,5	91,537
16	8	25	160	2	93,040
17	8	25	80	2	95,293
18	8	35	80	1	94,296
19	8	25	160	1	91,168
20	10	30	120	1,5	91,437
21	10	40	120	1,5	88,149
22	10	30	200	1,5	90,626
23	10	30	120	1,5	91,337
24	10	30	120	0,5	97,628
25	10	20	120	1,5	86,231
26	14	30	120	1,5	98,869
27	10	30	120	1,5	91,537
28	10	30	120	2,5	98,430
29	6	30	120	1,5	96,718
30	10	30	40	1,5	93,745

Le Tableau 3, indique clairement l'influence de la variation des facteurs sur la capacité de biosorption du colorant ; de ce fait, le rendement d'élimination du BM varie de 86,231% (essai 25) à 98,869% (essai 26).

3. Modélisation et optimisation de la biosorption par le plan CC

3.1. Analyses statistiques du plan CC

Rappelons que l'analyse du plan CC a été effectuée par le logiciel Minitab 16 qui donne le calcul des effets des différents facteurs sur le rendement ainsi que les statistiques de l'ANOVA. Dans le Tableau 4 sont présentés les effets estimés pour le rendement d'élimination du colorant.

Tableau 4. Effets estimés pour le rendement de décoloration (R, %).

Effet	Estimation
A (pH)	3,23403
B (Température, °C)	1,834
C (Concentration initiale, mg/L)	-3,10167
D (Dose en biosorbant, g/L)	0,752
AA	13,7557
AB	3,606
AC	1,49
AD	-1,678
BB	-8,45115
BC	0,959
BD	-4,931
CC	1,53985
CD	-0,175
DD	13,2269

Selon le Tableau de l'ANOVA (Tableau 4), 7 effets ont des probabilités inférieures à 0,05, ce qui indique qu'ils sont significativement différents de zéro au niveau de confiance de 95,0%. Il s'agit des effets A (pH), B (Température), C (concentration initiale) et les interactions AA, BB, BD et DD. Le reste des effets étant non significatifs.

Tableau 5. Analyse de la variance pour le rendement d'élimination du BM.

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Rapport F	Proba
A:Ph	15,6885	1	15,6885	15,69	0,0001
B:T, °C	5,04533	1	5,04533	5,05	0,0247
C:C0, mg/L	14,4305	1	14,4305	14,43	0,0001
D:D, g/L	0,848256	1	0,848256	0,85	0,3570
AA	81,0946	1	81,0946	81,09	0,0000
AB	3,25081	1	3,25081	3,25	0,0714
AC	0,555025	1	0,555025	0,56	0,4563
AD	0,703921	1	0,703921	0,70	0,4015
BB	30,6094	1	30,6094	30,61	0,0000
BC	0,22992	1	0,22992	0,23	0,6316
BD	6,07869	1	6,07869	6,08	0,0137
CC	1,0162	1	1,0162	1,02	0,3134
CD	0,00765625	1	0,00765625	0,01	0,9303
DD	74,9784	1	74,9784	74,98	0,0000
Erreur totale	0,125851	15	0,00839006	0,01	1,0000
Ecart-type externe			1,0		
Total (corr.)	245,803	29			
R ² = 99,9488 pourcent(s)					
R ² (ajusté pour les ddl) = 99,901 pourcent(s)					
Erreur-type d'estimation = 0,0915973					
Erreur absolue moyenne = 0,0544483					

Ce résultat est confirmé également par le graphique de Pareto indiqué dans la Figure 3. Le Tableau 5 regroupe l'ensemble des coefficients qui influent significativement sur la capacité de biosorption.

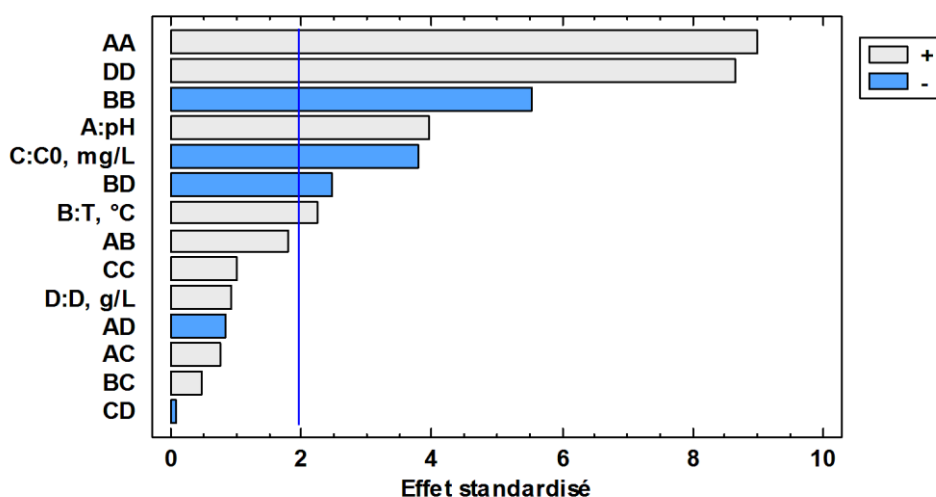
**Figure 3.** Graphique de Pareto standardisé pour le rendement d'élimination du BM par la CA.

Tableau 6. Coefficients de régression pour le rendement d'élimination du BM.

Coefficient	Estimation
Constante	112,028
A (pH)	-9,510
B (Température, °C)	2,474
C (Concentration initiale, mg/L)	-0,087
D (Dose en adsorbant, g/L)	-9,839
AA	0,429
AB	0,045
AC	0,002
AD	-0,209
BB	-0,042
BC	0,001
BD	-0,246
CC	0,000
CD	-0,001
DD	6,613

Selon ce Tableau 6, la variation du rendement d'élimination peut être décrite par la régression suivante :

$$R (\%) = 112,028 - 9,510 A + 2,474 B - 0,087 C - 9,839 D + 0,429 A^2 + 0,045AB + 0,002AC - 0,209 AD - 0,042 B^2 + 0,001 BC - 0,246 BD + 0,001C^2 - 0,001CD + 6,613 D^2$$

La biosorption du BM suivant la CC est bien décrite par cette régression vue la valeur élevée du coefficient de détermination (R^2) (Tableau 4) : La statistique du R^2 indique que 99,948 de la variabilité de R% sont expliqués par ce modèle ce qui traduit la bonne adéquation du modèle aux résultats expérimentaux.

3.2.Optimisation par le plan de surface de réponse

Pour rappel, l'optimisation de la biosorption est de maximiser, par les combinaisons des niveaux des facteurs, l'élimination du colorant. Suivant le logiciel, le maximum de biosorption atteint est de 99,4% et qui a été obtenu dans les conditions optimales indiquées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Conditions optimales pour l'élimination du BM par la CA.

Facteur	Bas	Haut	Optimum
Ph	6,0	14,0	14,0
Température, °C	20,0	40,0	36,273
Concentration initiale en BM, mg/L	40,0	200,0	49,53
Dose en biosorbant, g/L	0,5	2,5	0,5

4. Cinétique de biosorption du BM

4.1. Effet du temps sur la quantité en BM éliminée

La Figure 4, illustre l'effet du temps sur la quantité en BM éliminée à différentes concentrations initiales.

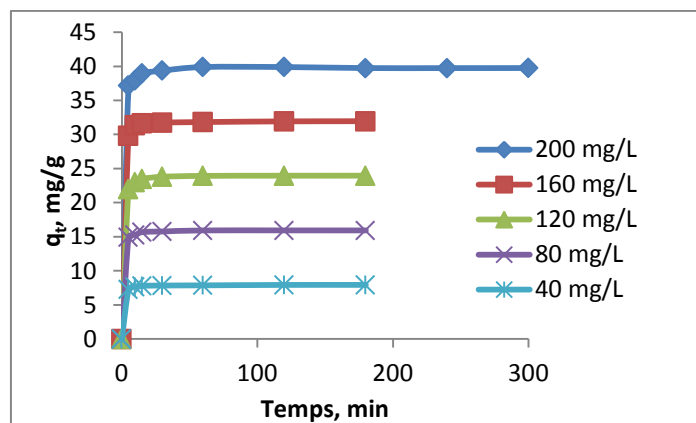


Figure 4. Cinétiques de la biosorption du BM par la CA.

Pour les cinq concentrations initiales en BM, l'effet du temps passe par une phase accélérée correspond à une fixation rapide des molécules de BM sur le support, suivie d'une phase stationnaire peut être traduit par un épuisement de molécules contenues dans la solution aqueuse ou par une saturation des sites de fixation sur le support adsorbant. La fixation accélérée du colorant peut être justifiée par la disponibilité des sites actifs, qui après certain temps commencent à se saturer jusqu'à un palier quasi stationnaire traduisant un équilibre installé entre l'adsorbat et l'adsorbant et définissant ainsi le temps d'équilibre (t_e). Le Tableau 8 regroupe le temps et la quantité (q_e) d'équilibre en BM pour différentes concentrations initiales.

Tableau 8. Temps et quantité d'équilibre en BM.

Concentration initiale en BM (mg/L)	t_e (min)	q_e (mg/g)
40	40	7,9428
80	40	15,9489
120	40	23,9808
160	40	31,9488
200	40	39,8406

Il est clair de constater que la quantité d'équilibre augmente en fonction de l'augmentation de la concentration initiale en BM. Ceci explique la capacité élevée de l'élimination du colorant par la CA, traduite par l'épuisement de la solution en ces molécules, et ce quel que soit la concentration.

4.2. Modélisation de la cinétique

Les valeurs élevées de la statistique du R^2 indique que la cinétique de biosorption est parfaitement décrite par le modèle pseudo-2eme-ordre et ce pour les cinq concentrations testées (Tableau 9).

Tableau 9. Coefficient de détermination (R^2) des modèles testés.

Concentration initiale, mg/L	Pseudo 1 ^{er} ordre	Pseudo 2 ^{er} ordre
40	0,7564	1
80	0,7769	1
120	0,788	1
160	0,6403	1
200	0,7621	1

Ceci est confirmé par la corrélation élevée ($R^2 = 0,999$) entre les résultats expérimentaux et ceux prédits par ce modèle (Tableau 9).

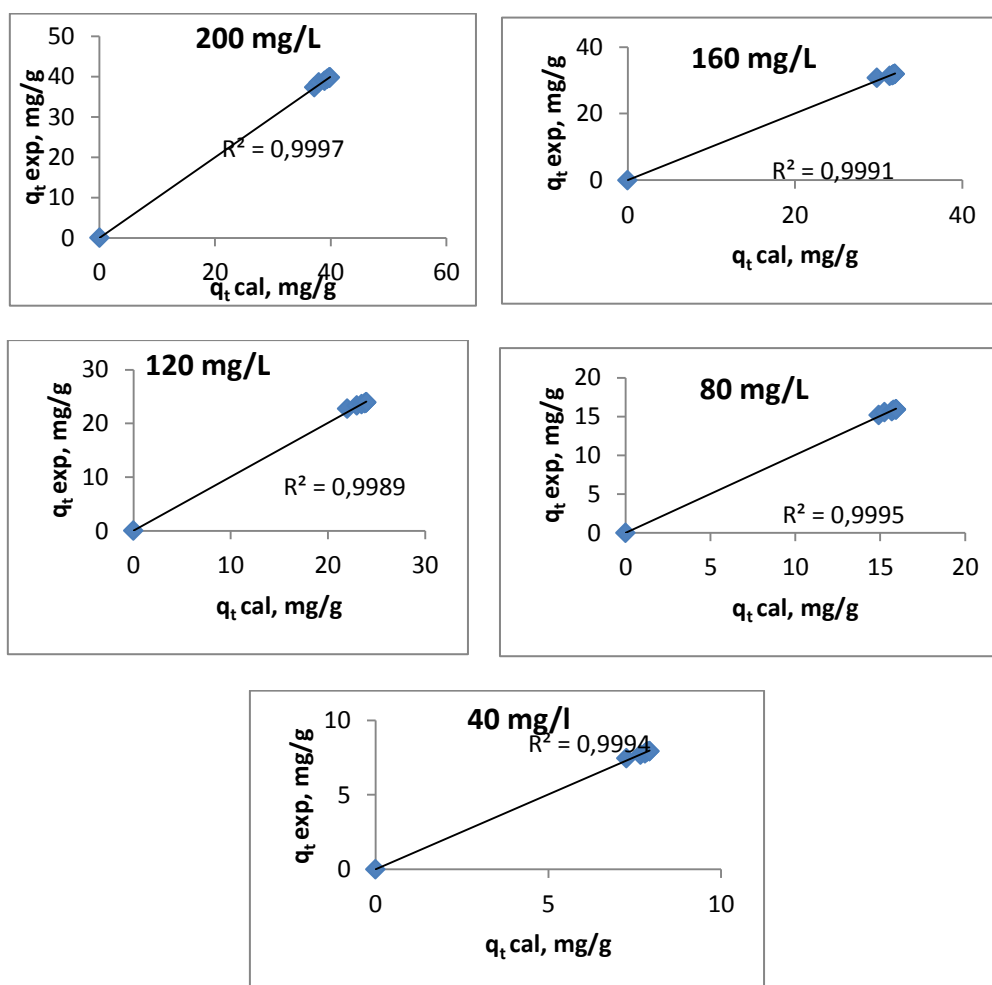


Figure 5. Corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits par le modèle P-2^{eme}-ordre.

Les paramètres cinétiques du modèle P-2^{ème} ordre ont été déterminées pour les cinq concentrations initiales et présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10. Constantes cinétiques du modèle P-2eme ordre.

Concentration initiales en BM, mg/L	K_2 , mg/g.min ⁻¹	q_e , mg/g
40	0,3792	7,9428
80	0,2426	15,9489
120	0,1499	23,9808
160	0,1580	31,9488
200	0,0741	39,8406

5. Isothermes des isothermes de la biosorption du BM

5.1.Détermination expérimentale des isothermes

Les résultats des isothermes de biosorption sont montrés dans la Figure 6.

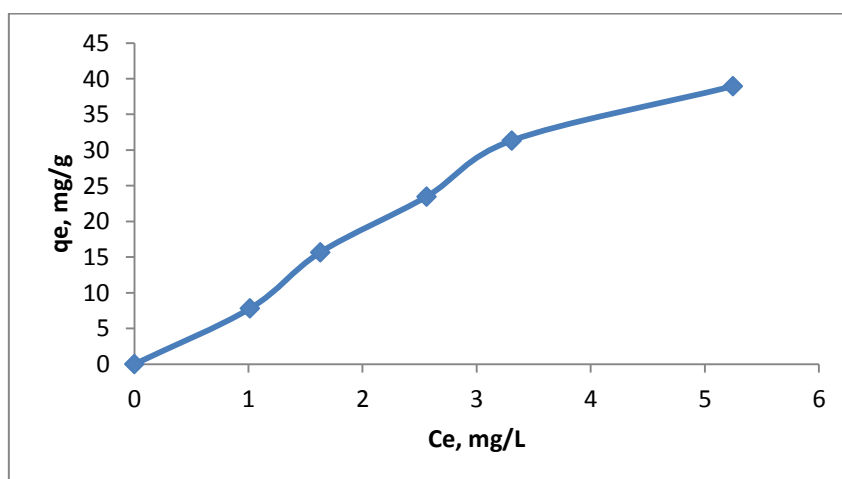


Figure 6. Résultats expérimentaux des isothermes d'élimination du BM par CA.

5.2.Modélisation des isothermes

Comme le montre le Tableau 11, la valeur élevée de la statistique du coefficient de détermination ($R^2 = 0,9633$) indique que le modèle de Freundlich est le mieux adéquat pour l'explication des résultats. Le modèle de Langmuir a présenté de très faibles valeurs de R^2 . L'adéquation du modèle de Freundlich est attestée également par la superposition des données expérimentales à celles prédites qui est confirmée à son tour par la bonne corrélation ($R^2 = 0,9475$) entre les deux paramètres, comme le montrent les Figures 7 et 8.

Tableau 11. Vérification de l'adéquation des modèles aux isothermes.

	Langmuir	Freundlich
R^2	<0,8	0,9633

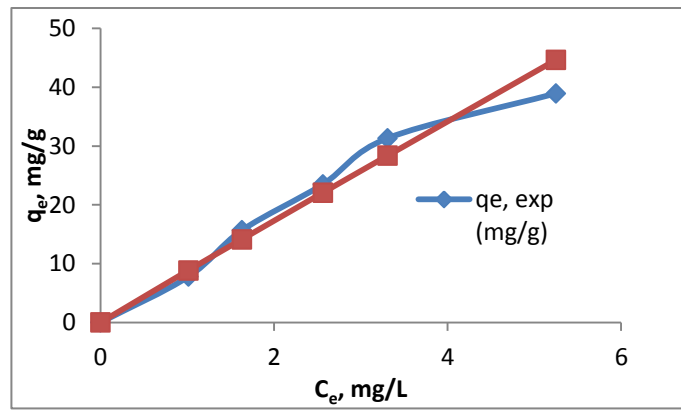


Figure 7. Isothermes expérimentaux et prédits par le modèle de Freundlich.

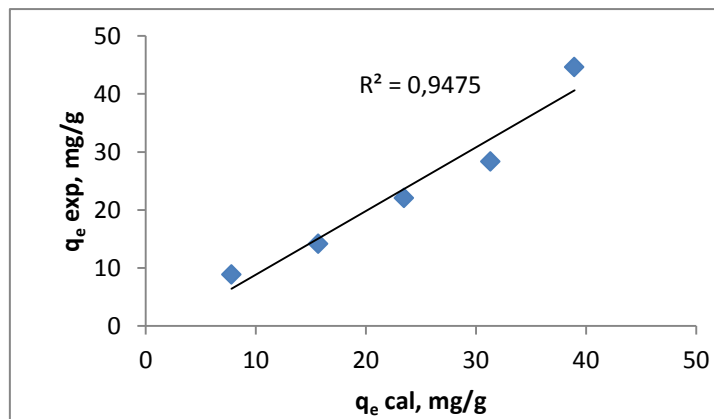


Figure 8. Corrélation entre les données expérimentales et celles prédites par Freundlich.

Conclusion générale

Conclusion générale

La présente étude consiste principalement en l'élimination du colorant de bleu de méthylène, par biosorption *in batch* en utilisant la coquille d'amandes comme support et vise également la valorisation de cette biomasse qualifiée comme déchet organique souvent jeté par l'industrie agroalimentaire.

La caractérisation physicochimique de la coquille d'amandes a révélé que cette matière est très riche en matières organiques, siège de fixation des substances chimiques lors de la biosorption.

Les différents groupements fonctionnels identifiés par l'IR confirment l'aptitude de notre biosorbant à la biosorption de différents éléments chimiques tel que le bleu de méthylène.

La méthodologie d'expériences mise en jeu dans cette étude a mis en évidence qu'il est possible que la biosorption du bleu de méthylène sur la coquille d'amandes soit modélisée par la régression suivante : $R (\%) = 112,028 - 9,510 A + 2,474 B - 0,087 C - 9,839 D + 0,429 A^2 + 0,045AB + 0,002AC - 0,209 AD - 0,042 B^2 + 0,001 BC - 0,246 BD + 0,001C^2 - 0,001CD + 6,613 D^2$.

Elle a permis également de maximiser la capacité d'élimination du colorant jusqu'à 99% en se référant aux valeurs optimales suivantes : 14 de pH, 36° de température, 50 mg/L de concentration initiale en colorant et 0,5 g/L de dose en biosorbant.

D'autre part, la cinétique de biosorption a été parfaitement expliquée par le modèle pseudo 2^{ème} ordre selon la statistique du coefficient de détermination ($R^2=1$).

Le modèle de Freundlich a été le mieux adéquat pour expliquer la biosorption à l'équilibre, ce qui indique que la fixation du colorant s'effectue en multicouches.

La présente étude a mis en évidence la possibilité de concrétiser l'utilisation de la coquille d'amandes comme adsorbant naturel capable de substituer le charbon pour éliminer *in batch* le colorant basique du bleu de méthylène, et par conséquent la valorisation de ce déchet organique souvent jeté par l'industrie agroalimentaire.

Nous jugeons qu'il sera intéressant que cette étude soit complétée, particulièrement par :

Conclusion générale

- D'autres analyses de caractérisation physicochimique de la coquille telles que la BET, l'analyse par microscopie à balayage électronique, des analyses thermiques vérifiant le comportement de la matière en fonction de la température... ;
- Tester la capacité de notre adsorbant par la réalisation des essais en mode contenu au lieu de discontinu.

*Références
bibliographiques*

- Adda K et Ais Y, 2018. Caractérisation des graines et d'huile d'amandes amères de la région Aomar (Bouira), Essai de valorisation par incorporation dans un produit Cosmétique .Mémoire de fin d'études.
- Albert Vieille, 2018 : journal sur huile essentielle amande amère Maroc prunus Armenia I. page 01.
- Ali Jahanban Esfahlan, Rashid Jamel, Rana ,2010. The importance of almond (*Prunus amygdalus*) and its by-products. Food chemistry, Volum 120, P 349 – 360.
- Albishri, H.M. Marwani, M.G. Batterjee et E.M. Soliman, 2013.Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples, Arabian Journal of Chemistry.
- Astier, 2010. Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique, thèse de doctorat, université de Limoges.
- Benamraoui F, 2014. Élimination des colorants cationique par des charbons actives synthèses à partir des résidus de l'agriculture, thèse Magister.
- Bouaziz TAREK, 2019. Adsorption de colorant anionique «méthylorange» sur un biosorbant (coquille d'amande), UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA.
- Calvet L., Terce M., Arivieu J.C.,1980. Ann. Agron 31. 385-427 p.
- Dogan M ; Alkan M , 2003.Removal of Methylene Violet from Aqueous solution by Perlite.Journal of Colloid Interface Science ;267(1) 32-4.
- Djamel BELAID, 2016.Ingénieur Agronome ,ALGERIE: la culture de l'amandier.
- Ferro-Garcia, Rivera-Utrilla j., Bantista-TelledI., Moreno-Castilla A.C ,1998. Langmuir 14. 1880- 1886 p.
- Freundlich,1906. over the adsorption in solution, The journal of Physical Chemistry, Vol.57,pp.385- 471.
- Giles et D.Smith, 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm ,Journal of Colloid and Interface Science, 47, N°3.
- Joy M., Munoz F., Alibes X, 1991. Valeur nutritive des sous produits du fruit de l'amandier (*Prunus amygdalus*). CIHEAM Options Méditerranéennes, Espagne, N° 16, pages 109 – 112.

- Limousin 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, p. 249-275.
- Lydia, M.B. and M.F. Sonia,2016. Valorisation des déchets de terre décolorante usée et application.Université A. MIRA - Bejaïa .Mémoire Master.
- Lagergren.S, 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances.Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, 24, 1-39.
- Langmuir I,1918.Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. J. Am. Chem . Soc., 40,1361-1403.
- Rachide MA,1992. Buckley DE Et Robertson.
- Rolando M; Malherbe R ,2007. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Matériels. Edition: CRC Press; Taylor et Francis Groupe . Decontamination of Textile Wastewater by Powdered Activated Carbon .Geoderma.8, 11-18.
- Roberte, 1985. les arbres à fruits secs : amandier –châtaignier- noisetier- noyer. flammarrion.
- Serraye, L. and M.A. Souigat,2017. Étude Comparative de la Capacité Adsorbant de Deux types de Charbon Actif à Partir des Fibres de Palmier Dattier.Mémoire Master.
- Senesi N, Chen Y, Gerstl Z, Mingelgrin U, Yaron B,1989. Editors, SpringersVerlag, Berlin. 37-90 p.
- Selma Tozanli,2018. Étude du marché algérien intérieur et import/export de la pistache, de la cêpre, de l'amande amère et du safran.
- Silberfeld T,Reeb, C Trouillas, P Calliste, C A Allais, D P Simon, 2013.Guide des plantes mellifères: 200 plantes de France et d'Europe. Ed. Delachauxet Niestlé.
- Trachi M, 2014. caractérisation physicochimique des amandes amères. possibilité de valorisation, thèse de doctorat, université de boumerdes .
- Vannice A, 2005. Kinitic of catalytic reaction. Edition Springer, New York.
- Vidaud, 1982.
- Volesky B, 2003. Biosorption process simulation tools, Hydrometallurgy, 71,p.179-190.
- Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O, 1991. Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, Water Research,25, p. 929.

- Yahiaoui N,2012. Etude de L'adsorption des Composés Phénoliques des Margines D'olive Sur Carbonate de Calcium: Hydrox apatite et Charbon Actif. Mémoire de Magister , Université M Mammeri.Tizi-Ouzou.
- Yu L., Luo M-L ,2014. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. Of environnementale chimicale Engineering 2. 220- 229 p.

Annexes

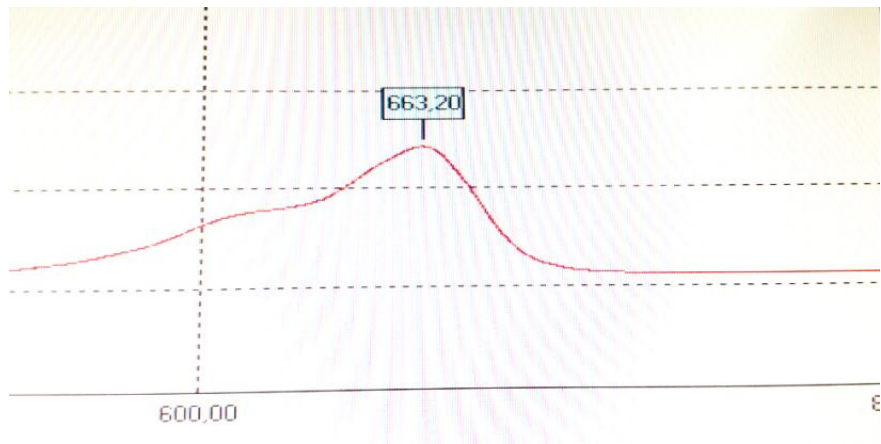


Figure A1. Détermination de la longueur maximale du BM.

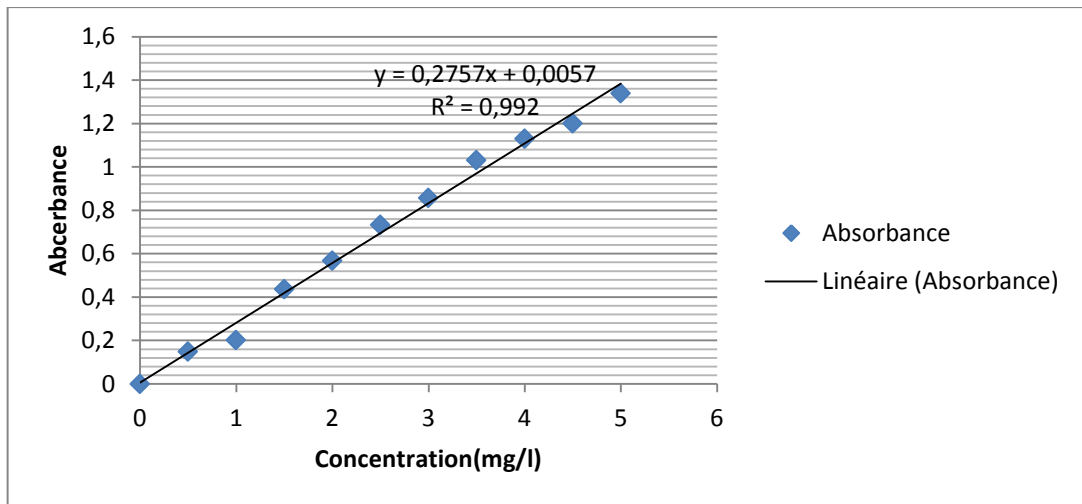


Figure A2. Courbe d'étalonnage de BM



Figure A3. Les 30 essais après biosorption.