

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA

FACULTÉ DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET DES SCIENCES DE
LA TERRE

DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE



Réf :/UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SNV Filière : Sciences Biologiques

Spécialité : Biodiversité et Environnement

Présenté par :

Mihoubi Nour El Houda & Yakhlef Meriem

Thème

**Etude de l'élimination d'un colorant cationique par adsorption sur les
épluchures de pomme de terre et d'orange**

Soutenu le: 15/07/2021

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Tafer Mourad

MAA

Univ. de Bouira

Président

Mouni Lotfi

Pr

Univ. de Bouira

Promoteur

Bouchelkia Nasma

Doctorante

Univ. de Béjaia

Co-promotrice

Hamri Nadia

MAA

Univ. de Bouira

Examinatrice

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

Avant d'entamer la rédaction de notre mémoire de fin d'études nous remercions DIEU, notre créateur, pour nous avoir donné la force d'accomplir ce travail.

*Nous tenons à exprimer notre plus vive gratitude et notre profond respect à notre promoteur **Pr Mouni** et notre Co-promotrice **Mme Bouchelkia** qui nous ont énormément aidés, encouragés, et orientés dans l'accomplissement de notre travail.*

*Nous disons merci à tous les ingénieurs des laboratoires de notre faculté SNV ainsi que les doctorants des laboratoires 8 et 10 : **M^{elle} Benzitoun Imene, M^{elle} Kassouar Sabrina, M^{elle} Salmi Meriem, M^{elle} Djellal Samia, Mr Moussa Hamza, Mr Maiz Yacine, sans oublier l'ingénieur de laboratoire 11, M^{elle} Attoui Hassiba.....** pour leur aide et soutien moral et leurs encouragements. Merci pour leur gentillesse.*

Nous remercions tous les enseignants qui ont contribué à notre formation durant notre cursus universitaire.

*Nous remercions également aux membres de jury, **Mr Tafer** et **Mme Hamri**, qui ont accepté d'examiner ce travail.*

Un grand merci à la secrétaire générale de SNVST madame

Hattal Nedjma

Enfin, il nous serait difficile d'omettre de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail. Qu'ils trouvent dans ces quelques lignes l'expression de nos sincères remerciements.

Dédicaces

*Je dédie du fond de mon cœur ce modeste
travail*

*A la source éternelle d'honneur et d'affection, mes chers
parents qui m'ont toujours chérie et mis à ma disposition tous
les moyens nécessaires pour que je réussisse dans mes études.*

*A mes frères **Hassen** et **Hocine** et ma belle sœur **Amira**.*

*A la mémoire de mon cher oncle **Ahmed** (Allah yarhmou)*

*A tous mes oncles et tantes paternels et maternels précisément
mon cher oncle **Djamel** et ma chère tante **Djamila***

A tous mes cousins et cousines

A tous mes amis du groupe Ecologie

*A mes chères amies **Romaissa**, **Ahlem**, **Sofia**, **Rayane**, **Houda**,
Tinhinane, **Nedjoua** et **Chahira**.*

*A tous ce qui ont contribué de près ou de loin pour que ce
projet soit possible*

Je vous dis merci.

Meriem

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, qui ont toujours veillé sur ma réussite et mon bonheur en m'assurant tous les moyens.

A mes frères et sœurs

A toutes mes belles sœurs et mes beaux frères

A mes chers neveux et ma nièce Asma.

A mes tantes, mes oncles, mes cousins et cousines

A tous mes amis du groupe Ecologie

*A mes chères amies **Fatima, Zineb, Meriem, Tinhinane, Nedjoua, Chahira et Nahla.***

*A la mémoire de ma chère copine **Houda**(Allahyarhamha)*

A tous ce qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible

Je vous dis merci.

Nour el Houda

Introduction générale.....	1
Chapitre I Les colorants	4
I.1 Introduction	5
I.2 Définition et origine de colorant.....	5
I.3 Classification des colorants.....	6
I.3.1 Classification Selon la structure chimique :	6
I.3.2 Classification tinctoriale	8
I.4 Toxicité et impact des colorants sur l'environnement.....	11
I.5 Normes et réglementation	12
I.6 Méthode de traitement des colorants	13
I.6.1 Méthode physique	13
I.6.2 Méthode physico-chimique Coagulation/floculation.....	14
I.6.3 Méthode chimique.....	14
I.6.4 Méthode biologique	15
Chapitre II Généralité sur l'adsorption	16
II.1 Introduction	17
II.2 Définition et principe d'adsorption.....	17
II.3 Les types d'adsorptions.....	17
II.3.1 L'adsorption chimique (Chimisorption)	17
II.3.2 L'adsorption physique(physisorption)	18
II.4 Applications de l'adsorption	19
II.5 Les mécanismes d'adsorption	19
II.6 La structure poreuse des adsorbants	20
II.7 Les facteurs influencent le phénomène d'adsorption	21
II.7.1 Porosité.....	21
II.7.2 Nature de l'adsorbat	21
II.7.3 Influence du pH	21
II.7.4 Surface spécifique.....	21
II.7.5 Polarité	21
II.7.6 La température	21
II.8 Les isothermes d'adsorption.....	22
II.8.1 Classification des isothermes d'adsorption	22

II.8.2	Modélisation des isothermes d'adsorption :	23
II.9	La cinétique d'adsorption.....	26
II.9.1	Le modèle de pseudo premier ordre.....	26
II.9.2	Le modèle de pseudo-second ordre	27
II.9.3	Le modèle de la diffusion intra-particulaire	28
II.10	Les différents types d'adsorbants	28
II.10.1	Les matériaux commerciaux.....	28
II.10.2	Les matériaux non conventionnels ou biosorbants	29
II.11	Aperçu sur l'adsorption par les déchets agricoles	30
II.11.1	: les écorces d'orange.....	30
II.11.2	: Les épilucheurs de pomme de terre	31
Chapitre III	Matériels et méthodes	32
III.1	Matériels utilisés	33
III.2	Produits utilisés.....	33
III.3	Préparation des adsorbants utilisés	33
III.4	Méthodes de caractérisation des adsorbants préparés	34
III.4.1	Détermination de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique BM	34
III.4.2	Détermination du Taux d'humidité (MC).....	35
III.4.3	Détermination de la Teneur en cendres(A_C)	35
III.4.4	Détermination du pH charge point zéro (pH_{pzc}).....	36
III.4.5	Détermination de l'indice d'iode.....	36
III.4.6	Dosage des groupements chimiques (méthode de BOEHM).....	37
III.4.7	Détermination de La densité apparente	37
III.5	Préparation des solutions utilisées.....	38
III.5.1	Présentation du colorant utilisé : le bleu de méthylène	38
III.5.2	Préparation des solutions de bleu de méthylène.....	38
III.5.3	La courbe d'étalonnage.....	39
III.6	Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants préparés :	40
III.6.1	Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant ..	40
III.6.2	Effet de masse :	40
III.6.3	Effet du pH de la solution	40

III.6.4	Effet de température	41
III.6.5	Effet de la taille des particules	41
Chapitre IV	Résultats et discussions	42
IV.1	Caractérisation des adsorbants	43
IV.1.1	Détermination de l'indice de bleu de méthylène, surface spécifique et l'indice d'iode.....	43
IV.1.2	Détermination de taux d'humidité, teneur en cendre et la densité apparente	43
IV.1.3	Détermination de pH charge nulle (pHpzc)	44
IV.1.4	Détermination des groupements chimiques (méthode de BOHEM)...	45
IV.2	Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur les adsorbants préparés	46
IV.2.1	Etalonnage de la solution.....	46
IV.2.2	Effet du temps de contact	46
IV.2.3	Effet de concentration initiale de l'adsorbat	48
IV.2.4	Effet du pH initial de la solution	48
IV.2.5	Effet de la masse des adsorbant	49
IV.2.6	Effet de la taille des particules	50
IV.2.7	Effet de la température	51
IV.3	La modélisation de la cinétique d'adsorption	52
IV.3.1	Modèle de pseudo-premier ordre	52
IV.3.2	Modèle pseudo-second ordre	53
IV.3.3	Diffusion intra-particulier	55
IV.4	Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène	56
IV.4.1	L'isotherme de Langmuir	58
IV.4.2	Isotherme de Freundlich	61
	Conclusion générale	63
	Références bibliographiques.....	65
	Résumé	

Liste des figures

Figure I-1: Structure du colorant C.I. Acid red 27.....	8
Figure I-2 : Structure du bleu de méthylène.....	9
Figure I-3: Schéma de la formation du colorant cuve soluble.....	9
Figure I-4 : Structure du Noir Réactif 5.....	10
Figure I-5 : Comportement du colorant direct en présence des fibres.....	10
Figure I-6 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	10
Figure I-7: Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement.....	11
Figure II-1: les types d'adsorption (chimique et physique).....	18
Figure II-2: le mécanisme d'adsorption.....	20
Figure II-3 : représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.....	20
Figure II-4: Classification des isothermes d'adsorption de Giles.....	23
Figure III-1: séchage des échantillons.....	34
Figure III-2: poudres brutes des échantillons.....	34
Figure IV-1: pH charge nulle des écorces de l'orange.....	44
Figure IV-2: pH charge nulle des EPT.....	44
Figure IV-3: la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	46
Figure IV-4: effet de temps de contact sur la quantité de BM adsorbée sur les écorces de l'orange.....	47
Figure IV-5: effet de contact sur la quantité de BM adsorbée sur les épiluchures de pomme de terre.....	47
Figure IV-6: Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM sur l'EO.....	48
Figure IV-7: Effet de pH de la solution sur l'adsorption du BM sur l'EPT.....	48
Figure IV-8: effet de masse d'orange sur du BM.....	49
Figure IV-9: effet de masse de PDT sur l'adsorption du BM.....	49
Figure IV-10: effet de la taille des particules sur l'adsorption du BM sur l'EO.....	50
Figure IV-11 : l'effet de la taille des particules sur l'adsorption du BM sur l'EPT.....	50
Figure IV-12: Effet de la température sur l'adsorption du BM sur EO.....	51
Figure IV-13: Effet de la température sur l'adsorption du BM sur EPT.....	51
Figure IV-14: cinétique d'adsorption du BM sur EO : modèle de pseudo-premier ordre.....	52
Figure IV-15 : cinétique d'adsorption de BM sur EPT : modèle pseudo-premier ordre.....	53
Figure IV-16 : cinétique d'adsorption du BM sur EO : modèle de pseudo-second ordre.....	54
Figure IV-17: cinétique d'adsorption du BM sur EPT : modèle de pseudo-second ordre.....	54

Figure IV-18: cinétique d'adsorption du BM sur EO : diffusion intra-particulaire.....	55
Figure IV-19: cinétique d'adsorption du BM sur EPT : diffusion intra-particulaire.....	56
Figure IV-20: isotherme d'adsorption du BM sur EO.	57
Figure IV-21: isotherme d'adsorption du BM sur EPT.....	57
Figure IV-22: Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur EPT et EO.	58
Figure IV-23: Application du modèle de Langmuir-2 à l'adsorption du BM sur EPT et EO.	58
Figure IV-24: Application du modèle de Langmuir-3 à l'adsorption du BM sur EPT et EO.	58
Figure IV-25: Application du modèle de Langmuir-4 à l'adsorption du BM sur EPT et EO.	59
Figure IV-26: Application du modèle de Langmuir-5 à l'adsorption du BM EPT et EO.....	59
Figure IV-27: application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur la pomme de terre.	61
Figure IV-28: application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur EO.	61

Liste des Tableaux

Tableau I-1: principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissant	6
Tableau I-2: Classification chimique des colorants	7
Tableau I-3: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.....	12
Tableau II-1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	18
Tableau II-2: Les différentes formes de l'équation de Langmuir	25
Tableau II-3: caractéristiques des principaux adsorbants	29
Tableau II-4: les compositions chimiques des écorces d'orange (g/100g)	31
Tableau II-5: Composition chimique des épiluchures de pomme de terre (g/100g)	32
Tableau III-1: quelques caractéristiques de bleu de méthylène	38
Tableau III-2: Longueur d'onde absorbée et couleur du colorant observée.	39
Tableau IV-1: résultats de l'indice de bleu de méthylène, surface spécifique et l'indice d'iode pour les EO (écorces oranges) et EPT (épiluchures pomme de terre).....	43
Tableau IV-2 : les différentes caractéristiques physico-chimiques des EO et EPT	43
Tableau IV-3: analyse de BOHEM sur l'EO et l'EPT	45
Tableau IV-4: Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM sur l'EO et EPT aux diverses concentrations (Modèle de 1er ordre).....	53
Tableau IV-5: Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM sur l'EO et EPT aux diverses concentrations (Modèle de pseudo second ordre)	55
Tableau IV-6: Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM sur l'EO et EPT aux diverses concentrations diffusion intra-particulaire.	56
Tableau IV-7: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur la pomme de terre par le modèle Langmuir	60
Tableau IV-8: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur EO par le modèle Langmuir	60
Tableau IV-9: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur EPT et EO par le modèle de Freundlich.....	62

Liste des abréviations

BM : Bleu de méthylène

EO : Ecorces d'oranges

EPT : Epluchures de pommes de terre

RPM : Révolutions par minute(tours par minute)

DBO₅ : Demande biologique en oxygène mesurée sur une période de 5 jours

DCO : Demande chimique en oxygène

UV : Ultra-violet

Nm : Nanomètre

Min : Minute

C : Concentration

T : Température

Q_{max}: Quantité adsorbante maximale

CI : Couleur index

POA : Procédé d'oxydation avancée

µm : micro-mètre

COV : Composé organique volatil

pH_{pzc} : pH point zéro charge

Introduction générale

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économiques, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante. **(Errais, 2011)**.

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement **(Tabai et al., 2017)**. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries **(Saqib et al., 2003)**.

Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisés pour l'élimination des colorants des eaux usées: l'adsorption, l'échange ionique, la coagulation-floculation, l'oxydation ... Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées et la plus favorable pour cette élimination. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Bon nombre d'études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants (argiles, charbon actif, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels) **(Benzekri et al., 2018)**. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels efficace, moins coûteux concrètement à partir des déchets végétaux. **(Khalfaoui, 2012)**

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, particulièrement les écorces de certains fruits et légumes comme les écorces d'oranges et les épiluchures de la pomme de terre, afin d'éliminer le colorant bleu de méthylène par adsorption,

De ce fait, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le développement de ce mémoire est articulé autour de deux grandes parties :

Une première partie intitulée « **Synthèse bibliographique** », subdivisée en deux principaux chapitres:

Chapitre I : consacré à l'étude des colorants, nous présentons quelques généralités sur les colorants, leur classification, traitement et quelques notions sur leurs impacts et toxicités.

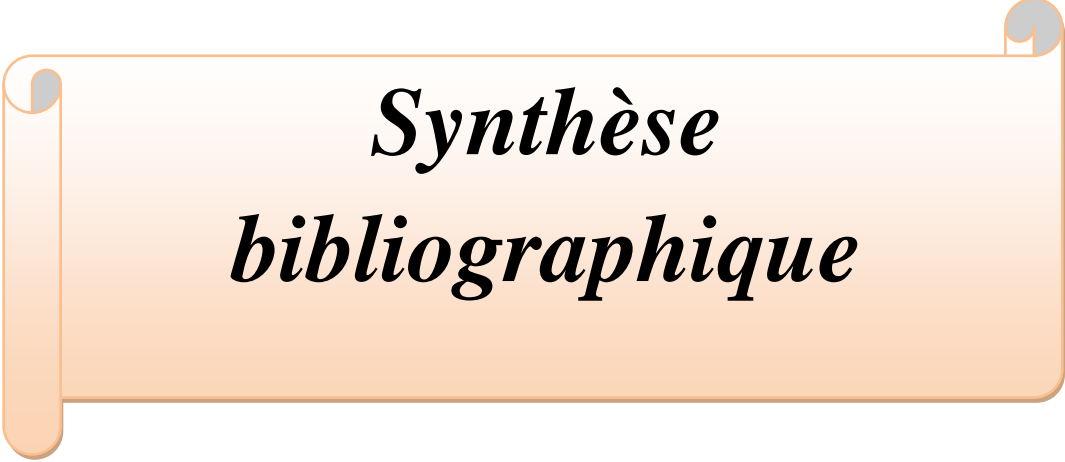
Chapitre II : décrit le processus d'adsorption, ces différents types, son mécanisme et sa cinétique ; les paramètres intervenant dans ce processus ont été également cités. Nous avons consacré une partie aux isothermes d'adsorption et leur modélisation.

La deuxième partie titrée sous l'appellation « **Etude expérimentale** », est subdivisée en deux principaux chapitres:

Chapitre III : consacré au matériel exploité, les protocoles expérimentaux utilisés pour l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les épluchures de pomme de terre et les écorces d'orange, les différents paramètres pouvant influencer le processus ainsi que les techniques d'analyses correspondantes.

Chapitre IV : consacré aux résultats et discussions sur l'élimination du bleu de méthylène par le procédé d'adsorption

Enfin, l'étude est terminée par une conclusion générale.



*Synthèse
bibliographique*

Chapitre I

Les colorants

I Les colorants

I.1 Introduction

L'industrie textile représente une source de pollution très importante et contribue d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. Les colorants de synthèse utilisés dans l'industrie sont pour la plupart toxiques et engendrent une pollution difficile à contrôler et à mesurer ; en effet, ces derniers sont peu biodégradables ou résistants aux conditions environnementales et posent donc des problèmes majeurs dans le traitement des eaux résiduaires issues des usines. Les colorants ne peuvent pas être complètement éliminés par les procédés de traitement biologique classiques à cause de leur composition chimique complexe (présence des noyaux aromatiques dans leurs molécules)(**Capon et al., 1993**).

I.2 Définition et origine de colorant

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, ...etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à apparaître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels (**Houas et al., 2001**).

Un colorant design un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Ces groupements sont les responsables de la coloration de la molécule (**Bentahar, 2016**). L'assemblage de groupe

chromophore et auxochrome forme le chromogène. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau 1 ;

Tableau I-1: principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissant

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

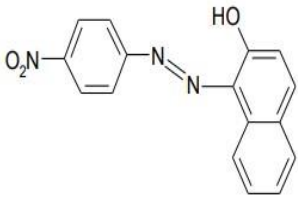
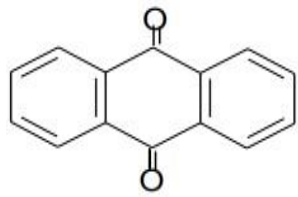
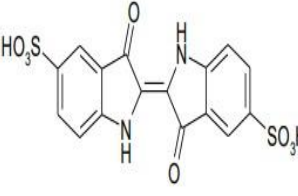
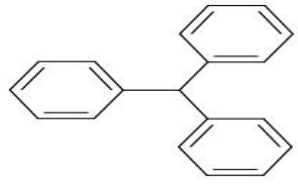
I.3 Classification des colorants

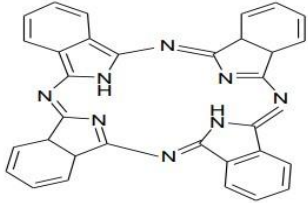
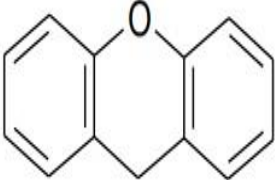
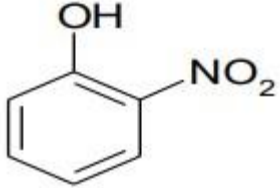
La classification des colorants la plus utilisée est celle du Couleur Index (CI) qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de classification complémentaires l'un basé sur le mode d'utilisation et d'application (classes tinctoriales), l'autre s'occupe des structures chimiques des colorants.

I.3.1 Classification Selon la structure chimique :

Le classement du CI des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore, il dénombre 17 classes dont les principales sont présentées dans le tableau (Bentahar, 2016).

Tableau I-2: Classification chimique des colorants(Bentahar, 2016).

colorants	Caractérisation et propriétés générales	Structure chimique
Azoïque	Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation.	
Antraquinoniques	L'antraquinoniques est un dérivé de l'antracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose.	
Indigoïdes	Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicaux.	
Triphénylméthane	est un dérivé du méthane. Il est composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Le triphénylméthane et ses dérivés possèdent une valeur commerciale important car ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile. On les retrouve aussi dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille.	

<p>Phtalocyanines</p>	<p>Ce type des colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres.</p>	
<p>Xanthènes</p>	<p>Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression.</p>	
<p>Nitrés et nitrosés</p>	<p>Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.</p>	

I.3.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de leurs affinités pour les différentes fibres textiles (C.J. le Coz, 2005).

I.3.2.1 Les colorants acide ou anionique

Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre. La figure (1) représente un exemple de ces colorants.

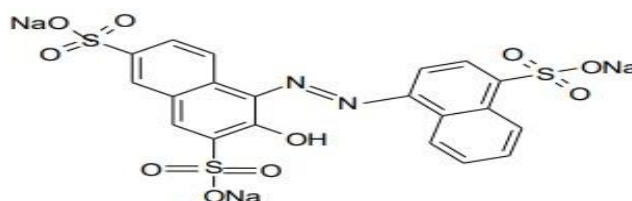


Figure I-1: Structure du colorant C.I. Acid red 27 (Bentahar, 2016).

I.3.2.2 Les colorants basique ou cationique

Les colorants basiques ou cationiques (figure 2) sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils établissent des liaisons solides avec les fibres. De nombreux colorants basiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Leurs manipulations doivent se faire correctement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés.

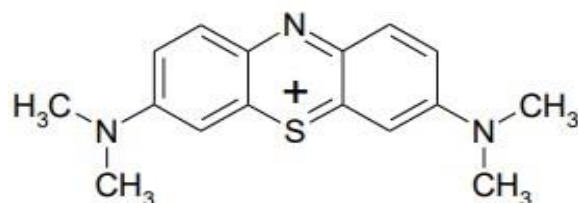


Figure I-2 : Structure du bleu de méthylène (Bentahar, 2016).

I.3.2.3 Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ce type de colorants est insoluble. Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée et un agent de couplage. Cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manières générales sur les fibres cellulosiques.

I.3.2.4 Les colorants de cuve

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre (figure 3). Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales.

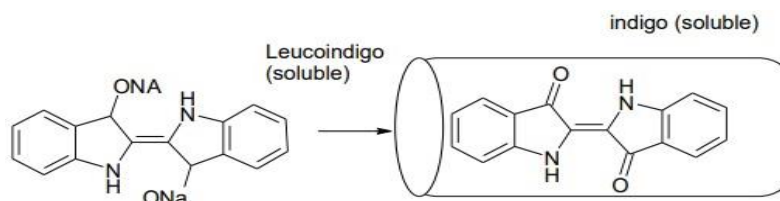


Figure I-3: Schéma de la formation du colorant cuve soluble (Bentahar, 2016).

I.3.2.5 Les colorants réactifs

Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Ils sont capables de teindre les fibres

cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides. Un exemple représentatif de cette famille est illustré sur la figure 4.

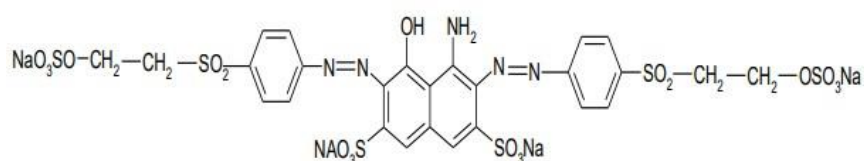


Figure I-4 : Structure du Noir Réactif 5 (Bentahar, 2016).

I.3.2.6 Les colorants directs ou substantifs

Il s'agit de colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur...). Ce sont les moins chers des colorants utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton.

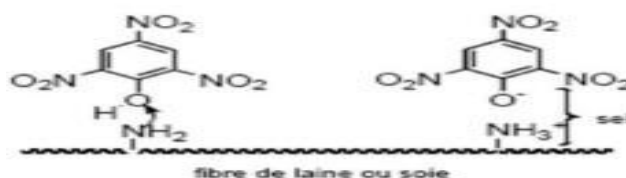


Figure I-5 : Comportement du colorant direct en présence des fibres (Errais, 2011)

I.3.2.7 Les colorants à mordant

Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixés après un traitement préalable sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi ils sont appelés colorants au chrome.

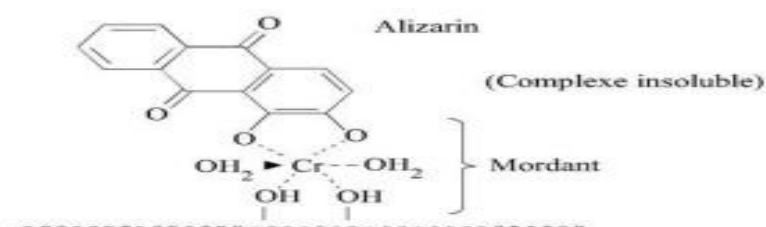


Figure I-6 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile (Errais, 2011).

I.3.2.8 Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. La fixation de ces colorants sur la fibre peut être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de van der Waals. Ces molécules sont appliquées dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques (Bentahar, 2016).

I.4 Toxicité et impact des colorants sur l'environnement

Vue leur production à grande échelle (plus de 105 colorants et plus d'un million de tonnes sont produits annuellement) et de leur application très répandue, ils sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique. En effet, au cours des différentes étapes de teintures, une bonne quantité de colorants est perdue, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre (Carmen, 2012).

Les colorants dégagés dans le milieu aquatique sont caractérisés par leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, ce qui confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) (MME Boucherit,).

Les différents impacts environnementaux provoqués par les colorants sont schématisés sur la figure suivante :

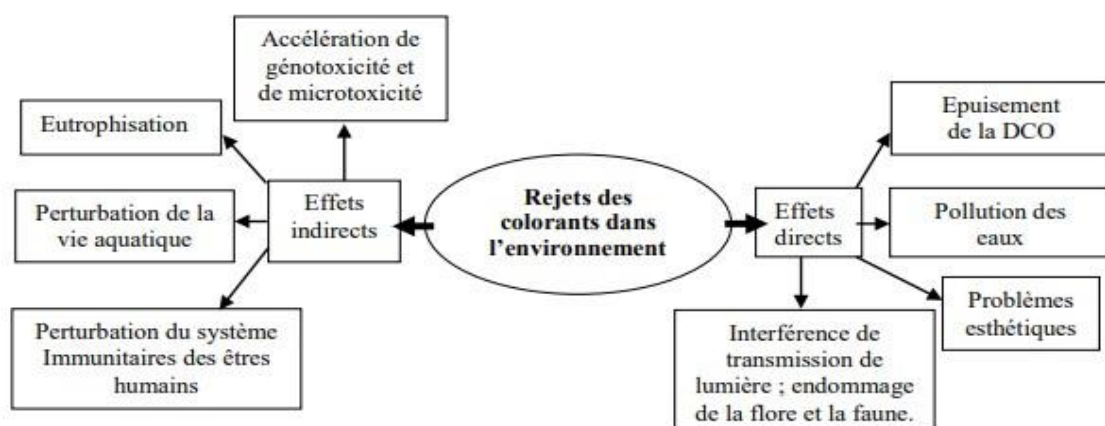


Figure I-7: Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement (Babuponnusami et al., 2014).

Les colorants peuvent affecter l'activité photosynthétique des organismes aquatiques en raison d'une diminution de la pénétration de la lumière et peuvent également être toxiques pour certains organismes aquatiques en raison de la présence de métaux, des amines aromatiques,...etc. En outre, les colorants sont également cancérigènes, mutagènes ou tératogènes chez diverses espèces de poissons. Ils peuvent également causer de graves dommages à l'être humain, tels que des dysfonctionnements des reins, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central. Les colorants azoïques sont toxiques en raison de la présence d'amines toxiques dans l'effluent. De même, les colorants à base d'antraquinone sont les plus résistants à la dégradation et restent colorés pendant une longue période dans les effluents.

Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau et 5 à 10 % de ces colorants passent dans le bain de teinture, ce qui donne des effluents très colorés qui causent de graves problèmes à l'environnement. De plus, les colorants réactifs qui sont chimiquement stables et peu biodégradables sont susceptibles de passer par les stations d'épuration conventionnelles sans être traités. Leur élimination est donc d'une grande importance (Yagub *et al.*, 2014).

I.5 Normes et réglementation

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau 3 précise les limites réglementaires de ces rejets (JORA, 2006).

Tableau I-3: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.

Paramètre	Valeur limite	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température T° (C)	30	35
pH	6,5-8,5	6-9
DBO5 (mg/l)	150	200
DCO (mg/l)	250	300
Matières décantables (mg/l)	0.4	0.5
Matière non dissoutes (mg/l)	30	40

Oxydabilité (mg/l)	100	120
Permanganate (mg/l)	20	25

I.6 Méthode de traitement des colorants

I.6.1 Méthode physique

I.6.1.1 Filtration sur membrane

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES (Matières en suspension) en le faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire.

Dans le cas de la filtration sur membrane, nous distinguons les procédés membranaires suivants:

- Microfiltration : l'élimination de toutes les bactéries par des membranes poreuses de taille comprise entre 0,1 et 10 μm .
- Ultrafiltration : les pores de membrane ultrafiltration permettent de d'éliminer des fluides des particules de 0,001 à 0,1 μm .
- Nano-filtration : est principalement utilisée dans les procédés de purification d'eau, tels que l'adoucissement, la décolorisation, et l'élimination des micro-polluants.
- osmose inverse : Le principe de l'osmose inverse est le suivant, si l'on applique à une solution aqueuse, en contact avec une membrane semi-perméable, une pression supérieure à la pression osmotique, de l'eau pure traverse alors la membrane (**Benaissa et al., 2011**).

Donc l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un filtrat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques (**Robinson et al., 2001**).

I.6.1.2 Adsorption (sur charbon actif)

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption

élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants (**Lambert et al., 1997**), (**Ramakrishna et al., 1997**).

I.6.2 Méthode physico-chimique Coagulation/floculation

C'est un processus physico-chimique qui facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant.

- La floculation est l'agglomération des particules déstabilisées en microflocs et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocons.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des flocons, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**Hammami., 2008**).

I.6.3 Méthode chimique

Ces techniques sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On distingue :

I.6.3.1 Procédé d'oxydation classique

C'est l'une des méthodes de traitement utilisées pour l'épuration des effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants. Ils sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :

- Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme ;
- O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi ;
- O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène.

- H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédés, utilisé avec ou sans catalyseur (**Hammami., 2008**).

I.6.3.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques (**Özcan et al., 2008**). Leur développement est en plein essor depuis environ trois décennies. Les consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène, qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles (OH) dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels, ils sont capables de réagir rapidement et d'une manière non sélective sur la plupart des composés organiques(**Simon et al., 2009**).

I.6.4 Méthode biologique

C'est l'utilisation des microorganismes pour la biodégradation des colorants synthétiques contenant dans les eaux usées. Nous distinguons deux types de traitement biologique :

I.6.4.1 Traitement aérobie

Méthode de traitement aérobie qui se fait dans un bassin composé de boues activés où les polluants organiques vont subir une biodégradation par des bactéries et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Cette opération se caractérise par une efficacité vis-à-vis de certains polluants organiques. Par contre les colorants possédants une structure chimique complexe et un poids moléculaire important tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs exhibent une forte résistance à la biodégradation (**Hitz et al., 1978**), (**Pagga et al., 1994**).

I.6.4.2 Traitement anaérobie

Le mode de traitement anaérobie est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce mode de traitement présente une efficacité important pour la décoloration des effluents particulièrement ceux qui ont une DCO relativement élevé. Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxique que les composés initiaux (**Weber et al., 1987**).

Chapitre II

Généralité sur
l'adsorption

II Généralité sur l'adsorption

II.1 Introduction

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, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques, pharmaceutiques, chimiques et aux applications environnementales (**Sido-Pabyam et al., 2009**).

Ce chapitre traite des généralités sur le phénomène d'adsorption, ses caractéristiques et les éléments influant son déroulement, ainsi que la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

II.2 Définition et principe d'adsorption

Le terme adsorption désigne l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (liquide-solide) ou bien (gaz-solide). La substance qui s'accumule à l'interface est appelée adsorbat et le solide sur lequel se produit l'adsorption est l'adsorbant (**Yagub et al., 2014**).

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs (**Barka, 2008**).

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle de l'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grandes intensités (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique) ; ce qui rend en général le processus irréversible (**Reungoat, 2007**).

II.3 Les types d'adsorptions

II.3.1 L'adsorption chimique (Chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 40 à 200 kcal/mol (**R. Calvet et al., 1980**).

II.3.2 L'adsorption physique(physisorption)

Contrairement à la chimisorption, L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol (**Montgomery, 1985**), (**Weber et al., 1991**), (**Calvet, 1980**). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou de Van Der Waals (**Ferro-Garcia et al., 1998**), (**Calvet, 1980**). La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

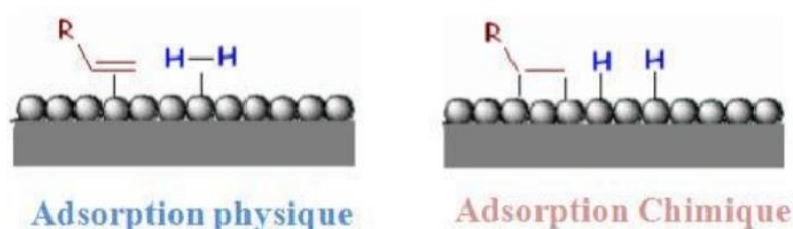


Figure II-1: les types d'adsorption (chimique et physique)

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau 1.

Tableau II-1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (**Adamson, 1974**).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 20 kcal.mol ⁻¹	Supérieur à 20 kcal.mol ⁻¹
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

II.4 Applications de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, nous citons :

- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse de contact ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La chromatographie gazeuse ;
- La décoloration des liquides (**E. Koller, 2005**).

II.5 Les mécanismes d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du l'adsorbant (**Loganathan et al., 2014**). Ce processus se déroule en trois étapes (**Abbas et al., 2014**):

- 1- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide
- 2- **Diffusion interne** : les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente
- 3- **Réaction d'adsorption** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide.

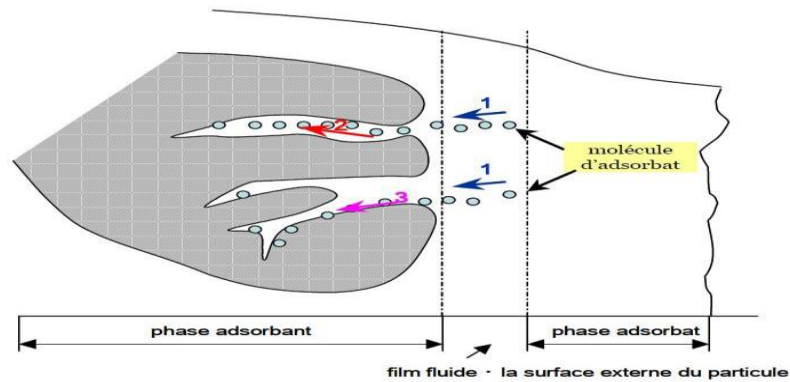


Figure II-2: le mécanisme d'adsorption (Abbas *et al.*, 2014).

II.6 La structure poreuse des adsorbants

Un adsorbant est un matériau poreux, qui possède des cavités ou des canaux (figure 3), appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Un pore est par définition une cavité plus profonde que large, qui existe dans un grain de matière. Un volume poreux ouvert peut être défini à partir du volume d'une gramme de ce solide. Un pore ouvert débouchant à la surface du grain sera accessible au fluide. Ce volume poreux ouvert est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont répartis en trois groupes (Sing, 1985) :

- ❖ les pores de diamètres supérieurs à 50 nm appelés macropores,
- ❖ les pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm appelés mésopores,
- ❖ les pores de diamètres inférieurs à 2 nm appelés micropores.

Parmi les micropores sont distingués les supermicropores dont le diamètre est compris entre 0,7 nm et 2 nm et les ultramicropores dont la taille est inférieure à 0,7 nm (Ryu *et al.*, 2000).

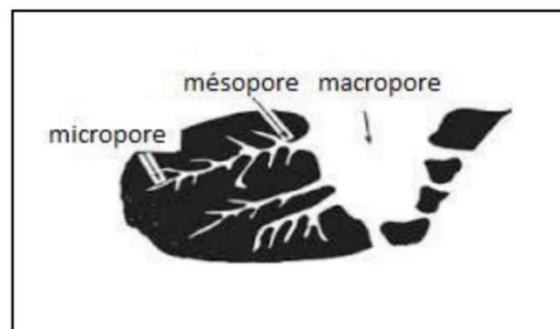


Figure II-3 : représentation schématisée de la structure poreuse du charbon actif

II.7 Les facteurs influencent le phénomène d'adsorption

II.7.1 Porosité

La porosité liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (**Ubago-Pérez et al., 2006**).

II.7.2 Nature de l'adsorbat

D'après la règle *Lunedelius* (**Tchobanoglous et al., 2002**) de : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel est plus polaire. De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé.

II.7.3 Influence du pH

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption (**Aziri, 2012**), (**Yahiaoui, 2012**).

II.7.4 Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle (**Edeline, 1998**). La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide (**Masschelein, 1996**).

II.7.5 Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substances croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat (**Sedira, 2013**).

II.7.6 La température

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution, et d'autre part, elle fournit de l'énergie pour les particules ioniques qui leurs

permet à leur tour de surpasser les forces de répulsion avec les supports jusqu'à une certaine limite, au-delà de laquelle la température devient inefficace (état de saturation). Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption (S.A. Larson et al., 1995).

II.8 Les isothermes d'adsorption

II.8.1 Classification des isothermes d'adsorption

(Giles et al., 1974) ont proposés une modélisation générale des isothermes d'adsorption, dans laquelle 4 cas particuliers sont maintenant utilisés comme les 4 principales formes d'isothermes couramment observées :

S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 4 présente cette classification

Les isotherme "C"

Cette courbe est une ligne d'origine nulle (Figure 02). Elle signifie que le rapport entre la concentration du composé dans la solution et celui adsorbé sur le solide est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est généralement appelé "coefficient de distribution" ou "coefficient de partage" (Limousin et al., 2007).

Les isotherme "L"

Le rapport entre la concentration du composé restant en solution et celle adsorbée sur le solide diminue lorsque la concentration du soluté augmente, ce qui donne une courbe concave (Figure 01). Elle suggère une saturation progressive du l'adsorbat. Un site fait généralement deux sous-groupes :

- (I) la courbe atteint un plateau asymptotique strict (le solide a une capacité de sorption limitée),
- (II) la courbe n'atteint aucun plateau (le solide ne présente pas clairement une capacité de sorption limitée). Mais il est souvent difficile de savoir si une isotherme appartient au premier ou au second sous-groupe (Limousin et al., 2007).

Les isotherme "H"

C'est un cas particulier de l'isotherme "L", où la pente initiale est très élevée (Figure 01). Ce cas a été distingué des autres car le composé présente parfois une affinité si élevée pour le solide (Tóth, 1994).

Les isothermes "S"

La courbe est sigmoïdale et a donc un point d'inflexion (figure 1). Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont cas typiques : ils ont une faible affinité avec les argiles. Dès qu'une surface argileuse est recouverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement. Ce phénomène est appelé « adsorption coopérative » (Limousin et al., 2007).

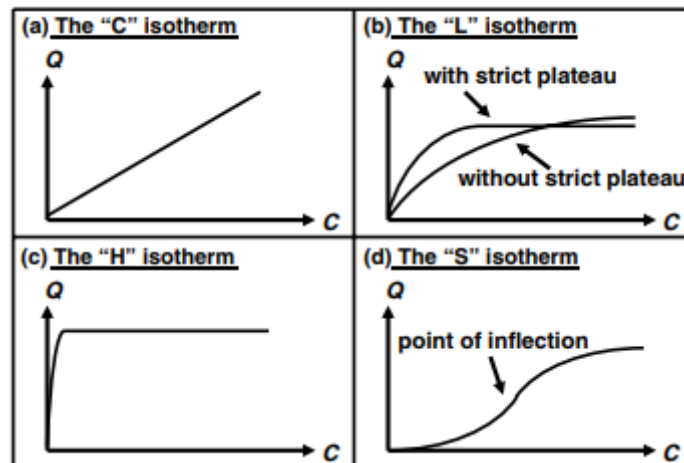


Figure II-4: Classification des isothermes d'adsorption de Giles.

II.8.2 Modélisation des isothermes d'adsorption :

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter plusieurs paramètres :

II.8.2.1 Le modèle de Langmuir

C'est un modèle largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le nombre de site d'adsorption sur la surface est limité.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

- La surface est recouverte au maximum par une couche.
- La réaction d'adsorption est réversible.
- La surface est énergiquement homogène.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans le cas de l'adsorption en solution, l'équation de Langmuir a pour expression :

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

Avec :

- Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).
- C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg.l⁻¹).
- Q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg.g⁻¹).
- K_L : Constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (l.mg⁻¹).

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{Equation 2}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m K_L$; ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre Q_m et K_L . (Zhu et al., 2009).

Tableau II-2: Les différentes formes de l'équation de Langmuir (**Hamdaoui., 2007**)

Equation	Tracé
Langmuir-1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m}$ le tracé de $\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{c_e}$ permet de déterminer b et q_m
Langmuir-2	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot c_e + \frac{1}{q_m \cdot b}$ le tracé de $\frac{c_e}{q_e}$ vs. c_e permet de déterminer b et q_m
Langmuir-3	$q_e = -\frac{1}{b} \cdot \frac{q_e}{c_e} + q_m$ le tracé de q_e vs $\frac{q_e}{c_e}$ permet de déterminer b et q_m
Langmuir-4	$\frac{q_e}{c_e} = -b q_e + b q_m$ le tracé $\frac{q_e}{c_e}$ vs q_e permet de déterminer b et q_m
Langmuir-5	$\frac{1}{c_e} = -b q_m + \frac{1}{q_e} - b$ le tracé de $\frac{1}{c_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$ permet de déterminer b et q_m

II.8.2.2 Le modèle de Freundlich

Freundlich représente une adsorption non-idéale sur des surfaces hétérogènes ainsi qu'une adsorption multicouche. Sa formule empirique est :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equation 3}$$

Avec :

- Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}).
- C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg.l^{-1}).
- K_f : ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) et n : constantes de Freundlich.

Cette formule est exploitée sous sa forme linéaire :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad \text{Equation 4}$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

L'équation de Freundlich a été utilisée avec succès pour ajuster les données expérimentales pour de nombreux systèmes liquide-solide, (Yao, 2000).

Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants :

- $1/n=1$ l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L. (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L).

II.9 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente l'évolution d'un paramètre correspond au processus d'adsorption avec le temps. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (Modèle du premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire (Belaid et al., 2011).

II.9.1 Le modèle de pseudo premier ordre

L'équation du pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898) (Bellir et al., 2013), décrit l'adsorption dans un système solide-liquide (Lasheen et al., 2015). Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (Reffas, 2010).

Il est décrit par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Equation 5}$$

Où k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption;

Q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre;

(mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant t ;

t (min) est le temps de contact ;

Après intégration avec les conditions initiales $Q=0$ à $t=0$, l'équation devient :

$$Qt = Qe(1 - e^{-k_1t}) \quad \text{Equation 6}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(Qe - Qt) = \ln Qe - K_1t \quad \text{Equation 7}$$

La quantité adsorbée Q_e (mg/g), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés en traçant $\ln(Qe - Qt) = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (Eq.5).

Le graphe de $\ln(Qe - Qt)$ en fonction de t devrait donner une droite où k_1 et Q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement.

II.9.2 Le modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il est donné par l'expression suivante (Ho et al., 1998) :

$$\frac{dQt}{dt} = K_2(Qe - Qt)^2 \quad \text{Equation 8}$$

Où k_2 (g/mg/min) est la constante de vitesse de réaction de pseudo second ordre ;

Q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ;

Q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre ;

t (en minutes) est le temps de contact. Après intégration on obtient :

$$Qt = 1 - \frac{1}{K_2 Q_e t + 1} \quad \text{Equation 9}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{Qt} = \left(\frac{1}{K_2 Q_e^2} \right) + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad \text{Equation 10}$$

La quantité adsorbée Q_e (mg/g), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés en traçant

$t/Q_t = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale

Le graphe de $t/Q_t = f(t)$ devrait donner une droite où k_2 et Q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement.

II.9.3 Le modèle de la diffusion intra-particulaire

Les deux modèles cités précédemment ne donnent pas toutes les informations sur le mécanisme d'adsorption. De ce fait nous faisons appel à un autre modèle qui est celui de la diffusion intra-particulaire. De ce modèle, il a été établi que le mécanisme d'adsorption des composés en milieux aqueux sur des adsorbants solides poreux se déroule en plusieurs étapes

- 1- Diffusion externe de l'adsorbant à travers la couche limite située au voisinage du grain ;
- 2- Diffusion interne du réactif (diffusion intra-particulaire) dans la structure poreuse du solide ;
- 3- Adsorption sur un site actif de la surface de l'adsorbant. (Aga , 2015).

Ce modèle a été établi par Weber et Morris (**Weber et al.,1963**). Il est représenté par l'équation suivante :

$$Qt = C + Kit^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equation 11}$$

Où : qt (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ;

Le tracé $q_t=f(t)$ permet de distinguer les différentes étapes d'adsorption.

C : est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées. La valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite ;

k_i (mg/g min^{1/2}) est la constante de la diffusion intra-particulaire.

II.10 Les différents types d'adsorbants

II.10.1 Les matériaux commerciaux

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 3 ;

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

Tableau II-3:caractéristiques des principaux adsorbants (Sun et al., 2007) , (Chauveau, 2014).

Les adsorbants	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Application/utilisation
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	-Décoloration des liquides -Dépollution de l'eau et de l'air -En phase gaz il peut désodoriser, capturer le dioxyde de carbone
Zéolithes (AlO ₂ M, nSiO ₂)	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	-déshumidification de l'air, -séparation oxygène / azote, -traitement des vapeurs de COV, -séparation d'hydrocarbures, -purification du dihydrogène, -purification et ou désulfuration du gaz naturel ...
Gels de siliceSi(OH) ₄	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	-Utilisé comme une phase stationnaire pour la chromatographie -Utilisé pour des opérations de séchage
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	-Séchage des gaz ou des liquides -purifier l'air ambiant de l'eau et du dioxyde de carbone -Piégeage des composés organiques volatils présent dans l'eau comme les hydrocarbures chlorés

II.10.2 Les matériaux non conventionnels ou biosorbants

Ce sont dans la plupart des cas des déchets valorisés possédant un certain nombre de paramètres tels que : la granulométrie qui donne l'uniformité et la perméabilité de l'adsorbant, la porosité, la surface spécifique, la composition chimique qui favorisent la capacité d'adsorption.

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, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles (**Demirbas, 2008**).

II.11 Aperçu sur l'adsorption par les déchets agricoles

Les déchets agricoles correspondent aux déchets d'élevage, des cultures et de l'industrie agroalimentaire (**Koller, 2004**), ils sont essentiellement composés de matières organiques issues de la photosynthèse et dont les principaux éléments sont le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Les matières organiques d'origine végétale sont présentes sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines... etc, et les substances inorganiques constituent les cendres d'incinération. (**Mirghaffari, 1998**).

Les déchets agricoles sont renouvelables, disponibles en grandes quantités et moins chers que d'autres matériaux utilisés comme adsorbants car ils sont généralement utilisés sans ou avec un minimum de traitement (lavage, séchage, broyage) et réduisent ainsi les coûts de production en utilisant une matière première bon marché et en éliminant les coûts énergétiques associés au traitement thermique, ils sont facilement disponibles telles que les déchets de banane, les écorces de l'orange, les épilucheurs de pomme de terre, écorces de fèves, les noyaux de jujube, maques de café, déchets de noix de coco,... etc. (**K.A. Adegoto, 2015**).

II.11.1 : les écorces d'orange

L'orange ou *C. sinensis* représente le plus grand groupe d'agrumes cultivé dans le monde, il compte environ 70 % de la production annuelle totale des espèces d'agrumes. (**Flamini, G et al., 2003**). Il est d'origine d'Asie et maintenant répandu dans tout le Pacifique et les régions chaudes du monde (**Steduto, P et al., 2012**). *C. sinensis* est un arbre à fleurs et des feuillet persistants, avec une hauteur généralement de 9 à 10 m. Le fruit se compose de deux parties distinctes, endocarpe ou pulpe avec glandes à sac de jus, et le péricarpe, également appelé peau, peau ou écorce (**Orwa, C et al., 2009**), qui constitue en deux parties :

1. L'épicarpe : c'est la partie colorée appelée « flavedo » elle représente 8 à 10 % du fruit, contient des glandes à huiles essentielles, des pigments caroténoïdes, des vitamines etc.
2. Le mésocarpe: le mésocarpe est appelé « albédo ». Il représente 12 à 20 % du fruit, de couleur blanchâtre, il contient de la cellulose, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine. (Phatcharaporn, W et al., 2009)

Tableau II-4: les compositions chimiques des écorces d'orange (g/100g) (Kammoun, B et al., 2011), (Bampidis, V et al., 2006), (Duoss-Jennings, H et al., 2013)

Composition	Concentration
eau	02,97 – 03,79
Sucres solubles	06,52 – 47,81
Protéines	01,79 – 09,06
Minéraux	02,52 – 10,03
Lipides	00,48 – 04,00
Huiles essentielles	00,60 – 01,00

Dans le contexte de valorisation des déchets agricoles, KHALFAOUI (KHALFAOUI, 2012) a étudié les écorces d'orange comme un adsorbant pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques (comme les colorants) où elle a aboutit à un rendement d'élimination de 68% dans les premiers 20 minutes.

II.11.2 : Les éplucheurs de pomme de terre

La pomme de terre se situe au 4^{ème} rang de l'ensemble des cultures vivrières dans le monde derrière le maïs, le blé et le riz. D'origine d'Amérique de sud, c'est une plante vivace de la famille *Solanacées* de genre *Solanumtuberosum* pouvant atteindre un mètre de hauteur. La pomme de terre est riche en amidon et en oligo-éléments comme le potassium, phosphore, le fer et le magnésium. Les sous-produits de la pomme de terre sont appelées épluchures, de nombreuses études ont été menées sur la composition des épluchures de pomme de terre. Elles sont une source de composés phénoliques, de glycolalcaloïdes, de polysaccharides non amylicés, d'acides gras insaturés (Schieber, A et al., 2001). Les polyphénols et les glycolalcaloïdes contenus dans les pommes de terre ont une concentration plus importante dans la peau que dans la chair (Wu, Z et al., 2012). Les épluchures contiennent une quantité

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

très élevée en eau, elles sont une source intéressante en glucides et en amidon. La teneur en lipides, sucres solubles et en matière azotées reste faible

Tableau II-5: Composition chimique des épluchures de pomme de terre (g/100g) (Arapoglou, D et al., 2009)

Composition	Concentration
Eau	83,30 - 85,10
Protéines	01,20 - 02,30
Lipides	00,10 – 0,40
Glucides	08,70 - 12,40
Amidon	07,80
Fibres	02,50

Il existe de nombreuses recherches dans lesquelles les épluchures de pomme de terre ont été utilisées pour l'adsorption des polluants, y compris ce qui a été discuté par Boumchita et al, (Boumchita et al., 2016) dans leur travail intitulé "Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre", où il ont trouvé des rendements d'élimination allant jusqu'à 87%.

An orange scroll graphic with a gradient from light to dark orange. It has a vertical strip on the left side and a small tab on the top right. The text is centered on the scroll.

*Partie
expérimentale*

Chapitre III

Matériels et méthodes

III Matériel et méthode

III.1 Matériels utilisés

Verreries et instrument	appareillage
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Tubes à essai ➤ Pipettes graduées ➤ Burette ➤ Eprouvettes ➤ Fioles jaugées ➤ Erlenmeyers ➤ Bechers ➤ Flacons en verre ➤ Entonnoirs ➤ Mortier et pilon ➤ Dessiccateur ➤ Creusets ➤ Flacons ➤ Pissette ➤ Papiers filtres ➤ Barreaux magnétiques ➤ Spatules 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Etuve de marque (memmert) ➤ Four à moufle ➤ Moulin ➤ Balance électrique de marque (OHAUS) ➤ Agitateur magnétique de marque (2Mag Magnetic Motion) ➤ Plaque chauffante de marque (Lab Tech) ➤ PH-mètre de marque (METTLER TOLEDO) ➤ Spectrophotomètre UV visible de marque (Agilent Technologie Cary 60 UV-Vis) ➤ Centrifugeuse de marque (EZ Swing 3K) ➤ thermomètre

III.2 Produits utilisés

Solution et produits chimiques	Formule chimique
Bleu de méthylène	C₁₆H₁₈ClN₃S
Hydroxyde de sodium	Na OH
Acide Chlorhydrique	H Cl
Chlorure de sodium	Na Cl
Bicarbonate de soude	Na HCO₃
Carbonate de sodium	Na₂CO₃
Thiosulfate de sodium	S₂O₃²⁻
Iode	I₂
Iodure de potassium	KI
Ethanol	C₂H₅OH
Méthanol	CH₃OH
Acétonitrile	C₂H₃N
Propanol	C₃H₈O
Eau distillé	

III.3 Préparation des adsorbants utilisés

Les épluchures de pomme de terre et écorces d'oranges utilisées dans cette étude ont subi un lavage à l'eau de robinet jusqu'à l'élimination de toute impureté, suivi d'un lavage à l'eau distillé, ensuite elles sont séchées dans l'étuve à une température 40°C pendant 48h afin d'en

éliminer graduellement l'humidité (figure 01). Les produits obtenus sont broyés et tamisés afin d'obtenir des particules de même taille (<100). figure (02)



Figure III-1: séchage des échantillons



Figure III-2: poudres brutes des échantillons

III.4 Méthodes de caractérisation des adsorbants préparés

III.4.1 Détermination de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique BM

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de la biomasse. Il est déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon companymethod TM-11 (Bestani et al., 2008). La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est prise égale à 119 \AA^2 (Benzekri et al., 2018).

Pour déterminer l'inde de BM, une masse de 0,02 g de la biomasse étudié est agitée avec 20ml des solutions de bleu de méthylène de concentrations croissantes (20/50/80/100/150mg/l), le mélange est agité pendant 24 heures puis centrifugé et analysé par spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 665nm. La quantité de BM adsorbée pour chaque concentration initiale en colorant est déterminée par la relation suivante:

$$qe = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad \text{Équation 1}$$

V : volume de la solution (ml) ;

m : la masse de la biomasse (g) ;

C₀ : concentration initiale de le la solution de BM;

C_e : concentration à l'équilibre en BM.

L'indice de bleu de méthylène est ensuite déterminé à partir de l'isotherme de Langmuir et représente le q_{\max} (Nunes et al., 2011).

La surface disponible au bleu de méthylène est déterminée par l'équation suivante :

$$S_{BM} = q_{max} N \frac{S}{M} \quad \text{Équation 2}$$

S_{BM}: surface spécifique (m²/g).

q_{max}: indice de BM, capacité maximale d'adsorption (mg/g) déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir

N: nombre d'Avogadro (6,023.10²³).

S: surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 Å²).

M: masse molaire du bleu de méthylène hydraté (319,86 g/mol) (**Itodo et al., 2010**).

III.4.2 Détermination du Taux d'humidité (MC)

1g de notre matière est placé dans un creuset sec et fermé par un couvercle (de poids connu, noté G) et pesé avec précaution après avoir été mis dans une étuve préchauffée (105°C). L'échantillon est séché pendant 3h de façon constante puis enlevé de l'étuve (creuset fermé), refroidi à température ambiante dans un dessiccateur. Le creuset fermé est pesé à nouveau avec précision. La différence de pourcentage de poids est exprimée en tant que teneur en humidité de l'échantillon par l'équation suivante :

$$Mc = \frac{B-F}{B-G} \cdot 100 \quad \text{Équation 3}$$

B : masse du creuset avec couvercle plus la biomasse avant séchage.

F : masse du creuset avec couvercle plus masse ce carbonisé après séchage.

G: masse du creuset et couvercle vide.

III.4.3 Détermination de la Teneur en cendres(A_C)

La tenue en cendre est le critère utilisé pour la détermination de la concentration en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Une masse de la biomasse est pesée et introduite dans le four à 650°C pendant trois heures; la masse est ensuite pesée puis retournée au four pendant une heure. L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la masse soit constante (**ASTMD, 1916**). La teneur en cendres représentée en pourcentage (%) massique, et est déterminée selon l'équation suivante :

$$A_C = \frac{F-G}{B-G} \cdot 100 \quad \text{Équation 4}$$

B : masse du creuset plus masse carbonisée séchée.

F : masse du creuset plus masse de cendre.

G : masse du creuset vide.

III.4.4 Détermination du pH charge point zéro (pH_{pzc})

Le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) est une propriété électrochimique importante d'un adsorbant, elle est définie comme étant le pH de la solution aqueuse dans lequel le solide existe sous un potentiel électrique neutre (**Bouchelkia, 2015**), (**Thangappan et al., 2016**).

Le protocole expérimental se présente comme suit :

Des solutions à 0,1M de NaCl et des pH compris entre 1 et 12 (ajusté par ajout d'une solution aqueuse de 0,1M NaOH ou de 0,1M HCl) ont d'abord été préparées. 0,15 g de notre matière sec est mis en contact avec 50ml de chacune des solutions contenues dans des flacons fermés. Les suspensions sont agitées à une vitesse de 150rpm pendant 48h à température ambiante. Le pH_{PZC} correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe $pH_{final}=f(pH_{initial})$ traverse la première bissectrice ($pH_{final}=pH_{initial}$).

III.4.5 Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode représente l'un des paramètres fondamentaux utilisés pour la caractérisation des performances du charbon actif (**Itodo et al., 2010**). Il permet la détermination de la capacité du charbon actif à adsorber les petites molécules, et donc de déterminer la microporosité du charbon actif (0-20A°). Il est défini comme étant le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N. il a été déterminé par iodométrie.

Le protocole expérimental permettant la détermination de l'indice d'iode se présente comme suit (**Ahmed et al., 2012**) :

- 1- Dosage du blanc : 10ml d'une solution d'iode 0,1N est mise dans un erlenmeyer et titré au moyen d'une solution de Thiosulfate de sodium 0,1N en présence de deux gouttes d'empois d'amidon à 1% en poids fraîchement préparé, jusqu'à ce que la solution devienne transparente, le volume de thiosulfate consommé est noté V_b .
- 2- 0,05g de la biomasse est mis dans un erlenmeyer contenant 15ml de la solution d'iode 0,1N, le mélange est agité pendant 4 minutes puis filtré. 10ml du filtrat est titré au moyen d'une solution de Thiosulfate de sodium 0,1N en présence de deux gouttes d'empois d'amidon à 1% en poids comme indicateur coloré, jusqu'à ce que la solution devienne transparente, le volume de thiosulfate consommé est noté V_s . l'indice d'iode se calcule par la relation suivante :

$$\text{Iodinenumber} = \frac{(V_b - V_s) \cdot N \cdot (126,9) \cdot \left(\frac{15}{10}\right)}{m} \quad \text{Équation 5}$$

V_b et V_s (ml): volumes de thiosulfate de sodium utilisés pour le dosage du blanc et de l'échantillon respectivement.

N (eq g/l): la normalité de la solution de thiosulfate de sodium.

126,9 (g/l) : la masse molaire de la molécule d'iode.

m (g) : la masse du charbon actif utilisé.

III.4.6 Dosage des groupements chimiques (méthode de BOEHM)

La méthode de boehm (1966) permet une identification et une quantification des fonctions de surface d'un charbon actif. Elle est basée sur un titrage acidimétrique. Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différentes acidités qui pourraient être évaluées par titrage avec des solutions basiques de forces différentes (**Boehm, 2002**), (**Boehm, 1994**).

Leur détermination s'effectue par neutralisation avec des solutions d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3 : Bicarbonates de sodium), carbonate de sodium (Na_2CO_3) et hydroxyde de sodium (NaOH) de forces basiques croissantes. L'hydroxyde de sodium (NaOH) neutralise les groupements acides (carboxyliques (-COO), lactoniques et phénoliques (-OH)), le carbonate de sodium (Na_2CO_3) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques et l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) neutralise uniquement les groupements carboxyliques. Le dosage des fonctions basiques s'effectue par neutralisation avec une solution d'acide chlorhydrique. Le protocole expérimental se présente comme suit:

0,15g de notre matière sec est mis en contact avec 50 ml de chacune des solutions aqueuses à de NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 et HCl de concentration de 0,01N. Chaque solution est agitée pendant 24 heures afin de s'assurer qu'un maximum de groupements de surface du charbon actif a réagi. Après filtration,

- Les solutions basiques sont dosées par l'acide chlorhydrique 0,01N ;
- La solution acide est dosée par la soude 0,01N.

III.4.7 Détermination de La densité apparente

Une quantité de notre matière (biomasse) (m) est introduite dans une éprouvette graduée et tassée pendant une à deux minutes pour compacter la biomasse. Le volume précis occupé par la biomasse est déterminé (V) (**Ambursa, 2011**).

La masse volumique apparente est donnée par la formule suivante : $\rho = \frac{m}{V}$

III.5 Préparation des solutions utilisées

III.5.1 Présentation du colorant utilisé : le bleu de méthylène

Le colorant utilisé dans notre étude est le bleu de méthylène (BM). Il appartient à la grande famille des colorants cationiques. Il est largement utilisé dans le domaine du textile. Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau (1)

Tableau III-1: quelques caractéristiques de bleu de méthylène

Nomenclature commun	Bleu de méthylène
Nomenclature générique	Basic blue 9
Couleur index	52015
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde maximale λ_{max} (nm)	665
Structure	

III.5.2 Préparation des solutions de bleu de méthylène

Une solution mère de bleu de méthylène est préparée en dissolvant la masse appropriée du colorant en poudre dans 1L d'eau distillée pour avoir une concentration de 1000mg/L. Pour les différentes expériences conduites, des solutions filles de concentrations données sont obtenues par des dilutions appropriées de la solution mère. (Enenbeaku et al., 2017).

A partir de la solution mère de notre expérience (C= 1000mg/l), on a préparé 5 solution filles de différentes concentrations 20; 50; 80; 100; 150 par application de la loi de dilution $C_1.V_1= C_2.V_2$

Le dosage de bleu de méthylène est effectuée par spectrophotomètre à une longueur d'onde 665 nm.

III.5.3 La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est une représentation graphique de l'absorbance en fonction de la concentration. Afin de tracer la courbe d'étalonnage du BM, le spectrophotomètre a été utilisé.

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée en solution (**Sahnoun, 2011**). Elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (chromophore) avec la lumière (**Oubagha, 2011**).

Tableau III-2: Longueur d'onde absorbée et couleur du colorant observée (**MME Boucherit**).

Longueur d'onde (nm)	Couleur absorbée	Couleur observée
400_435	Violet	Jaune vert
435_480	Bleu	Jaune
480_490	Vert-bleu	Orange
490_500	Bleu-vert	Rouge
500_560	Vert	Rose
560_580	Jaune-vert	Violet
580_595	Jaune	Bleu
595_605	Orange	Vert-bleu
605_700	Rouge	Bleu-vert

Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert.

$$\text{Log } (I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Équation 6}$$

I₀: intensité du faisceau incident ;

I: intensité du faisceau émergent ;

C: concentration de la solution à analyser ;

ε: coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde) ;

l: épaisseur de la cuve.

On appelle absorbance, l'expression $\log(I_0/I)$ ainsi l'équation (6) devient comme suit: (Benaïssa et al., 2011).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Équation 7}$$

L'établissement de la courbe d'étalonnage nécessite la mesure des absorbances (A) des solutions de BM de concentrations (C) précises, dans notre cas allant de 0,5mg/l à 10mg/l, et de tracer ensuite la droite $A=f(C)$. Cette courbe servira pour la détermination des concentrations en BM restant en solution après les tests d'adsorption en mesurant les absorbances correspondantes. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

III.6 Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants préparés :

III.6.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant

L'effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant sur les différents adsorbants a été étudié en agitant à une vitesse de 200 rpm, 200ml de la solution du colorant avec 0,2g d'adsorbant et en faisant varier la concentration initiale (20, 50, 80, 100, 150 mg/l) à température ambiante. Les temps de prélèvement varient de 2 à 330 min.

III.6.2 Effet de masse :

Pour l'optimisation de la masse des adsorbants utilisés, différentes masses d'échantillon allant de 0,1g/l jusqu'à 5g/l ont été introduites chacune dans une solution de colorant de bleu de méthylène à concentration initiale $C_0=100\text{mg/l}$. Les solutions sont maintenues sous agitation à 200 rpm à la température ambiante pendant 3h pour s'assurer de l'équilibre.

III.6.3 Effet du pH de la solution

L'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène a été effectué dans les conditions suivantes :

Des échantillons de 1g/l des deux adsorbants (écorces d'orange et épiluchures de pommes de terre), ont été mélangés avec des solutions colorées de bleu de méthylène ($C_0 = 100\text{mg/l}$) dont les pH étaient ajustés à des valeurs allant de 2 à 11, le tout est maintenu sous agitation à 200 rpm à la température ambiante pendant 3h.

III.6.4 Effet de température

L'effet de la température sur la fixation du colorant (bleu de méthylène) sur les biomasses (des écorces d'oranges et épluchures de pomme de terre) a été étudié en mélangeant 0,05g de chaque adsorbant avec 50ml de solution de BM de concentration initiale de 100 mg/l. Les températures étaient ajustées au moyen d'une plaque agitatrice chauffante et d'un cristalliseur rempli d'eau. Les températures étudiées ont été fixées à 20, 30, 40 et 50°C. Les expériences sont maintenues sous agitation à 200 rpm pendant 3h.

III.6.5 Effet de la taille des particules

La taille de la particule est un facteur important du fait qu'elle affecte la capacité d'adsorption. Pour l'étude de l'effet des différentes granulométries des adsorbants utilisés, différentes tailles (<100, 100-200, 200-500, 500-850, 850-1000, >1000 μ m pour chacun) ont été introduites chacune dans un volume de 20 ml d'une solution de colorant de bleu de méthylène à concentration $C=100\text{mg/l}$. Les solutions sont maintenues sous agitation à 200 rpm à la température ambiante pendant 3h.

Chapitre IV

Résultats et
discussions

IV Résultats et discussions

IV.1 Caractérisation des adsorbants

Il est très important de caractériser nos matières obtenues par les différents traitements avant leurs applications pour l'élimination de polluants.

IV.1.1 Détermination de l'indice de bleu de méthylène, surface spécifique et l'indice d'iode

Tableau IV-1: résultats de l'indice de bleu de méthylène, surface spécifique et l'indice d'iode pour les EO (écorces oranges) et EPT (épluchures pomme de terre)

Biomasse	EO	EPT
Indice de bleu de méthylène (mg/g)	116,53	61,42
Surface spécifique (m ² /g)	203,70	172,36
Indice d'iode (mg/g)	190,35	285,52

D'après les résultats de tableau (1) l'adsorption de bleu de méthylène par les EO est plus important que les EPT.

- La surface spécifique est la superficie totale des particules disponible pour l'adsorption. En général, plus la surface est grande, plus la capacité d'adsorption est grande donc les EO possèdent une capacité d'adsorption plus grande que les EPT.

- La valeur de l'indice d'iode obtenue pour l'EO (190,35 mg/g) est inférieure à celle de l'EPT (285,52 mg/g). Le résultat obtenu suppose donc une faible microporosité de notre bioadsorbant, ceci n'affecte pas notre étude étant donné la grande taille de la molécule de BM, en effet, ce dernier nécessite l'abondance de mésopores > 3.5nm pour pouvoir s'adsorber sur un quelconque matériau (Yuan et al., 2007).

IV.1.2 Détermination de taux d'humidité, teneur en cendre et la densité apparente

Tableau IV-2 : les différentes caractéristiques physico-chimiques des EO et EPT

biomasse	Taux d'humidité	Teneur en cendre	Densité apparente
EO	10,80	2,70	0,76
EPT	9,58	4,70	0,62

Habituellement, les matériaux avec des contenus de cendres inférieurs produisent des charbons très efficaces (K. Vansanth Kumar et al., 2004) et dans notre cas la valeur inférieure de teneur en cendre d'EO avec 2,7% donc le rendement en charbon d'EO est plus importante que d'EPT. Ils sont présentes également une faible teneur en humidité, ce constat met en évidence une faible conservation en teneur en eau par les biosorbants.

IV.1.3 Détermination de pH charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Les figures ci-dessous présente les courbes permettant de déterminer la valeur du pH charge nulle.

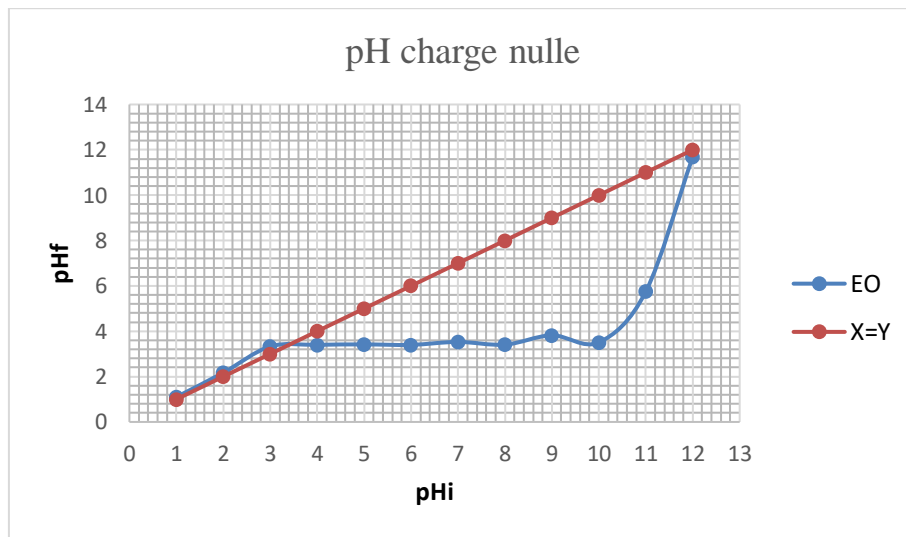


Figure IV-1: pH charge nulle des écorces de l'orange. (pH_{Ed}=6,8 ,T=25°C±5)

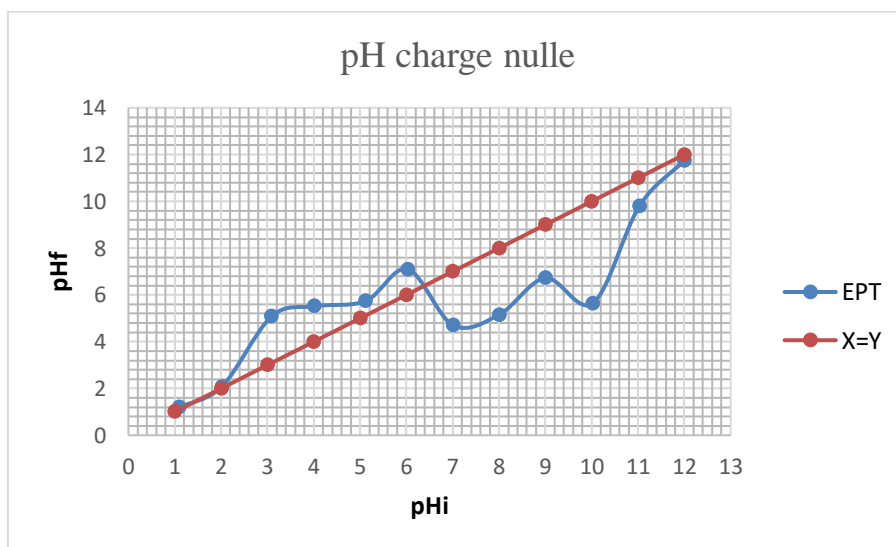


Figure IV-2: pH charge nulle des EPT. (pH_{Ed}=6,8 ,T=25°C±5)

Chapitre IV : Résultats et discussions

Le point de charge nulle correspond à l'intersection de la courbe portant pH_i en fonction de pH_i avec l'axe des abscisses, La courbe $pH_i=f(pH_i)$ coupe la bissectrice au point $pH= 3,4$ pour les EO et $pH= 6,4$ pour EPT

Le pH_{pzc} des EO est de 3,4 et de EPT est 6,4 ce qui signifie que la surface d'adsorbant est chargée positivement au pH inférieur à 3,4 et 6,4 pour l'EO et l'EPT respectivement, et négativement à un pH supérieur à (3,4 et 6,4). Plus le pH augmente au-delà du pH_{pzc} , plus la densité d'ions négative sur la surface de EO et EPT augmente à son tour, permet de plus l'adsorption des cations du BM. Ceci est confirmé par la faible fixation des molécules de BM à un milieu fortement acide $pH= 2$ due à la répulsion des molécules cationiques BM, ce qui entraîne la réduction d'adsorption du colorant, et un maximum d'adsorption du BM sur EO et EPT a été atteint au-dessus du pH_{pzc} , puisque les charges négatives sont beaucoup plus que celle positive ce qui entraînant de meilleures adsorption des cations BM par le phénomène d'attraction électrostatique.

IV.1.4 Détermination des groupements chimiques (méthode de BOHEM)

Tableau IV-3: analyse de BOHEM sur l'EO et l'EPT

	Carboxylique -COOH	Lactonique -COO-	Phénolique OH	Basicité totale	Acidité totale
EO	0,63	0,65	0,63	0,86	1,91
EPT	0,59	0,63	0,56	1,62	1,78

Les résultats du tableau (3) permettent de constater que les teneurs des fonctions acides sont beaucoup plus importantes que celles des fonctions basiques dans les deux matières ce qui est en adéquation avec les résultats de l'indice de BM (adsorption favorable du BM suite à l'abondance de fonctions acides).

Plus des sites acides indiquent plus de groupements oxygénés qui permettent une grande adsorption des colorants cationiques (Altenor, S et al., 2009). Donc la charge électrique de la surface a un grand effet sur l'adsorption des espèces ioniques (Al-Ghouti et al., 2011) tel que le bleu de méthylène.

IV.2 Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur les adsorbants préparés

IV.2.1 Etalonnage de la solution

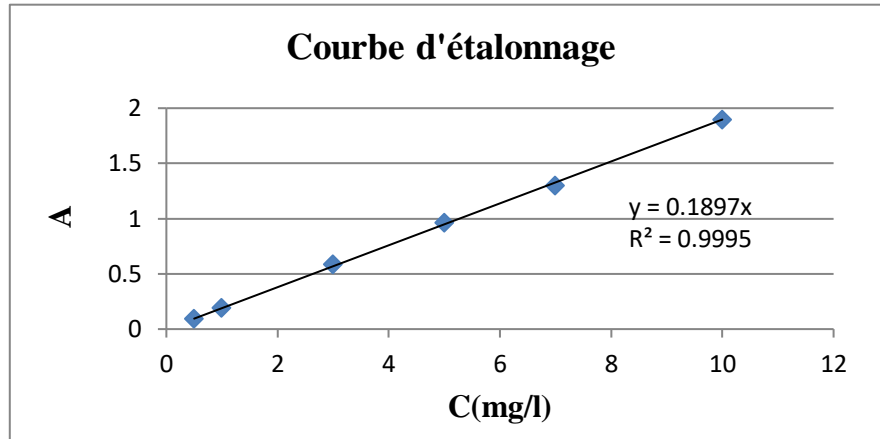


Figure IV-3: la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

La figure (3) représente la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=665\text{nm}$ (déterminée par balayage). Elle est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies ; donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations. L'équation liant la concentration à l'absorbance est donnée par la relation : **$A=0,189.C$**

IV.2.2 Effet du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption. Les courbes correspondant aux cinétiques d'adsorption des deux matières sont représentées par les figures suivantes :

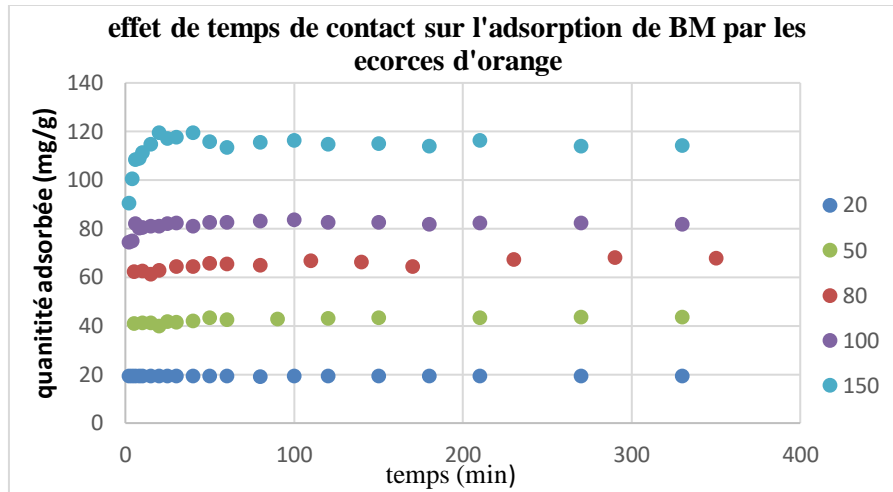


Figure IV-4: effet de temps de contact sur la quantité de BM adsorbée sur les écorces de l'orange (pH=6,87, T=25°C±5)

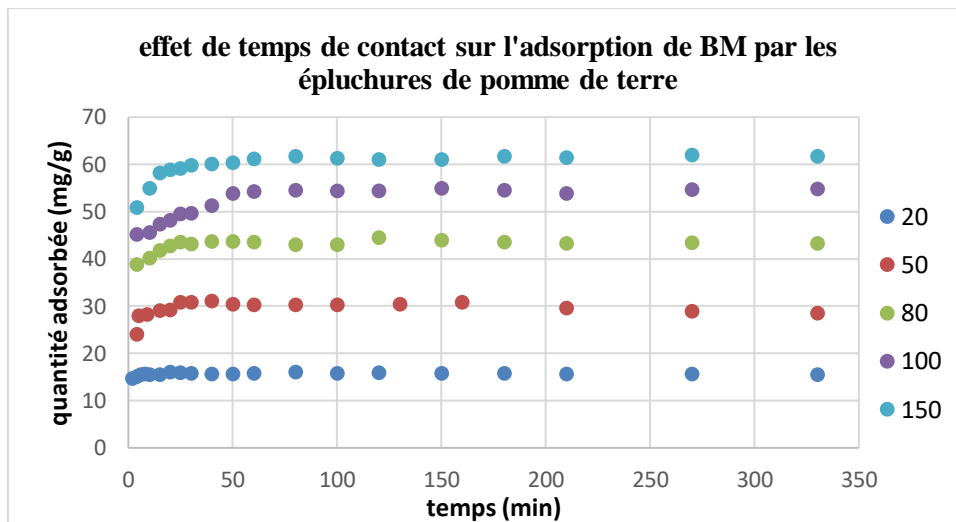


Figure IV-5: effet de contact sur la quantité de BM adsorbée sur les épiluchures de pomme de terre (pH=6,87, T=25°C±5)

Les courbes tracées montrent l'évolution de la quantité du colorant adsorbée par les épiluchures de pomme de terre et d'orange en fonction de temps variant de 2 à 330 min à des différentes concentrations (20, 50, 80, 100, 150mg/l). On remarque que la cinétique l'équilibre d'adsorption est rapide pendant les premières minutes du contact adsorbant/adsorbé dans les deux graphes, à des concentrations faibles (20,50 et 80) pour les écorces de l'orange et (20, 50) pour les épiluchures de pomme de terre, et pour les concentrations élevés (100 et 150) elle continue avec un rythme lent pour enfin atteindre un équilibre dans un délai de 20 min. Ceci peut être expliqué par le fait que les sites d'adsorption sont ouverts et aisément accessibles au début donc les molécules de BM interagissent facilement avec ces sites. Ces résultats confirment que l'adsorption du BM sur les écorces

d'orange est plus rapide que les épluchures de pomme de terre. Ceci est peut être due à la disponibilité d'une grande surface spécifique BM dans les EO ($203,70 \text{ m}^2/\text{g}$) qui est plus importante que dans les EPT ($172,36\text{m}^2/\text{g}$)

IV.2.3 Effet de concentration initiale de l'adsorbant

Des solutions de concentrations 20, 50, 80, 100 et 150 mg/l de bleu méthylène ont été préparées pour l'étude de l'effet de concentration initiale de l'adsorbant.

Les figures précédentes (4 et 5) montrent que l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbant conduit à une augmentation de la quantité adsorbée par exemple la quantité de bleu de méthylène adsorbée par EO passe de 19 mg/g à 119 mg/g quand la concentration de bleu de méthylène passe de 20 à 150 mg/g. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du gradient de la concentration en soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant. (Bellir *et al.*, 2013).

IV.2.4 Effet du pH initial de la solution

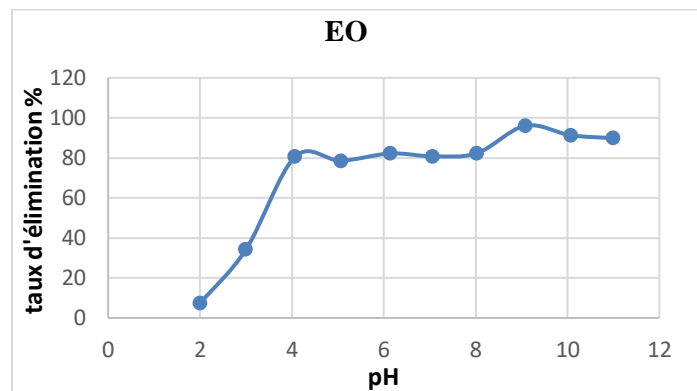


Figure IV-6: Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM sur l'EO (pH=6,87, $T=25^{\circ}\text{C}\pm 5$, $m=0,02\text{g}$, $C_{\text{BM}}=100\text{mg/l}$)

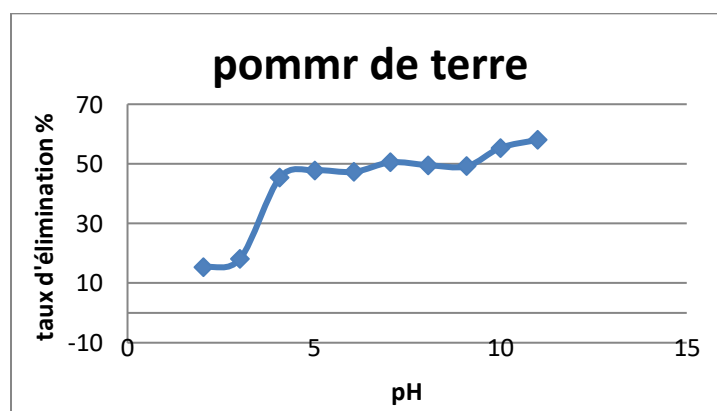


Figure IV-7: Effet de pH de la solution sur l'adsorption du BM sur l'EPT. (pH = 6,87, $T=25^{\circ}\text{C}\pm 5$, $m=0,02\text{g}$, $C_{\text{BM}}=100\text{mg/l}$)

Les graphes montrent que le taux d'élimination du BM augmente avec l'augmentation du pH. A pH = 2 on a marqué un taux d'élimination de 7% et 15% pour l'orange et la pomme de terre respectivement. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH et à des valeurs de pH inférieures au pH charge nulle, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant (Sakr, F et al., 2015). Dans la gamme du pH allant de 3 à 8 on a remarqué une stabilisation du taux d'élimination du BM avec un rendement de 80% pour l'orange alors que pour la pomme de terre on a observé un taux d'élimination de 50% dans la gamme du pH allant de 3 à 9. Les valeurs maximales du taux d'élimination ont été observées à pH 9 et 11 respectivement pour EO et EPT avec un rendement de 96% et 58%.

IV.2.5 Effet de la masse des adsorbant

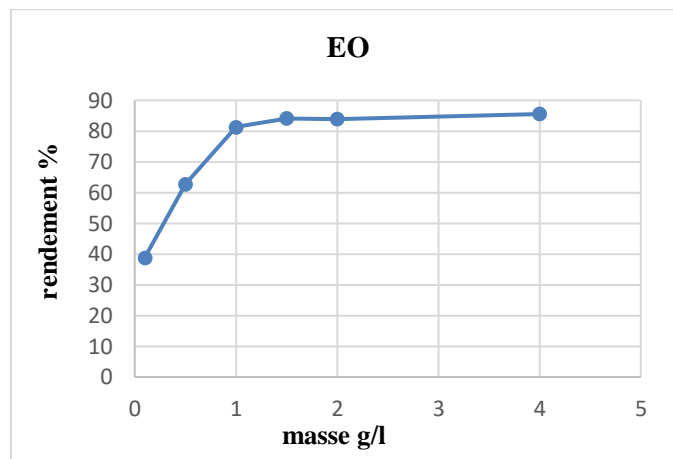


Figure IV-8: effet de masse d'orange sur du BM. (pH = 6,87, T=25°C±5, CBM=100mg/l)

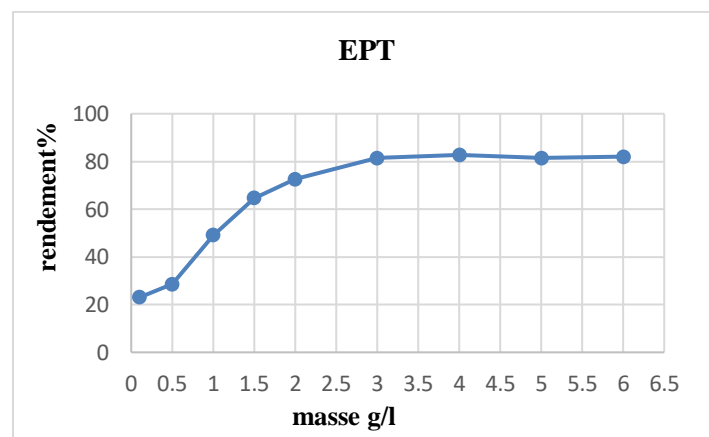


Figure IV-9: effet de masse de PDT sur l'adsorption du BM (pH = 6,87, T=25°C±5, CBM=100mg/l)

Les 2 figures illustrent le rendement d'élimination à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant.

Les résultats montrent que la quantité de BM adsorbé augmente à mesure que la masse de l'adsorbant augmente, on constate que pour une masse de 0,1g de matière, le rendement d'élimination atteint 38.88% pour l'écorces de oranges et 22.99% pour la pomme de terre et qu'une masse de 1.5g d'orange suffit pour atteindre une élimination maximale de 84% de BM par contre, dans le cas des épiluchures de pommes de terre il faut aller jusqu'à 3g pour atteindre le même rendement d'élimination que les écorces de l'oranges. Au-delà de cette concentration, le taux d'adsorption devient stable. L'augmentation du taux de réduction du BM avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est due à la disponibilité d'un grand nombre des sites actifs.

IV.2.6 Effet de la taille des particules

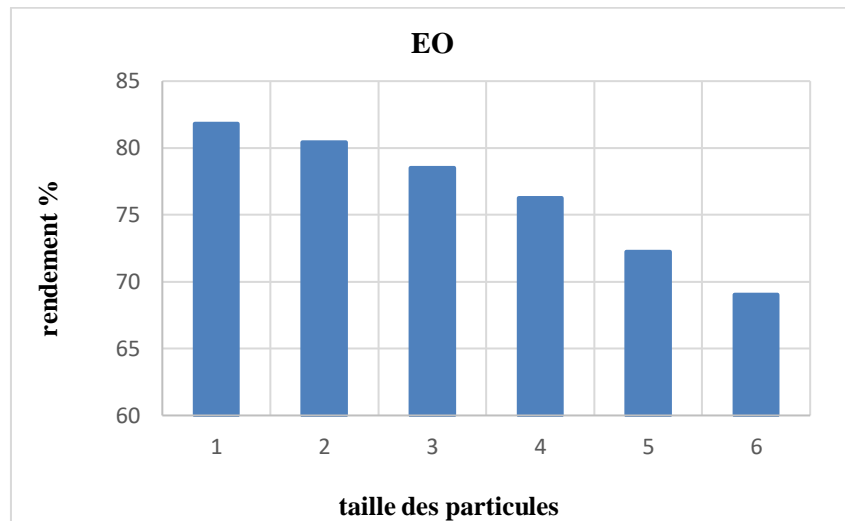


Figure IV-10: effet de la taille des particules sur l'adsorption du BM sur l'EO. (pH = 6,87, T=25±5, C_{BM}=100mg/l)

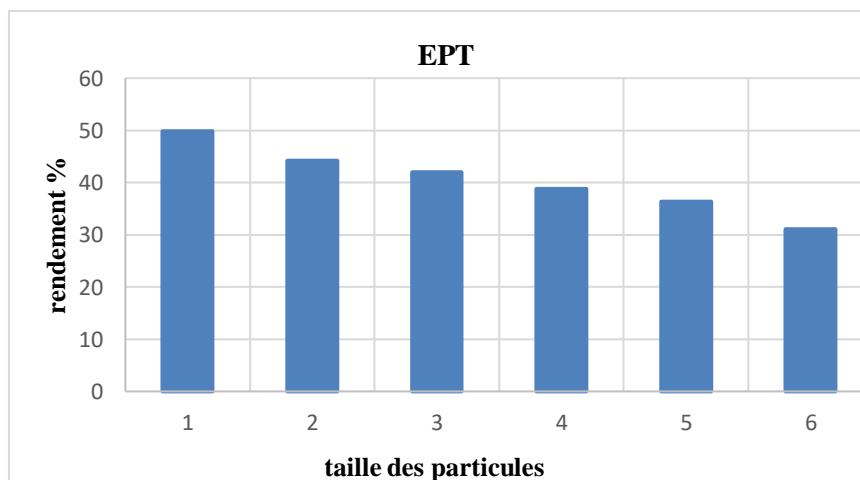


Figure IV-11 : l'effet de la taille des particules sur l'adsorption du BM sur l'EPT. (pH = 6,87, T=25±5, C_{BM}=100mg/l)

Les figures (10,11) illustrent le rendement d'élimination de BM en fonction de la taille des particules de l'adsorbant. L'adsorption est un phénomène de surface, une taille plus petite de particule d'adsorbant offre une surface relativement plus grande et plus accessible et donc une adsorption plus importante à l'équilibre (L.MOUNI *et al.*, 2013). Ceci est illustré dans les 2 histogrammes par les meilleurs résultats obtenus ont été constatés pour une taille de particule inférieure à $100\mu\text{m}$, par contre pour une taille supérieure à $1000\mu\text{m}$, on remarque un abaissement du rendement jusqu'à 69% pour l'orange et de 31% pour la pomme de terre. Ce qui permet de déduire que la quantité adsorbée augmente avec la diminution de la taille des particules, autrement dit, plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente et plus l'adsorption est importante. (Sakr, F *et al.*, 2015).

IV.2.7 Effet de la température

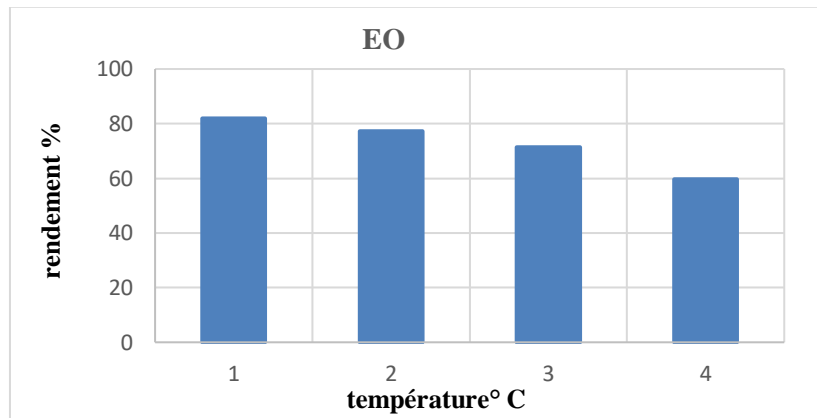


Figure IV-12: Effet de la température sur l'adsorption du BM sur EO (pH = 6,87, T=20±5, m=0,05g, C_{BM}=100mg/l)

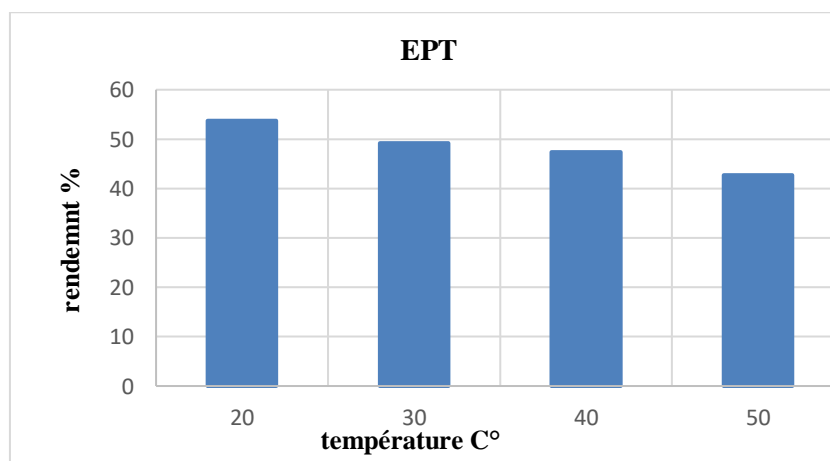


Figure IV-13: Effet de la température sur l'adsorption du BM sur EPT. (pH = 6,87, T=20±5, m=0,05g, C_{BM}=100mg/l)

Les figures (12,13) montrent l'évolution du taux d'élimination du BM en fonction de la variation de la température. D'après les figures on remarque qu'une meilleure adsorption est obtenue à une température de 20°C avec un rendement de 81% pour EO et 53% pour EPT et que l'adsorption diminue au fur et à mesure que la température augmente, ce qui permet de déduire que l'augmentation de la température provoque une diminution du taux d'élimination du BM, ceci confirme que le phénomène d'adsorption est exothermique et que l'élévation de la température défavorise son déroulement.

IV.3 La modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de mettre en évidence le type ou l'ordre de la cinétique de rétention du bleu de méthylène par EO et EPT, trois modèles ont été testés.

IV.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre

La forme linéaire de cette loi est donnée par : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$

Avec K_1 la Constante de vitesse du 1ere ordre, elle peut être déterminée, en représentant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t .

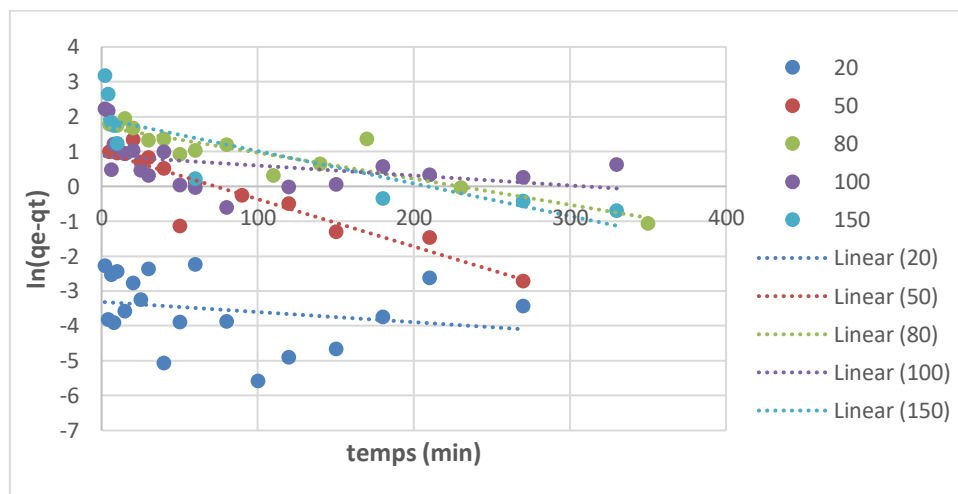


Figure IV-14: cinétique d'adsorption du BM sur EO : modèle de pseudo-premier ordre (pH = 6,87, T=25°C±5)

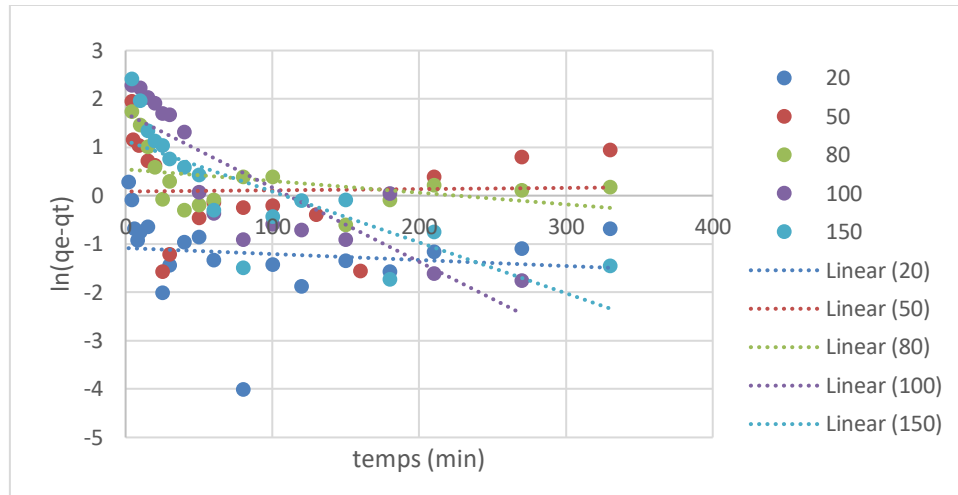


Figure IV-15 : cinétique d'adsorption de BM sur EPT : modèle pseudo-premier ordre (pH = 6,87, T=25°C±5)

Tableau IV-4: Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM sur l'EO et EPT aux diverses concentrations (Modèle de 1er ordre)

	C (mg/g)	Q _e _{expérimentale}	Q _e _{modèle}	K1	R ²
Les écorces de l'orange	20	19,2303	0,5948	0,0029	0,0512
	50	46,586422	2,6938	0,0136	0,8477
	80	68,124339	4,6604	0,0075	0,8171
	100	83,572751	2,3977	0,0029	0,1518
	150	114,51058	5,2886	0,0093	0,723
Les épluchures de pomme de terre	20	16,0068783	1,6346	0,0012	0,0187
	50	31,074074	2,6329	-0,0002	0,0006
	80	44,474868	1,4773	0,0024	0,1492
	100	54,9074074	4,6221	0,0153	0,7275
	150	61,9246	3,0866	0,0105	0,6023

D'après les résultats de tableau (4) on remarque que les valeurs de R² sont faibles, et que les valeurs de q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique

IV.3.2 Modèle pseudo-second ordre

Ce modèle, permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Elass, K et al., 2010). La forme linéaire de ce modèle s'écrit

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

Où K_2 Constante de vitesse d'adsorption du second ordre (g/mg.min) déterminée en traçant $t/q_t=f(t)$

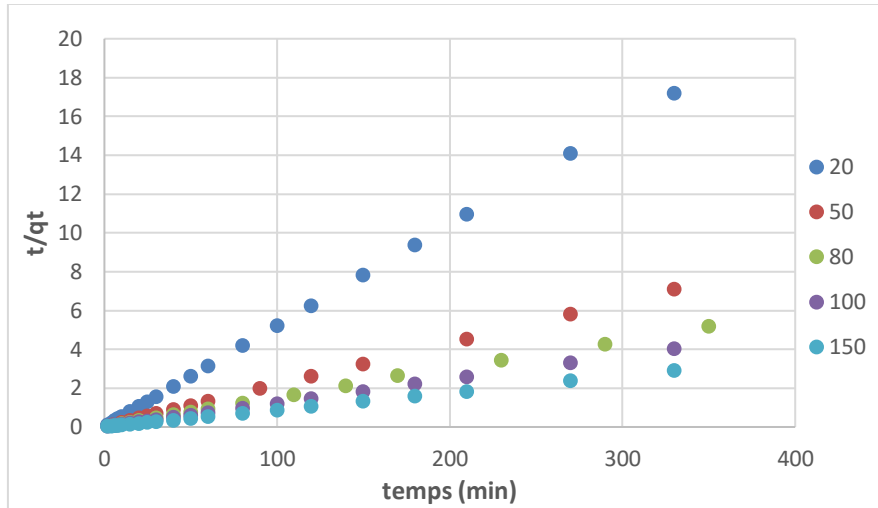


Figure IV-16 : cinétique d'adsorption du BM sur EO : modèle de pseudo-second ordre.

(pH = 6,87, T=25°C±5)

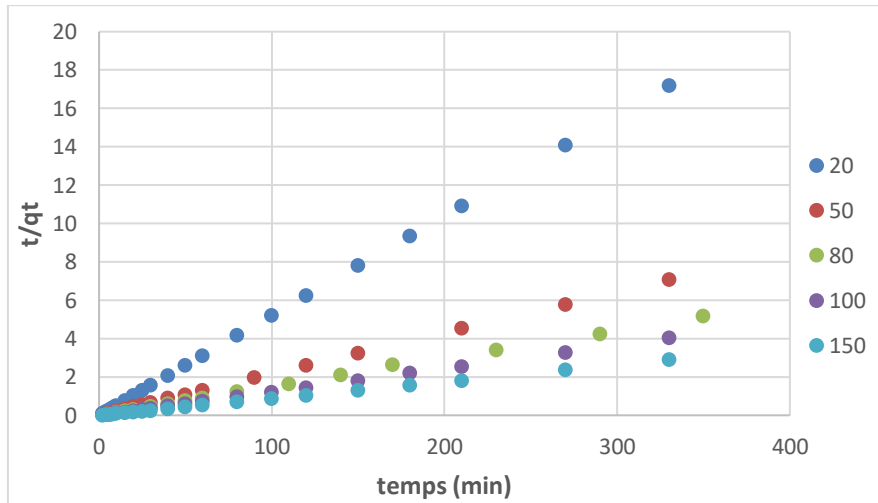


Figure IV-17: cinétique d'adsorption du BM sur EPT : modèle de pseudo-second ordre. (pH = 6,87, T=25°C±5)

Tableau IV-5: Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM sur l'EO et EPT aux diverses concentrations (Modèle de pseudo second ordre)

	C (mg/g)	q _e expérimentale	q _e modèle	K1	R ²
Les écorces de l'orange	20	19,2303	19,1938	-3,87777	1,0000
	50	46,586422	43,6681	0,0177	1,0000
	80	68,124339	68,0272	0,0065	0,9995
	100	83,572751	81,9672	-0,124	0,9999
	150	114,51058	114,9425	0,028	0,9999
Les épiluchures de pomme de terre	20	16,0068783	15,625	-0,1522	0,9999
	50	31,074074	28,90173	0,0164	0,9989
	80	44,474868	43,4782	5,2901	0,9999
	100	54,9074074	54,94505	0,0093	0,9999
	150	61,9246	62,1118	0,0145	1,0000

Les résultats obtenus montrent que le modèle de second ordre décrit mieux le processus d'adsorption de tous les systèmes étudiés. Ce modèle présente un facteur de corrélation très élevé ($R^2 > 0,99$) pour les deux matières. Nous remarquons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont très proches des quantités adsorbées déterminées expérimentalement.

IV.3.3 Diffusion intra-particulier

Weber et Morris, 1967 ont proposés une technique pour identifier les mécanismes impliqués dans l'adsorption.

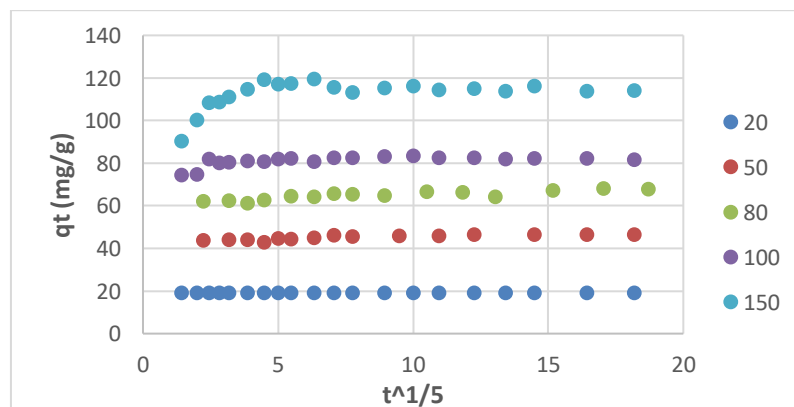


Figure IV-18: cinétique d'adsorption du BM sur EO : diffusion intra-particulier (pH = 6,87, T=25°C±5)

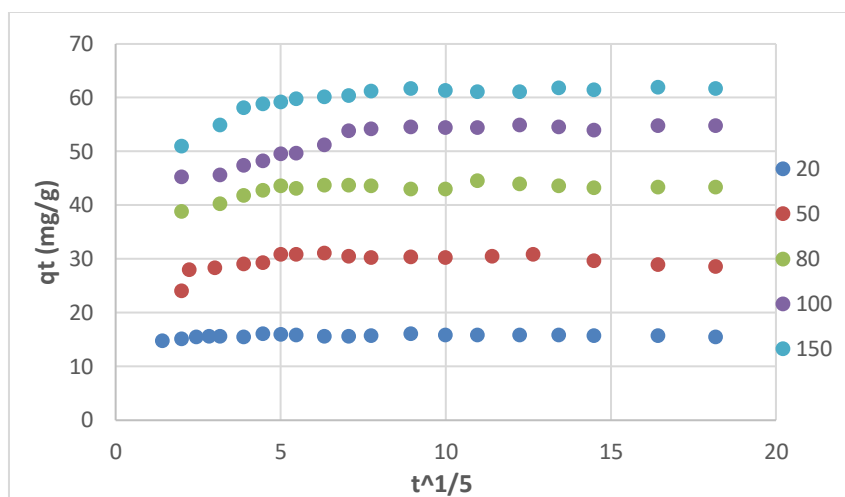


Figure IV-19: cinétique d'adsorption du BM sur EPT : diffusion intra-particulaire (pH = 6,87, T=25°C±5)

Tableau IV-6: Paramètres cinétiques pour l'adsorption de BM sur l'EO et EPT aux diverses concentrations diffusion intra-particulaire.

	C (mg/g)	D _{diff1}	D _{diff2}
EO	20	16,258	15,501
	50	0,3195	5,9985
	80	1,0757	1,7127
	100	0,1042	2,4497
	150	0,1057	-1,4513
EPT	20	1,6615	-6,9706
	50	0,5942	-3,9339
	80	0,6122	-0,5022
	100	0,6496	5,002
	150	0,3242	4,7475

D'après les Figures (18 et 19), nous constatons l'existence de deux différentes étapes.

A partir des données expérimentales, et en particulier du graphique $q_t=f(t^{1/2})$, la courbe est linéaire si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans les phénomènes de fixation de l'élément adsorbée. De plus, si cette droite passe par l'origine, alors la vitesse de diffusion intra-particulaire est l'étape limitant de l'interaction. **(Ely, A, 2010)**

IV.4 Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. 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 adsorbée par gramme d'adsorbant utilisé et la concentration à l'équilibre de ce colorant. Les résultats sont représentés sur les figures :

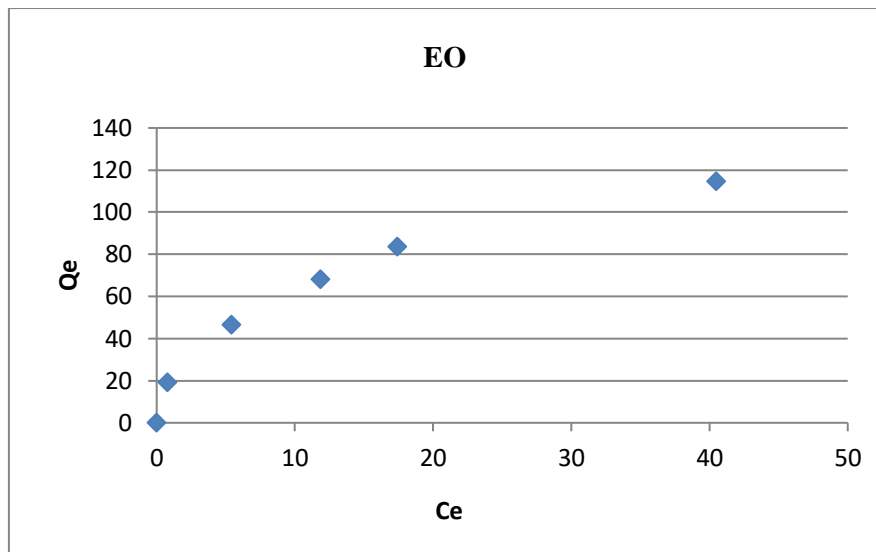


Figure IV-20: isotherme d'adsorption du BM sur EO.

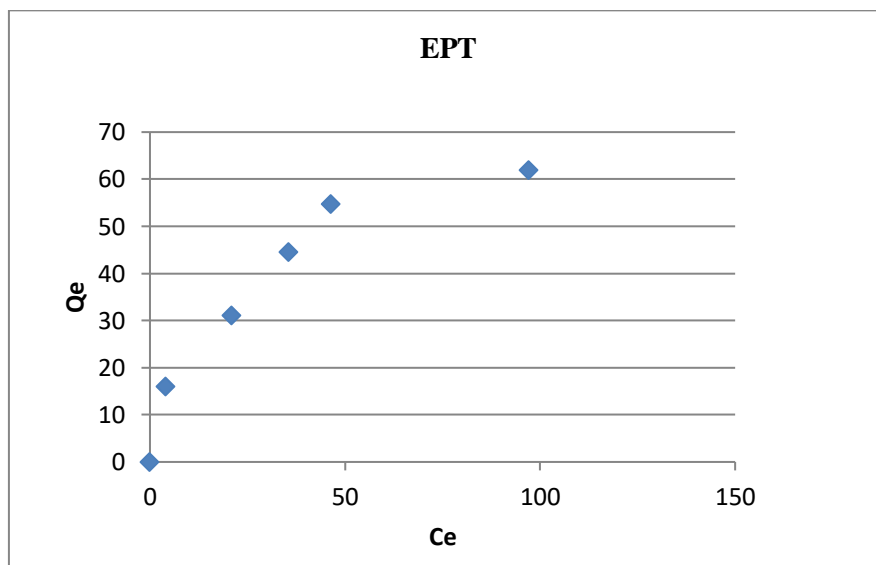


Figure IV-21: isotherme d'adsorption du BM sur EPT.

D'après la classification de (Giles et al. 1974): l'allure de l'isotherme d'adsorption du BM sur EO et EPT, indique que la capacité d'adsorption est faible à basses concentrations. Les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont donc faibles, ceci est caractéristique des isothermes de type L. Ces isothermes peuvent être modélisées par deux modèles théoriques fréquemment utilisés, à savoir les modèles de Langmuir et de Freundlich.

IV.4.1 L'isotherme de Langmuir

Sur les figures suivantes, sont présentés les droites des 5 formes de la régression linéaire de Langmuir en utilisant C_e et q_e déterminés expérimentalement :

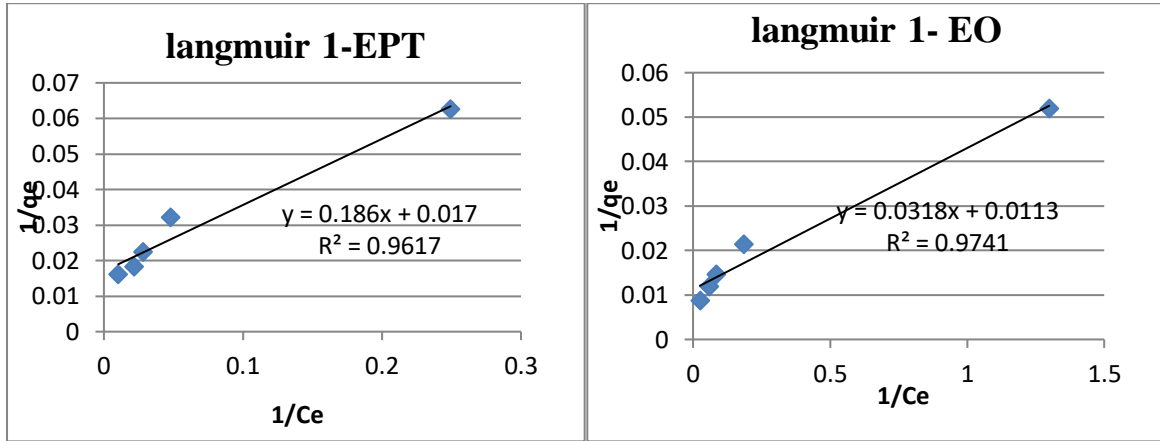


Figure IV-22: Application du modèle de Langmuir-1 à l'adsorption du BM sur EPT et EO.

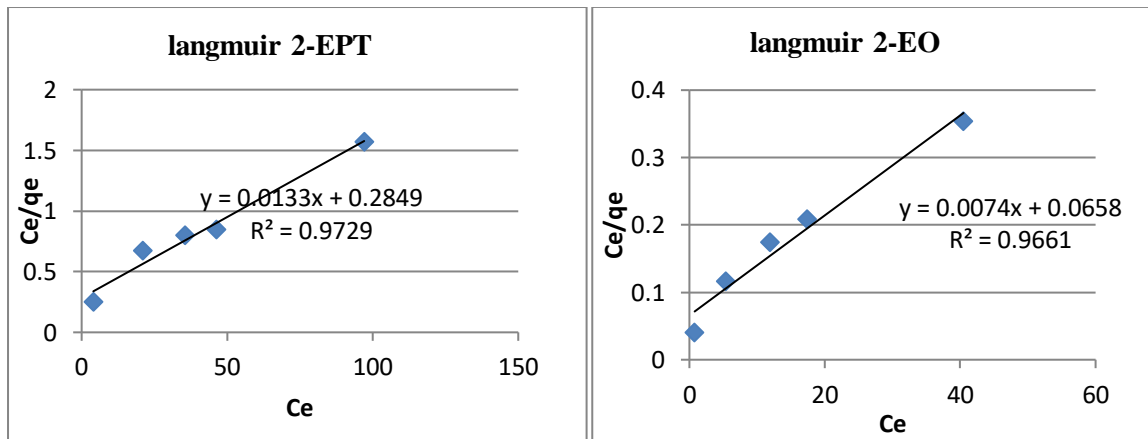


Figure IV-23: Application du modèle de Langmuir-2 à l'adsorption du BM sur EPT et EO.

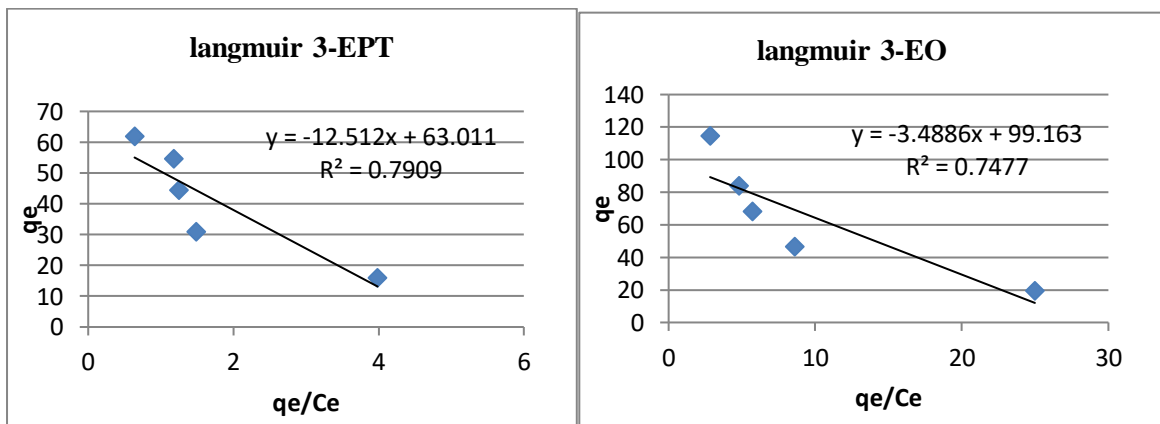


Figure IV-24: Application du modèle de Langmuir-3 à l'adsorption du BM sur EPT et EO.

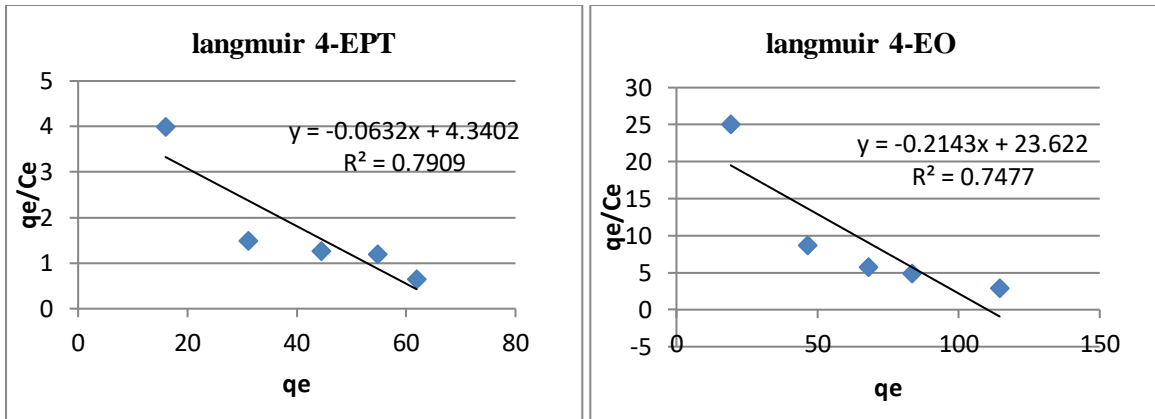


Figure IV-25: Application du modèle de Langmuir-4 à l'adsorption du BM sur EPT et EO.

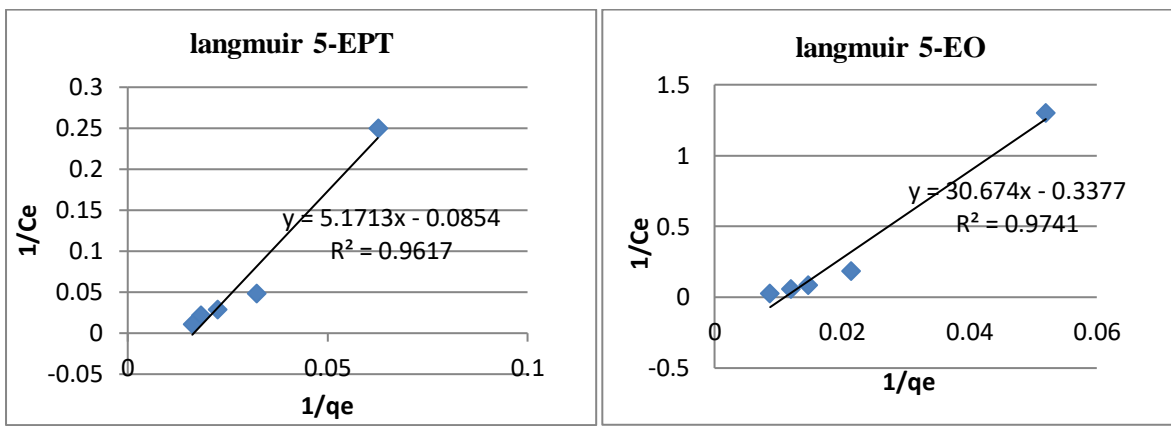


Figure IV-26: Application du modèle de Langmuir-5 à l'adsorption du BM EPT et EO.

Les paramètres des 5 formes de la régression linéaire du modèle de Langmuir appliqué sur l'adsorption du bleu de méthylène sur la pomme de terre et l'orange sont regroupés dans les tableaux suivants :

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV-7: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur la pomme de terre par le modèle Langmuir

Langmuir 01	q_{\max} (mg/g)	58.82
Equation linéaire	K_L (mg/g)	0.09
0.186x + 0.017	R^2	0.961
Langmuir 02	q_{\max} (mg/g)	76.92
Equation linéaire	K_L (mg/g)	0.05
0.013x + 0.284	R^2	0.972
Langmuir 03	q_{\max} (mg/g)	63.01
Equation linéaire	K_L (mg/g)	0.08
-12.51x + 63.01	R^2	0.790
Langmuir 04	q_{\max} (mg/g)	68.88
Equation linéaire	K_L (mg/g)	0.06
-0.063x + 4.340	R^2	0.790
Langmuir 05	q_{\max} (mg/g)	60,83
Equation linéaire	K_L (mg/g)	0,085
5,171x-0,085	R^2	0,961

Tableau IV-8: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur EO par le modèle Langmuir

Langmuir 01	q_{\max} (mg/g)	90.91
Equation linéaire	K_L (mg/g)	0.35
0.031x + 0.011	R^2	0.974
Langmuir 02	q_{\max} (mg/g)	142.86
Equation linéaire	K_L (mg/g)	0.11
0.007x + 0.065	R^2	0.9666
Langmuir 03	q_{\max} (mg/g)	99.16
Equation linéaire	K_L (mg/g)	0.27
-3.488x + 99.16	R^2	0.747
Langmuir 04	q_{\max} (mg/g)	110.37
Equation linéaire	K_L (mg/g)	0.21
-0.214x + 23.62	R^2	0.747
Langmuir 05	q_{\max} (mg/g)	91.01
Equation linéaire	K_L (mg/g)	0.38
30.67x - 0.337	R^2	0.974

A partir des résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption sur EPT et EO par les cinq formes de régression linéaire du modèle de Langmuir donnés dans le Tableau 07 et 08. On observe que:

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la forme 2 (Langmuir 2) avec une valeur de $R^2=0,972$ pour l'EPT, très proche de l'unité (≈ 1). La forme Langmuir 2 est la plus adéquate pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur EPT avec une quantité maximale d'adsorption du BM atteignant les 76,92mg/g. Dans le cas de l'adsorption du BM sur EO la forme Langmuir 2 permet également une bonne modélisation du système avec un coefficient de corrélation de 0.966 et avec une quantité de BM adsorbée de 142.86mg/g.

IV.4.2 Isotherme de Freundlich

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante: (D.OUATTARA KRA *et al.*, 2015).

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_e$$

K_f : Constantes empiriques de Freundlich. La représentation graphique de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(K_f)$.

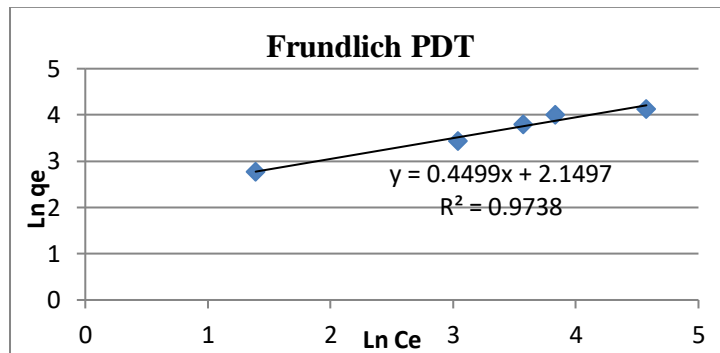


Figure IV-27: application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur la pomme de terre.

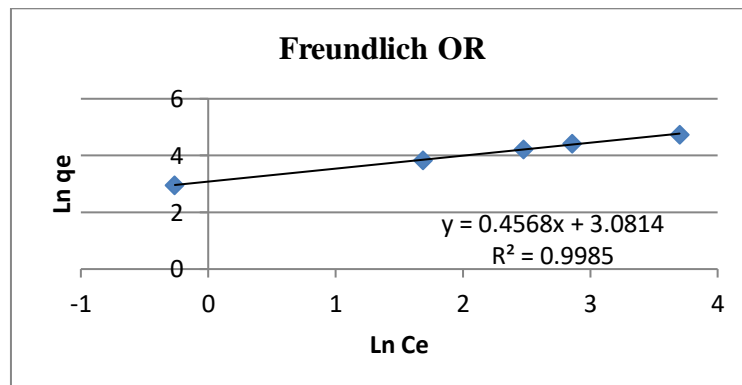


Figure IV-28: application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur EO.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les valeurs numériques de K_F et de $1/n$ calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau IV-9: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur EPT et EO par le modèle de Freundlich.

Freundlich			
matière	1/n	K_f	R^2
EPT	0.449	8.5762778	0.973
EO	0.456	21.780172	0.998

A partir des résultats de la modélisation des isothermes donnés dans les Tableaux (7et8), nous observons que le coefficient de corrélation R^2 est égal à 0.973 et 0.998 pour EPT et EO respectivement. (Benamraoui, F, 2014),(D.OUATTARA KRA et al., 2015).

Les valeurs de K_f et n associées à la capacité d'adsorption et à l'affinité ont été déterminées, un coefficient K_f élevé, indique une bonne adsorption et une valeur de $1/n < 1$ est caractéristique d'une isotherme de type L.

A partir des résultats d'application des deux modèles Langmuir et Freundlich, nous déduisons que le modèle de Langmuir 2 est le meilleur modèle pour étudier l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la pomme de terre. Alors que le modèle Freundlich décrit mieux l'isotherme d'adsorption du BM sur l'orange.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de valoriser et d'exploiter des matériaux naturels provenant d'un déchet végétal (les écorces d'orange et les épiluchures de la pomme de terre) pour l'élimination du colorant cationique (bleu de méthylène) d'une solution aqueuse, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Les écorces d'orange et les épiluchures de la pomme de terre utilisées constituent deux déchets agricoles largement disponibles en Algérie.

Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence que le taux d'élimination du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation du temps de contact, du pH ainsi que celui de la masse de l'adsorbant, alors qu'il diminue avec l'augmentation de la température et de la granulométrie des particules. La cinétique d'adsorption a indiqué que le temps d'équilibre est atteint aux environs des premières 60 min pour se stabiliser après. Le modèle du pseudo-second-ordre est le modèle qu'on a établi dans cette étude pour simuler la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les épiluchures de pomme de terre (EPT) et les écorces d'orange (EO) avec un facteur de corrélation ($R^2 = 0.999$). Nos résultats montrent que l'isotherme d'adsorption du colorant BM sur les EPT suit le modèle de Langmuir-2, cependant pour les EO les résultats montrent que le modèle Freundlich décrit mieux l'isotherme d'adsorption du BM sur les EO, ainsi les molécules du colorant s'adsorbent en monocouches et sans aucune interaction entre elles (isotherme de type L).

Références bibliographiques

- A.S .Franca, M. Oliveira, ME. Ferreira,**(2009). Études de cinétique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène par le marc de café épuisé Dessalement, 249 267-272.
- Abbas, M., Kaddour, S., &Trari, M.** (2014). Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), 745-751.
- Adamson, I. Y. R., & Bowden, D. H.** (1974). A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lab. Invest*, 30, 35-42.
- Aga, S.** (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas
- Ahmed, M. J., &Dhedan, S. K.** (2012). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria*, 317, 9-14.
- Al-Ghouti, M. A., & Al-Degs, Y. S.** (2011). New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 115-128.
- Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J. J., & Gaspard, S.** (2009). Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 1029-1039.
- Ambursa, M. M., Faruk, U. Z., Uba, U., Sahabi, D. M., Atiku, F. A., & Koko, R. A.** (2011). Comparative efficiency of base activated carbon and acid activated carbon for sorption of heavy metals from waste water. *Journal of chemical and pharmaceutical Research*, 3, 732-741.
- Arapoglou, D., Vlyssides, A., Varzakas, T. H., Haidemenaki, K., Malli, V., Marchant, R., & Israilides, C.** (2009, September). Alternative ways for potato industries waste utilisation. In *Proceedings of Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Science and Technology*, Chania, Crete, Greece (pp. 3-5).
- ASTM D 2866, 28867 -70** Ash Content and Moisture of Activated carbon. Extracts were repinted; with permission from the Annual book of ASTM Standart copyright, ASTM. 1916 Race Street, Philadelphia PA19103.
- Aziri, S.** (2012). Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants (Doctoral dissertation, UMMTO

Références bibliographiques

- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K.** (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.
- Bampidis, V. A., & Robinson, P. H.** (2006). Citrus by-products as ruminant feeds: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 128(3-4), 175-217.
- Barka, N.** (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- Belaid, K., & Kacha, S.** (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(2), 131-144.
- Bellir, K., Lehocine, M. B., & Meniai, A. H.** (2013). Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 51(25-27), 5035-5048.
- BENAISSA, A., & Kacem, C.** (2011). Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Doc. Génie des procédés. Université Mentouri Constantine.
- Benamraoui, F.** (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de magistère. *Université de Setif*.
- Bentahar, Y.** (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Université Côte d'Azur (ComUE)).
- Benzekri, M. B., Benderdouche, N., Bestani, B., Douara, N., & Duclaux, L.** (2018). Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes. *J. Mater. Environ. Sci*, 9, 272-284.
- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M., & Addou, A.** (2008). Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource technology*, 99(17), 8441-8444.
- Boehm, H. P.** (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- Boehm, H. P.** (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145-149.
- Bouchelkia, N., & Mouni, L.** (2015). Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbone actif préparé à base des noyaux de jujuba (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira-Bejaia)

Références bibliographiques

Boumchita, S., Lahrichi, A., Benjelloun, Y., Lairini, S., Nenov, V., & Zerrouq, F. Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire: Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel].

C.J. Le Coz, Dyes, (2005). In Encyclopedia of toxicology, 2ème édition, Elsevier, California 104–114

Calvet, R., & JC, A. (1980). Mise au point bibliographie : adsorption des pesticides par les sols et leurs constituents. III : caractéristiques générales de l'adsorption des pesticides.

Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., & Valette, C. (1993). Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques.

Carmen, Z., & Daniela, S. (2012). Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview (pp. 55-86). Rijeka: IntechOpen.

Chauveau, R. (2014). Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption: détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. Journal of hazardous materials, 157(2-3), 220-229.

D.OUATTARA KRA, N'DA ARSENE KOUADIO, GRAH PATRICK ATHEBA, B.COULIBALY, A.N'GUADI BLAISE, K.GBASSI GILDAS, AND A.TROKOUREY, (2015) « Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons actifs issus de deux variétés d'Acacia (auriculiformis et mangium) », International Journal of Innovation and Scientific Research ,

Duoss-Jennings, H. A., Schmidt, T. B., Callaway, T. R., Carroll, J. A., Martin, J. M., Shields-Menard, S. A., ... & Donaldson, J. R. (2013). Effect of citrus byproducts on survival of O157: H7 and non-O157 Escherichia coli serogroups within in vitro bovine ruminal microbial fermentations. International journal of microbiology, 2013.

E. Koller, (2005). Aide-mémoire Génie chimique, 2ème édition DUNOD. 364- 366.

Edeline, F. (1998). L'Épuration physico-chimique des eaux: Théorie & technologie. 4e édition. Éditions CEBEDOC sprl.

Elass, K., Laachach, A., Alaoui, A., & Azzi, M. (2010). Removal of methylene blue from aqueous solution using ghassoul a low-cost adsorbent.

Ely, A. (2010). Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginate: application au traitement des eaux (Doctoral dissertation, Limog

Références bibliographiques

- Enenebeaku, C. K., Okorochoa, N. J., Uchechi, E. E., & Ukaga, I. C. (2017).** Adsorption and equilibrium studies on the removal of methyl red from aqueous solution using white potato peel powder. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 72, 52.
- Errais, E. (2011).** Réactivité de sur surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques (doctoral dissertation, Strasbourg)
- Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., & Moreno-Castilla, C. (1998).** Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. *Langmuir*, 14(7), 1880-1886.
- Flamini, G., Cioni, P. L., & Morelli, I. (2003).** Use of solid-phase micro-extraction as a sampling technique in the determination of volatiles emitted by flowers, isolated flower parts and pollen. *Journal of Chromatography a*, 998(1-2), 229-233
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974).** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.
- Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007).** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of hazardous materials*, 147(1-2), 381-394.
- Hammami, S. (2008).** Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P. C. (2000).** Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 30(4), 449-505.
- Hitz, H. R., Huber, W., & Reed, R. H. (1978).** Publication Sponsored by ETAD The Adsorption of Dyes on Activated Sludge. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 94(2), 71-76.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998).** Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, 70(2), 115-124.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, JM (2001).** Voie de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau. *Catalyse appliquée B : Environnement*, 31 (2), 145-157.
- Itodo, A. U., Abdulrahman, F. W., Hassan, L. G., Maigandi, S. A., & Itodo, H. U. (2010).** Application of methyleneblue and iodine adsorption in the measurement of specific surface area by four acid and salt treated activated carbons. *New York science journal*, 3(5), 25-33.

Références bibliographiques

- Journal Officiel de la République Algérienne** N° 26, Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. **K.A. Adegoke, O.S. Bello**, (2015). Séquestration de colorant en utilisant des déchets agricoles comme adsorbants. *Ressources en eau et industrie*, 12 8-24.
- Kammoun Bejar, A., Kechaou, N., & Boudhrioua Mihoubi, N.** (2011). Effect of microwave treatment on physical and functional properties of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Journal of Food Processing & Technology*, 2(2), 109
- Kessoum, M., Caqueret, V., Chedeville, O., Cagnon, B., Bostyn, S., & Porte, C.** (2014). Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif.
- Khalfaoui, A.** (2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane (Doctoral dissertation, thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine).
- Koller, E.** (2004). Traitement des pollutions industrielles: Eau, Air, Déchets, Sols. Boues. DUNOD. PARIS.
- K. Vasanth Kumar, S. Sivanesan and V. Ramamurthi.** (2004) Adsorption of Methylene Blue onto pithophora sp. Green Page- The Global Directory For Environmental Technology 2. Html. June.
- Lambert, S. D., Graham, N. J. D., Sollars, C. J., & Fowler, G. D.** (1997). Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides. *Water science and technology*, 36(2-3), 173-180.
- Lasheen, M. R., El-Sherif, I. Y., Sabry, D. Y., El-Wakeel, S. T., & El-Shahat, M. F.** (2015). Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics. *Desalination and Water Treatment*, 53(13), 3521-3530.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., & Szenknect, S.** V. Barthe's and M. Krimiss. *Appl. (2007) Geochem*, 22, 249-275.
- L.MOUNI, D.MERABET, A.BOUAZAZA, L.BELKHIRI**, 2013 « Removal of Pb(II) from aqueous solution by adsorption using activated carbon developed from Apricot stone », *Desalination and Water Treatment*, 276, p148-153.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Bolan, N. S.** (2014). Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(8), 847-907.
- Masschelein, W. J.** (1996). Processus unitaires du traitement de l'eau. Cebedoc, Liège, Belgique.

Références bibliographiques

- Mirghaffari, N.** (1998). Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles (Doctoral dissertation, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL).
- MME Boucherit, N.** Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-Enzyme (Doctoral dissertation, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri).
- Montgomery, J. M.** (1985). Consulting Engineers, Inc. Water Treatment Principles and Design, 0-2.
- Nunes, C. A., &Guerreiro, M. C.** (2011). Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Química Nova*, 34, 472-476.
- Orwa, C., Mutua, A., Kindt, R., Jamnadass, R., & Simons, A.** (2009). Agroforestry Database: a tree reference and selection guide. Version 4. Agroforestry Database: a tree reference and selection guide. Version 4.
- Oubagha, N.** (2011). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- Özcan, A., Şahin, Y., Kopalal, A. S., & Oturan, M. A.** (2008). Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 718-727.
- Pagga, U., & Taeger, K.** (1994). Développement d'une méthode d'adsorption de matières colorantes sur boues activées. *Recherche sur l'eau*, 28 (5), 1051-1057.
- Phatcharaporn Wachirasiri, Siripan Julakarangka and Sorada Wanlapa,**(2009). "The effects of banana peel preparations on the properties of banana peel dietary fibre concentrate, Songklanakarin", *J. Sci. Technol.* 31 (6), 605-611.
- R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu,** *Ann. Agron.* 31 (1980) 33-62.112.
- Raghavacharya, C.** (1997). Colour removal from industrial effluents: a comparative review of available technologies. *Chemical engineering world*, 32(7), 53-54.
- Ramakrishna, K. R., & Viraraghavan, T.** (1997). Dye removal using low cost adsorbents. *Water science and technology*, 36(2-3), 189-196.
- Reffas, A.** (2010). Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café.
- Reungoat, J.** (2007). Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels (Doctoral dissertation, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse).
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P.** (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.

Ryu, Y. K., Kim, K. L., & Lee, C. H. (2000). Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(7), 2510-2518.

S.A. Larson, J.A. Widegren and J.L. Falconer, (1995). Oxidation on titania discussion of rate limiting step on oxides. *J Catalysis*. 157 (2) 611-625.

Sahnoun, S. (2011). Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles. Université de Ferhat Abbas Sétif.

Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M., Tamimi, M., & Assabbane, A. (2015). Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). *Journal of materials and Environmental Science*, 6(2), 397-406.

Saqui, M., & Muneer, M. (2003). Dégradation photocatalytique médiée par TiO₂ d'un colorant triphénylméthane (violet de gentiane), dans des suspensions aqueuses. *Colorants et pigments*, 56 (1), 37-49.

Sedira, N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras).

Schieber, A., Stintzing, F. C., & Carle, R. (2001). By-products of plant food processing as a source of functional compounds—recent developments. *Trends in Food Science & Technology*, 12(11), 401-413.

Sido-Pabyam, M., Gueye, M., Blin, J., & Some, E. (2009). Valorisation de résidus de biomasse en charbons actifs-Tests d'efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides.

Simon, J. C., Dauby, B., & Nonet, S. (2008). Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue scientifique des ISILF*, 22, 18-20.

Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.

Steduto, P., Hsiao, T. C., Fereres, E., & Raes, D. (2012). Crop yield response to water (Vol. 1028). Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Sun, L. M., & Meunier, F. (2007). Adsorption: aspects théoriques Techniques de l'ingénieur. J, 2, 730.

Tabai, A., Bechiri, O., Ferdenache, H., & Abbessi, M. (2017). Etude de l'oxydation d'un colorant organique AO7, par H₂O₂, en présence d'un catalyseur de type Dawson-Well. *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie*, 34, 1-9.

Tchobanoglous G., Burton F., Stensel H.D. (2002). *Wastewater engineering : treatment and reuse*. McGraw-Hill, Inc. fourth edition ; 1848 pages

Références bibliographiques

- Thangappan, H., ValiyaParambathu, A., & Joseph, S.** (2016). Caractérisation de surface et études d'adsorption de bleu de méthylène sur un adsorbant mésoporeux issu de la coque de palmier *Areca triandra* chimiquement modifiée. *Dessalement et traitement de l'eau*, 57 (44), 21118-21129.
- Tóth, J.** (1994). Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. *Journal of colloid and interface science*, 163(2), 299-302.
- Ubago-Pérez, R., Carrasco-Marín, F., Fairén-Jiménez, D., & Moreno-Castilla, C.** (2006). Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. Microporous and mesoporous materials, 92(1-3), 64-70.
- Weber Jr, W. J., & Morris, J. C.** (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- Weber Jr, W. J., McGinley, P. M., & Katz, L. E.** (1991). Sorption processes and their effects on contaminant fate and transport in subsurface systems. *Water Res*, 25(5), 499-528.
- Weber, E. J., & Lee Wolfe, N.** (1987). Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 6(12), 911-919.
- Wu, Z. G., Xu, H. Y., Ma, Q., Cao, Y., Ma, J. N., & Ma, C. M.** (2012). Isolation, identification and quantification of unsaturated fatty acids, amides, phenolic compounds and glycoalkaloids from potato peel. *Food chemistry*, 135(4), 2425-2429.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M.** (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
- Yahiaoui, N.** (2012). Etude de l'absorption des composés phénologiques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif (Doctoral dissertation, Tizi Ouzou).
- Yao, C.** (2000). Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data. *Separation and Purification Technology*, 19(3), 237-242.
- Yuan, X., Zhuo, S. P., Xing, W., Cui, H. Y., Dai, X. D., Liu, X. M., & Yan, Z. F.** (2007). Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons. *Journal of colloid and interface science*, 310(1), 83-89.
- Zhu, S., Yang, N., & Zhang, D.** (2009). Poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate) modification of activated carbon for copper ions removal. *Materials Chemistry and Physics*, 113(2-3), 784-78

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la recherche d'adsorbants, efficaces et moins couteux pour les utiliser en tant que dépolluants naturels. La faisabilité de l'adsorption d'un colorant cationique (le bleu de méthylène) est testée par l'utilisation des biomasses abondantes et disponibles, épluchures de pommes de terre et écorces d'oranges. Nous avons procédé à l'analyse de différents paramètres en particulier : la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le temps de contact, le pH et la température. Les données cinétiques ont été modélisées par les équations de pseudo-première ordre et pseudo-second ordre, et révélaient que l'adsorption du bleu de méthylène sur les épluchures de pommes de terre et des écorces d'oranges suit le modèle de pseudo-second ordre pour toute concentration initiale en colorant. Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les épluchures de pommes de terre et les écorces d'oranges ont été analysées par des modèles de Langmuir et de Freundlich. Il a été constaté que la forme Langmuir 2 est la plus adéquate pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les épluchures de pommes de terre avec une valeur ($R^2=0,972$). Alors que le modèle Freundlich décrit mieux l'isotherme d'adsorption du BM sur l'orange avec un coefficient de corrélation ($R^2=0.998$).

Mots clés: Adsorption, Bleu de méthylène, Ecorces d'oranges, Epluchures de pommes de terre,

Abstract

This study is part of the search for efficient and less expensive adsorbents for use as natural pollution control agents. The feasibility of the adsorption of a cationic dye (methylene blue) is tested by using abundant and available biomasses, potato peels and orange peels. The analysis of different parameters was carried out, in particular: the weight of adsorbent, the initial concentration of the dye, the contact time, the pH and the temperature. The kinetic data were modelled by the pseudo-first and pseudo-second order equations, and revealed that the adsorption of methylene blue on potato peels and orange peels follows the pseudo-second order model for any initial dye concentration. The adsorption isotherms of methylene blue on potato peels and orange peels were analysed by Langmuir and Freundlich models. It was found that the Langmuir 2 form is the most suitable for modelling the adsorption isotherm of methylene blue on potato peels with a value ($R^2=0.972$). While the Freundlich model better describes the adsorption isotherm of BM on orange with a correlation coefficient ($R^2=0.998$).

Keywords: Adsorption, Methylene blue, Orange peels , Potato peels,

ملخص

هذه الدراسة جزء من البحث عن مواد ماصة فعالة وأقل تكلفة لاستخدامها كمطهرات طبيعية فعالة. يتم اختبار جودة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين باستخدام الكتل الحيوية كقشور البطاطا والبرتقال. تم إجراء تحاليل للممتزات المختلفة ، على وجه الخصوص: كتلة الممتز ، والتركيز الأولي للمحلول ، وقت التلامس ، ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة. كما تم تصميم البيانات الحركية بواسطة نماذج مقربة من الدرجة الأولى والثانية ، وكشفت النتائج الى أن النموذج المقرب من الدرجة الثانية يمثل أفضل المعطيات الحركية للامتزازات للملون . تم تحليل متساوي درجة حرارة الامتزاز أزرق الميثيلين على قشور البطاطا وقشور البرتقال بواسطة نماذج لنغيمير و فرندليشوجد أن نموذج لنغيمير 2 هو الأنسب لنمذجة متساوي الامتزاز أزرق الميثيلين على قشور البطاطا بقيمة معامل الارتباط =0,972 ، بينما يصف نموذج فرندليش بشكل أفضل متساوي الحرارة على قشور البرتقال مع معامل الارتباط = 0,998 .
الكلمات المفتاحية : الامتزاز , أزرق الميثيلين , قشور البرتقال , قشور البطاطا