

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/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOMEMASTER

Domaine : SNV **Filière :** Ecologie et Environnement
Spécialité : Biodiversité et Environnement

Présenté par :

ALILI Naouel & LARBI Dalida

Thème

Valorisation des déchets de la pomme de terre en vue de leur utilisation dans l'élimination du bleu de méthylène présent en solution aqueuse.

Soutenu le : 19/09/2019

Devant le jury

composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>		
<i>Mr TAFER Mourad</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Bouira</i>	<i>Président</i>
<i>Mr IMESSAOUDANE Ali</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Bouira</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr MOUNI Lotfi</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université de Bouira</i>	<i>Promoteur</i>
<i>Mlle HADADI Amina</i>	<i>Doctorante</i>	<i>Université de Bouira</i>	<i>Co-promotrice</i>

Année Universitaire : 2018/2019

REMERCIEMENTS

- ✚ Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et l'aptitude pour mener à bien ce modeste travail.

- ✚ Nous exprimons notre plus profonde gratitude à notre promoteur professeur MOUNI qui nous a non seulement encadrées et orientées; mais également accueillies au sein de son laboratoire LGVRNAQ durant la réalisation de ce travail et permet de le mener dans de bonnes conditions. nous le remercions pour son aide et lui témoignons notre respect et notre gratitude, merci.

- ✚ Nous remercions chaleureusement notre Co-promotrice Mlle HADADI Amina pour sa disponibilité, sa gentillesse, sa patience, et pour ses orientations visant à nous faire progresser dans nos recherches tout le long de la réalisation de ce travail.

- ✚ Nous tenons à remercier également Mr TAFER Mourad qui a accepté de présider le jury, c'est un honneur pour nous de le voir siéger parmi les membres de jury de ce mémoire.

- ✚ Nous voudrions exprimer notre profonde gratitude à Monsieur IMESSAOUDANE Ali qui a accepté avec bienveillance de participer au jury de ce mémoire et qui nous fait l'honneur d'examiner notre modeste travail.

- ✚ Merci aux membres du laboratoire LGVRNAQ qui ont de près ou de loin contribué à ce que ce modeste travail voit le jour, Sabrina, Nassma et Nadia, on vous remercie.

- ✚ Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tout nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

A ma famille

*Aux êtres les plus chers à mon cœur, mes deux
adorables et agréables parents,
dont le mérite et les sacrifices m'ont permis de vivre ce
jour, mes chères sœurs Souria, Samia, Fariza, et mon
frère Lounes*

A mes amies

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de
continuer*

A ma binôme Naouel

Larbi Dalida

Dédicaces

*A la mémoire de mon oncle Samir,
Que Dieu lui accorde sa miséricorde et l'accueille dans
son vaste paradis*

A mes parents à qui je dois tout dans la vie.

A ma chère sœur Lamia.

A mon cher frère Lounes

*A mes tantes Wahiba, Ghania et Hassiba et à toute ma
famille*

A mes amies Ouafa, Soria et Céline.

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

Alili Naouel

Liste des figures

Figures	Pages
Figure 1 : Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide sur une particule de charbon actif.....	4
Figure 2 : Principaux types d'isotherme d'adsorption.....	7
Figure 3 : La Structure poreuse de charbon actif.....	16
Figure 4 : photographie de l'appareil à spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier..	19
Figure 5 : Structure d'un colorant azoïque.....	22
Figure 6 : structure d'un colorant anthraquinonique.....	23
Figure 7 : structure d'un colorant : le bleu de méthylène.....	24
Figure 8 : Etapes de préparation du bioadsorbant (EPDT).....	28
Figure 9 : Protocole de préparation du bioadsorbant à base d'épluchures de pomme de terre.....	30
Figure 10 : Spectrophotomètre du laboratoire de recherche LGVRNAQ.....	33
Figure 11 : Spectre d'absorbance du bleu de méthylène.....	34
Figure 12 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à 664nm (pH= 6.4).....	35
Figure 13 : Titration de la solution d'iode contenant l'adsorbant par le thiosulfate de sodium.	39
Figure 14 : Détermination du pH _{pzc} des EPDT (intersection de la courbe portant $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ en fonction de pH_i avec l'axe des abscisses = 5,8).....	40
Figure 15 : spectre FTIR du bioadsorbant étudié	41
Figure 16 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les EPDT pour différentes Concentrations.....	42
Figure 17 : Evolution du pourcentage d'élimination du BM en fonction de la granulométrie de l'adsorbant.....	43
Figure 18 : Effet de la force ionique sur le pourcentage d'élimination du BM par les EPDT.	44

Liste des figures

Figure 19 : Effet de la dose d'adsorbant sur le pourcentage d'élimination du BM sur les EPDT.....	45
Figure 20 : Contrôle de la température de la solution à l'aide d'un bain marie et d'un Thermomètre.....	45
Figure 21 : Effet de la température sur le pourcentage d'élimination du BM par les EPDT...	46
Figure 22 : Evolution de l'élimination du BM avec l'augmentation du Ph.....	47
Figure 23 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du BM sur les EPDT.....	47
Figure 24 : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption du BM sur les EPDT.....	48
Figure 25 : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption du BM sur les EPDT.....	49
Figure 26 : Isotherme d'adsorption du BM sur les EPDT.....	51
Figure 27 : Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption du BM.....	52
Figure 28 : Application du modèle de Langmuir 02 à l'adsorption du BM.....	53
Figure 29 : Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes.....	54

Liste des tableaux

Liste des tableaux	Pages
Tableau I : Les principaux groupes chromophores et auxochrome.....	22
Tableau II : Principales propriétés du bleu de méthylène (BM).....	24
Tableau III : Paramètres physicochimique des épiluchures de pomme de terre.....	39
Tableau IV : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo- premier ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM sur les EPDT.....	49
Tableau V : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo 2 ème ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM sur les EPDT.....	50
Tableau VI : Formes de la régression linéaire et non linéaire de Langmuir et Freundlich....	52
Tableau VII : Paramètres des isothermes pour l'adsorption du BM sur les EPDT.....	55
Tableau VIII : Qmax de quelques bioadsorbants pour les colorants.....	55

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction1

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I.1. Le phénomène d'adsorption.....3

I.1.1. Bref historique sur le phénomène d'adsorption.....3

I.1.2. Définition de l'adsorption.....3

I.1.3. Principe et application de l'adsorption.....3

I.1.4. Application de l'adsorption.....4

I.1.5. Les types d'adsorption.....5

I.1.5.1. Adsorption physique (physisorption).....5

I.1.5.2. Adsorption chimique (chimisorption).....5

I.1.6. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....5

I.1.6.1. Structure des adsorbants.....5

I.1.6.2. Nature de l'adsorbat..... 5

I.1.6.3. La polarité et la concentration.....5

I.1.6.4. Influence du pH6

I.1.6.5. Influence de la température.....6

I.1.6.6. Présence d'espèces compétitives6

I.1.6.6. Masse de l'adsorbant.....6

I.1.6.7. Distribution des diamètres des pores6

I.1.7. les Isothermes d'adsorption.....6

I.1.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....7

I.1.7.2. Modèles d'isothermes.....8

I.1.8. Cinétiques d'adsorption9

I.1.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....9

Sommaire

I.1.8.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	10
I.1.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	10
I.2. Les déchets.....	11
I.2.1. Définition d'un déchet.....	11
I.2.2. Les grandes catégories de déchets	11
I.2.2.1. Les déchets ménagers et assimilés.....	11
I.2.2.2. Les déchets industriels.....	11
I.2.2.3. Les déchets agricoles.....	12
I.2.2.4. Les déchets d'activités de soins.....	12
I.2.2.5. Les déchets radioactifs.....	12
I.2.2.6. Les déchets inertes.....	12
I.2.2.7. Déchets organiques.....	13
I.2.2.8. Les déchets banals.....	13
I.2.2.9. Les déchets toxiques ou dangereux.....	13
I.2.2.10. Les déchets ultimes	13
I.2.3. Traitement et valorisation des déchets.....	13
I.2.3.1. Valorisation matérielle.....	14
I.2.3.2. Valorisation organique (méthanisation /compostage).....	14
I.2.3.3. Valorisation énergétique (pyrolyse/incinération).....	14
I.2.3.4. Transformation en matériau à valeur ajoutée.....	15
I.2.4. Les adsorbants.....	15
I.2.4.1. Porosité et surface spécifique.....	16
I.2.5. Les différents adsorbants.....	17
I.2.5.1. Les zéolites	17
I.2.5.2. Les Alumines.....	17
I.2.5.3. Les Argiles.....	17
I.2.5.4. Les gels de Silice.....	17
I.2.5.5. Adsorbants à base de polymères.....	17
I.2.5.6. Le charbon actif	18

Sommaire

I.2.5. Caractérisation d'un adsorbant.....	18
I.2.5.1. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET).....	18
I.2.5.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	18
I.2.5.3. La spectrométrie infrarouge (FT-IR).....	19
I.2.5.4. Le point de charge zéro (PZC).....	19
I.2.5.5. L'indice d'iode.....	20
I.2.5.6. Indice du bleu de méthylène.....	20
I.3. La pollution de l'eau	20
I.3.1. Pollution des eaux par les colorants synthétique.....	20
I.3.2. Les colorants synthétiques.....	21
I.3.3. Classification des colorants.....	22
I.3.3.1. Classification chimique.....	22
I.3.3.2. Classification tinctoriale.....	24
I.3.3.4. Le Bleu de méthylène	24
I.3.3.5. Nécessité de traiter les effluents textiles.....	25
A. Méthodes physique	26
B. Méthodes physico-chimique	26
C. L'adsorption sur charbon actif et autre matériaux.....	27

Chapitre II : Matériel et méthode

II.1. Préparation et caractérisation de l'adsorbant	28
II.1.1. Traitement au formaldéhyde de l'adsorbant brut.....	29
II.2. Préparation des solutions de bleu de méthylène	33
II.2.1. Dosage par spectrophotométrie.....	33
II.2.1.1. Loi de Beer Lambert.....	34
II.2.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	34
II.3. Tests d'adsorption	35
II.3.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	36
II.3.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre	36

Sommaire

II.3.1.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	37
II.3.2. Isotherme d'adsorption.....	37
II.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	38

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Préparation et caractérisation de l'adsorbant.....	39
III.2.1. Effet du temps de contact (cinétique d'adsorption).....	41
III.2.2. Effet de la granulométrie de l'adsorbant	42
III.2.3. Effet de la force ionique.....	43
III.2.4. Effet de la dose d'adsorbant.....	44
III.2.5. Effet de la température	45
III.2.6. Effet du pH	46
III.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	48
III.4. Isothermes d'adsorption	50
III.4.1. La modélisation des isothermes d'adsorption.....	51
Conclusion.....	56

Bibliographie

Résumé

Introduction

Introduction

L'urbanisation et le développement de l'industrie ont considérablement changé ce qu'on appelle les eaux usées. La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. On y retrouve des résidus de produits nettoyants domestiques et des rejets industriels et commerciaux variés. Ces effluents engendrent une pollution de plus en plus importante, menaçant l'environnement et la santé de l'homme. (Benjelloun *et al.*, 2016)

L'industrie du textile, pour ses différents usages, rejette une eau le plus souvent chargée de colorants (Tabai *et al.*, 2016) qui une fois dissous dans l'eau, seront parfois difficile à traiter, car les colorants ont une origine synthétique pour la plupart et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés.

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. (Bennani *et al.*, 2010). Cependant, ces procédés sont souvent coûteux ce qui a encouragé la recherche à trouver d'autres méthodes concurrentes, des techniques alternatives qui sont aujourd'hui étudiées afin d'une part, réduire les coûts de traitement et d'autre part utiliser au maximum des ressources renouvelables et valoriser des déchets issus d'activités industrielles ou agricoles.

Au cours des dernières années bon nombre d'études se sont focalisées sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels on cite à titre d'exemple : la sciure de bois, les coquilles de noix, la peau d'orange, ou encore les déchets de blé, qui se sont avérés pour certains à la fois efficace et de faible coût. Ces adsorbants sont des matériaux naturels disponibles en grandes quantités et à bas prix. (Boumchita *et al.*, 2016). Le phénomène d'adsorption sur bioadsorbant semble être bien adapté, par la valorisation d'un déchet de l'agriculture.

Le présent travail vise à étudier une méthode pratique et économique pour l'abattement d'un colorant, le bleu de méthylène présent en solution aqueuse par adsorption sur des épluchures de pomme de terre utilisées comme un adsorbant naturel. Des études d'influence de certains paramètres ont été réalisées tels que, le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH, la force ionique etc. Afin de mieux comprendre le mode de fixation du colorant nous nous sommes intéressées particulièrement à étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption.

La présente étude comporte 3 parties :

- ❖ Dans le premier chapitre, nous présenterons une mise au point bibliographique sur l'adsorption et les modèles les plus couramment appliqués pour décrire ce phénomène à l'interface solide/ liquide.

Introduction

- ❖ La deuxième partie intitulée "Matériel et méthodes", sera consacrée au matériel exploité, les protocoles expérimentaux utilisés pour l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les épiluchures de pomme de terre, les différents paramètres pouvant influencer le processus ainsi que les techniques d'analyses correspondantes.
- ❖ Dans le troisième chapitre "Résultats et discussion" nous retracerons les résultats majeurs obtenus et essayerons de les discuter.

Enfin, nous clôturerons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

I. Synthèse bibliographique

I.1. Le phénomène d'adsorption

I.1.1. Bref historique sur le phénomène d'adsorption

Le terme « adsorption » a pour la première fois été utilisé en 1881 par Keyser pour décrire et établir une différenciation entre la condensation d'un gaz à la surface et son adsorption, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. (Kania ,2010)

Le phénomène d'adsorption est devenu aujourd'hui un outil très nécessaire pour la purification et la séparation des substances indésirables. Il est largement répandu pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants, il a également une applicabilité large dans le traitement d'eaux résiduaires. (Yu et Luo, 2014)

I.1.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules d'un fluide sur la surface d'un solide, ce qui augmente la concentration des molécules de ce fluide sur la surface du solide sans pour autant modifier le volume de ce milieu poreux. (Mebarki, 2017)

C'est un processus physique et ou chimique dans lequel une substance s'accumule à l'interface entre les phases, ce dernier peut être solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide. L'adsorbat étant la substance retirée de la phase liquide et l'adsorbant: la phase solide sur laquelle l'accumulation a lieu. (Sreeremya, 2017)

I.1.3. Principe et application de l'adsorption

Le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant. Les matériaux adsorbants disposent de larges surfaces spécifiques, généralement développées sur des matériaux poreux industriels. Au cours de l'adsorption d'une espèce chimique comme une molécule de polluant en solution aqueuse. (Chekem, 2017)

Le transfert de la phase liquide vers la phase solide se déroule en plusieurs étapes qu'on peut définir comme suit :

- a- Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide ou gazeuse) au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Le transfert de matière dépend de l'écoulement du liquide sur la surface de l'adsorbant.
- b- Diffusion interne** : les molécules du liquide pénètrent à l'intérieur des pores. La diffusion dépend du gradient de concentration du soluté.
- c- Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des particules à la surface des pores de l'adsorbant. (Adrar, 2016)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

C'est à l'issue de ces étapes et que l'illustration ci-dessous décrit de manière simplifiée que l'élément à adsorber atteint le site d'adsorption où il est effectivement retenu, en fonction de la force de liaison qui se met en place (physisorption ou chimisorption).

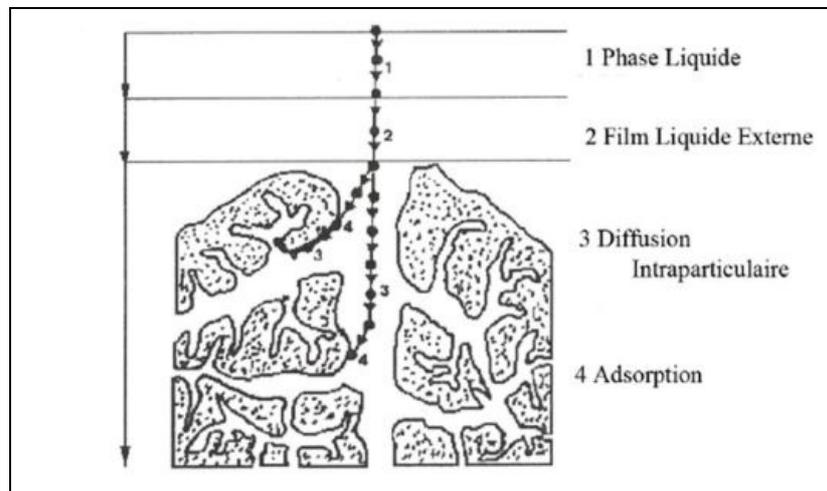


Figure 1 : Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide sur une particule de charbon actif. (Arar, 2016)

L'adsorption est un processus exothermique, ce qui signifie qu'elle se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. (Meullemiestre, 2014)

I.1.4. Application de l'adsorption

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

- La rétention de très petites particules.
- La rétention des composants à très faibles concentrations, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleur, odeur, ou saveur désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

On peut citer quelques exemples d'application de l'adsorption, notamment :

- Le traitement d'air chargé en composés organiques volatils
- La récupération des métaux lourds des eaux résiduaire industrielles.
- Le séchage, la purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La récupération du toluène en héliogravure ou du Perchloroéthylène dans les secteurs du dégraissage et du nettoyage à sec.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et de la désodorisation de l'air.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'absorption de divers substances sur un adsorbant donné). (Sedira, 2013 ; Guedidi, 2015)

I.1.5. Les types d'adsorption

L'étude du phénomène d'adsorption montre que la nature de celle-ci varie selon les situations étudiées, on distingue deux types d'adsorption qui diffèrent par leur nature de fixation et par les énergies mises en jeu.

I.1.5.1. Adsorption physique (physisorption)

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant est assurée par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible). Elle se produit sans modification de la structure moléculaire, mettant en jeu une chaleur d'adsorption assez faible (de l'ordre de 5 à 25 KJ/mole). La physisorption est rapide et réversible. (Benamraoui ,2014)

I.1.5.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique accompagnée d'une formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant, donnant naissance à des forces de liaisons très importantes. La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande, dépassant les 80 KJ/mole. L'adsorption chimique est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et favorisée par une haute température. (Alami, 2018)

I.1.6. Facteurs influençant le processus d'adsorption

I.1.6.1. Structure des adsorbants :

La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis d'un soluté donné.

I.1.6.2. Nature de l'adsorbat :

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont fondamentales et possèdent un rôle important lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant.

I.1.6.3. La polarité et la concentration

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.6.4. Influence du pH

C'est un facteur essentiel et prédominant dans le phénomène d'adsorption, Il touche directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. . Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations. (Bentahar, 2016)

I.1.6.5. Influence de la température

L'adsorption est un processus généralement exothermique, par conséquent, son déroulement doit être favorisé par un abaissement de la température. L'adsorption est donc étroitement conditionnée par la température dont l'augmentation favorise les processus de chimisorption et dont l'abaissement favorise l'adsorption physique. (Boughaita ,2018)

I.1.6.6. Présence d'espèces compétitives

La présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce à s'adsorber sur un adsorbant, la plupart des études qui se sont intéressé à ce phénomène enregistre une inhibition de l'adsorption en présence d'autres espèces chimiques susceptibles de se comporter comme un concurrent avec les ions de l'adsorbat à adsorber.

I.1.6.6. Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse d'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du cout élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé.

I.1.6.7. Distribution des diamètres des pores

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption dans les composés organiques aromatiques. Le charbon macroporeux a une meilleure capacité d'adsorption que le charbon mésoporeux dans le cas de l'adsorption de macromolécule. (Arar, 2016)

I.1.7. les Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution à température constante. (Meroufel, 2015)

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la concentration du polluant dans la phase solide (en mg/g d'adsorbant) à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre (en mg/l) dans la solution. La quantité fixée à l'équilibre est déterminée par la relation suivante :
(Bouزيد, 2015)

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

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Où m est la masse d'adsorbant, C_i et C_e les concentrations initiales et à l'équilibre du Colorant respectivement, V le volume de la solution.

I.1.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption qu'on classe en quatre types illustrés sur la figure qui suit.

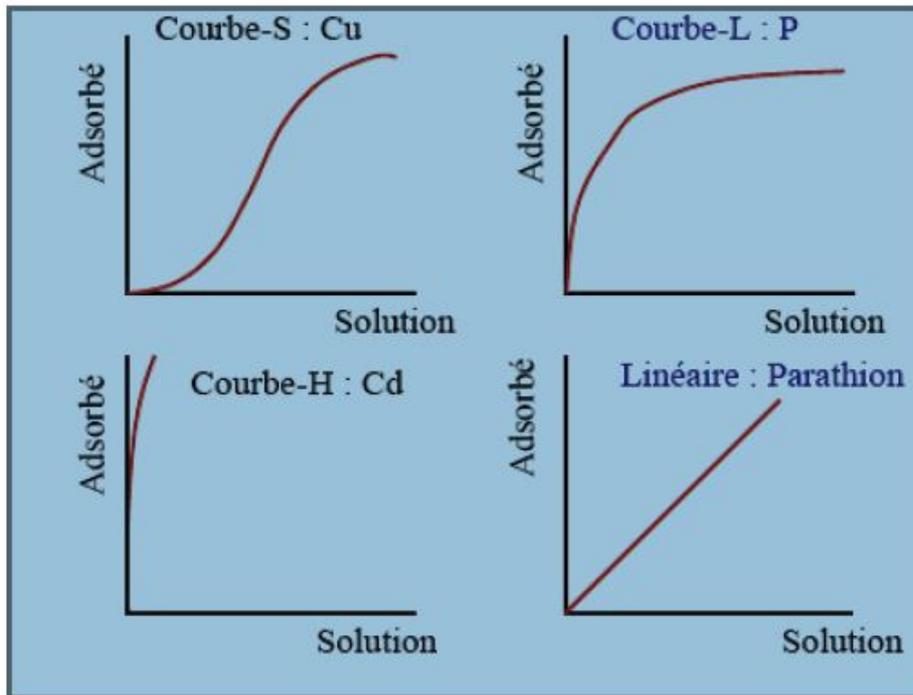


Figure 2 : Principaux types d'isotherme d'adsorption. (Abidi, 2015)

- **L'isotherme de type S**

Il est caractérisé par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance considérée en solution, cette dernière traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée pour des concentrations faibles.

- **L'isotherme de type L**

Il possède une forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e (concentration à l'équilibre) tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Ce type d'isotherme traduit une haute affinité adsorbant/adsorbé.

- **La courbe H**

C'est une version extrême de la courbe L traduisant une forte affinité de la phase solide pour la substance adsorbée pour des concentrations faibles. (Abidi, 2015)

- **La courbe C «linéaire»**

Elle est caractérisé par une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. (Meroufel, 2015)

I.1.7.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles ont été développés pour caractériser les processus impliqués, dont on cite les plus utilisés :

➤ Isotherme de Langmuir

Le modèle le plus connu est celui de Langmuir (Langmuir, 1918). Ce modèle suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante. L'isotherme de Langmuir est donné par la relation :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq.2}$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

q_e : la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g).

q_m la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

C_e (la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

Des développements de l'équation ci-dessus conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature deux d'entre elles sont très couramment utilisées:

$$q_e = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \quad \text{Eq.3}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Eq.4}$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg g⁻¹ et C_e en mg L⁻¹, la constante K_L est exprimée en L mg⁻¹. La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel RL :

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

RL tend vers zéro ($RL \rightarrow 0$) si les conditions de l'adsorption sont favorables.

RL tend vers un ($RL \rightarrow 1$) si les conditions de l'adsorption sont défavorables. (Abidi, 2015)

➤ Isotherme de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est aussi très souvent utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

$$q = KF \cdot Ce^{1/n} \quad \text{Eq.6}$$

Kf et 1/n : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis un soluté donné.

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\ln q_e = \ln Kf + \frac{1}{nF} \ln C_e$$

I.1.8. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. (Djelloul, 2014) Elle permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant, ainsi elle permet d'avoir une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide.

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide ainsi que pour décrire la cinétique d'adsorption, les trois plus fréquents sont les modèles du pseudo-premier et du second ordre, le modèle cinétique de sorption de Weber et Morris, etc. (Medjoub, 2018)

I.1.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle du pseudo premier ordre, établi par Lagergren, est la première équation de vitesse décrivant la cinétique d'adsorption d'un couple adsorbat-adsorbant. Elle est basée sur la quantité adsorbée. La vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à l'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et celle adsorbée à l'instant t .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Avec:

qt: Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ;

qe: Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;

K1: Constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹) ;

En appliquant les conditions limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$ et après intégration de l'équation on obtient :

$$\text{Log}(q_e - qt) = \log q - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{Eq. 9}$$

La constante de vitesse k_1 , et la quantité d'équilibre d'adsorption q_e , peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'interception entre $\ln(q_e - qt)$ en fonction du temps (t).

I.1.8.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. Il est représenté selon la formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - qt)^2$$

qt , q_e : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t et k_2 est la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre (g/.mg.min).

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq.11}$$

On peut déterminer les valeurs de k_2 et q_e , en traçant la courbe de t/q en fonction de t .

I.1.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. L'expression mathématique de ce modèle est la suivante :

$$qt = K_{int} t^{1/2} + C \quad \text{Eq.12}$$

Avec

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2}) ;

C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

Les valeurs de k et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de qt en fonction de $t^{1/2}$. (Djelloul, 2014 ; Medjdoub, 2018).

I.2. les déchets

I.2.1. Définition d'un déchet

Un déchet est un objet, substance ou matériau issu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation en fin de vie et devenu inutile, et qui présente un danger pour l'environnement (l'air, l'eau, le sol) et la santé des humains qui se retrouvent obligés de s'en défaire ou de l'éliminer. (Kihal, 2015)

I.2.2. Les grandes catégories de déchets

La classification la plus répandue à ce jour est celle qui propose de séparer les constituants du déchet suivant les deux grandes catégories suivantes :

- Selon *leur origine* : déchets ménagers et assimilés, déchets industriels, déchets agricoles, déchets d'activités de soins et déchets radioactifs.
- Selon *leur nature* : déchets inertes, déchets organiques, déchets banals, déchets toxiques ou dangereux et déchets ultimes. (Asnoue, 2017)

I.2.2.1. Les déchets ménagers et assimilés

Les déchets ménagers et assimilés sont tous les déchets issus des ménages, des commerçants, des artisans, et même des entreprises et industries à savoir les papiers, cartons, bois, verre, textiles, emballages, quand ils ne présentent pas de caractère dangereux ou polluant. (Laskri, 2016)

I.2.2.2. Les déchets industriels

Ils sont considérés comme des déchets produits dans tout processus d'extraction, de transformation et de production de marchandises. Il existe une multitude d'utilisation des déchets industriels et à chaque type d'industrie on retrouve une infinité d'application possible. Comme exemple, les pneus, et leurs combustions incontrôlées qui peuvent mener à un très grand volume d'huiles, d'hydrocarbures polycycliques (PAH) et phénol dans l'atmosphère qui représentent un grand intérêt vu le risque élevé.

I.2.2.3. Les déchets agricoles

Communément issus des exploitations agricoles telles que les pesticides, les engrais et l'élevage ainsi que des industries agroalimentaires dites artisanales, La frontière avec les déchets industriels est assez floue. Beaucoup de ces rejets sont liquides et à ce titre peuvent être plutôt considérés comme des effluents. (Sadaka, 2010)

I.2.2.4. Les déchets d'activités de soins

Ce type de déchets est considéré comme fortement infectieux et pouvant causer des nuisances pour la santé publique s'ils ne sont pas bien gérés, ce sont généralement des produits issues des unités de soins et services telle que : les hôpitaux, mais aussi les cliniques, les cabinets médicaux et dentaires, les établissements pour handicapés et pour personnes âgées, etc.

Ces déchets contiennent des matières et produits telle que les matériaux jetables, des produits chimiques, objets tranchants, seringues jetables, des tiges, des bandages, d'excréta humains, d'éléments radioactifs, de petits membres amputés, de petits déchets anatomiques, etc. (Kirat, 2015)

I.2.2.5. Les déchets radioactifs

L'agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) définit un déchet radioactif comme : "Toute matière qui contient des radionucléides naturels ou artificiels en concentrations supérieures aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme acceptables dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle pour laquelle aucune utilisation n'est prévue." Ces déchets engendrent un grand risque pour l'environnement et la santé humain. (Phuong, 2018)

I.2.2.6. Les déchets inertes

Sont des déchets provenant des chantiers du bâtiment et des travaux publics, mais aussi des mines et des carrières telle que : pavés, sables, gravats, tuiles, béton, ciment, carrelage. Ces déchets ne produisent aucune modification physique, chimique ou biologique importante, ne se décomposent pas, ne brûlent pas, ne produisent aucune réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas les matières avec lesquelles ils

Chapitre I : Synthèse bibliographique

entrent en contact d'une manière susceptible d'entraîner des atteintes à l'environnement ou à la santé humaine. (Laskri, 2016)

I.2.2.7. Déchets organiques

Ils comprennent tous les résidus biodégradables, les déchets de jardins ou de parcs, des produits alimentaires ou de cuisine issus notamment des ménages, des restaurants, des traiteurs ou des magasins de vente au détail, ainsi que tout déchet comparable provenant des établissements de production ou de transformation de denrées alimentaires. Ils sont caractérisés par une cinétique de décomposition rapide (biodégradable), (Hatik, 2015) ces déchets présentent des risques pour l'environnement et la santé humaine. (Arras, 2017)

I.2.2.8. Les déchets banals

Ces déchets regroupent les déchets municipaux au sens large du terme et les déchets banals des entreprises qui peuvent être valorisables par recyclage, par fermentation ou par incinération avec récupération d'énergie, Ils ne sont pas considérés comme toxiques et dangereux.

I.2.2.9. Les déchets toxiques ou dangereux

Tout déchet qui contient une ou plusieurs de ces propriétés: explosif, comburant, inflammable, irritant, nocif, toxique, cancérigène, corrosif, infectieux, toxique pour la reproduction, écotoxique. (Laskri, 2016)

I.2.2.10. Les déchets ultimes

Ils se définissent par tous les déchets qui proviennent des opérations de traitement des déchets de quelque sort. Ces déchets présentent les résidus d'épuration des boues solides issues du traitement physico-chimique des déchets industriels et des fumées d'incinération des ordures ménagères. (Laskri, 2016)

I.2.3. Traitement et valorisation des déchets

La valorisation des déchets ou revalorisation est définie comme tout processus par lequel on transforme un déchet en un nouveau matériau ou produit de qualité ou d'utilité supérieure, ou bien en une énergie renouvelable. La valorisation des déchets est généralement considérée comme l'inverse de la mise en décharge du contenu des poubelles. Elle se base sur

Chapitre I : Synthèse bibliographique

trois principes qui sont « Réduire », « Réutiliser » et « Recycler ». D'autres chercheurs y ont ajouté un quatrième R qui est « Repenser ». (Kirat, 2015) Ce procédé rend les déchets moins volumineux et moins polluants pour l'environnement et la santé humaine (Kihal, 2015)

I.2.3.1. Valorisation matérielle

Le Recyclage se définit comme étant un processus par lequel les déchets y compris les déchets minéraux, métaux, papier-carton, verre, pneus, huiles, piles et accumulateurs sont retraités en produits, matières ou substances remplissant leurs fonctions initiales ou servant à d'autres fins, le but de cette technique est l'utilisation des déchets et non l'élimination de leur potentiel de contamination, autrement dit Le réemploi et l'utilisation des substances, matières ou produits pour un usage identique à celui pour lequel ils avaient été créés ou pour une nouvelle utilisation. (Chouyan, 2016)

I.2.3.2. Valorisation organique (méthanisation /compostage)

La méthanisation (encore appelée « digestion anaérobie ») est un procédé biologique de dégradation de la matière organique (MO) par des bactéries en anaérobiose (en absence de l'oxygène) , ces bactéries vont principalement transformer cette matière en deux molécules carbonées :le dioxyde de carbone (CO_2) et le méthane (CH_4), cette transformation peut être mise en œuvre volontairement dans les unités dédiées grâce à un équipement industriel appelé «réacteur » ou « digesteur »,ou bien peut avoir lieu naturellement dans tout les milieux où la MO est présente, notamment les milieux tels que les marais, les rizières, les sédiments, le sol, le fonds des lacs.

Le CO_2 et le CH_4 forment un biogaz qui est utilisé par la suite pour produire de l'énergie principalement sous forme d'électricité ou de la chaleur. (Askir, 2015)

Le compostage est une opération qui consiste à dégrader la matière organique sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, pour la transformer en un produit stable et hygiénisé (le compost), riche en éléments nutritifs et utilisable comme amendement organique en agriculture. (Cheniti, 2014)

I.2.3.3. Valorisation énergétique (pyrolyse/incinération)

La valorisation énergétique consiste en l'incinération complète des déchets et leur transformation en cendres réduisant ainsi la masse du déchet solide de 70% et le volume de 90%, les déchets sont brûlés dans des conditions contrôlées, la chaleur est récupérée pour fournir de la vapeur ou de l'eau chaude principalement pour la production d'électricité. (Askir, 2015)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Il existe deux types d'incinération : l'incinération avec récupération d'énergie, ce type ayant besoin d'un certain seuil de tonnage de déchets pour que le procédé soit rentable, et étant plus adapté à des ensembles urbains plus ou moins importants, alors que le second type d'incinération est plus facile pour les petites villes.

La pyrolyse est un procédé de dégradation thermique des déchets sous atmosphère inerte, dans une plage de température comprise entre 300 et 600°C. Les déchets sont alors transformés en matières volatiles qui regroupent des gaz incondensables et des gaz condensables (vapeur d'eau et goudrons), et un résidu poreux (le charbon) composé majoritairement de carbone fixe.

Plusieurs conditions opératoires jouent un rôle important dans la composition des produits de la pyrolyse, telles que la vitesse de chauffe, la température finale, la pression, la taille des particules et le temps de séjour, la vitesse de chauffe reste le paramètre le plus influent en ce qui concerne la composition des produits de pyrolyse, en effet le charbon est produit à partir d'une pyrolyse lente, en revanche la pyrolyse rapide produit majoritairement des goudrons. (Daouk, 2015)

I.2.3.4. Transformation en matériau à valeur ajoutée

C'est un processus dans lequel la biomasse subit une combustion directe fournissant de la chaleur et de l'électricité ou une conversion biochimique, catalytique ou thermique produisant des combustibles liquides tels que le bioéthanol et des combustibles biodiesel (énergie renouvelable) et aussi la préparation d'un produit chimique de valeur (charbon actif) par une activation chimique et physique.

I.2.4. Les adsorbants

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. (Chouchene, 2010)

I.2.4.1. Porosité et surface spécifique

- **Surface spécifique**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 m^2/g$, ces Adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de LUPAC : (Union Internationale de Chimie pure et Appliquée)). Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. (Chitour, 1992)

- **Porosité**

La classification d'U.I.C.P.A. définit trois types de porosités :

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores ;
- Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

La présence des micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre V par unité de masse). Par conséquent l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à ceux dans les nano et les mesopores. (Chaouch, 2016)

Ces trois types de porosités sont illustrés dans la figure ci-dessous.

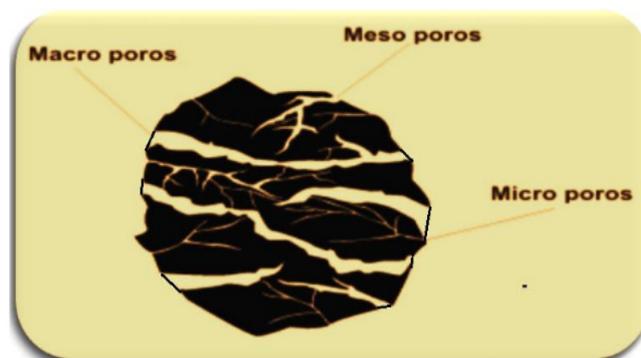


Figure 3 : La Structure poreuse de charbon actif. (Chaouch, 2016)

I.2.5. Les différents adsorbants

Les principaux adsorbants utilisés aujourd'hui sont les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les

Chapitre I : Synthèse bibliographique

polymères ...etc, ils sont pour la plupart plus ou moins modifiés pour présenter des performances suffisantes à leur application dans divers domaines.

I.2.5.1. Les zéolites

Une zéolithe (du grec Zéo : bouillir et lithos : pierre) est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolithes : les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques, Elles sont les principales concurrentes des charbons actifs sur le marché des adsorbants.

I.2.5.2. Les Alumines

Les alumines activées ($Al_2O_3, 0,5H_2O$) sont obtenues par déshydratation de la gibbsite, bayerite. Elles sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint 350 $m^2.g^{-1}$. Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules.

I.2.5.3. Les Argiles

Le terme d'argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu m$).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse

I.2.5.4. Les gels de Silice

Le gel de silice (SiO_2, nH_2O) est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque graine de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des très fortes polarités du gel de silice.

La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 $m^2.g^{-1}$. Sa surface interne se répartie en un nombre infini des pores microscopique.

I.2.5.5. Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux. (Bouaziz Karime, 2014)

I.2.5.6. Le charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et utilisé à grande échelle dans de nombreuses applications. Il est produit à partir de matériaux carbonés végétal (bois, noix de coco, etc.) animal (l'os, etc.) ou minéral (charbon, résidus pétroliers, etc.), par une méthode physique (carbonisation) suivie d'une méthode chimique (l'activation).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce matériau peut être considéré comme un polymère organique poreux présentant une surface spécifique élevée avec un haut degré de réactivité, une taille de pores qui permet l'entrée de molécules à l'intérieur de celui-ci et une grande capacité d'adsorption qui le distingue des autres matériaux. (Chauvin, 2015)

Le charbon actif est synthétisé par la biais de deux méthodes, l'une thermique comprenant la carbonisation : une conversion accélérée de la matière sous l'action de températures élevées entre 400 et 1000°C et sous atmosphère inerte de manière à obtenir un produit fortement carboné solide ayant une microporosité rudimentaire limitée qui pourra ensuite être développé dans le processus d'activation. (Guedidi, 2015)

L'autre méthode est chimique, c'est un processus dans lequel on utilise un agent oxydant à une température élevée, de manière à développer les pores existants, d'en créer d'autres et d'en améliorer la capacité d'adsorption. (Ghecham, 2019)

Malgré son efficacité indéniable dans le domaine de la dépollution de l'eau, sa préparation reste une source importante de pollution, elle représente également une forte consommation d'énergie, c'est pour cela que de nombreux travaux tendent à investiguer le pouvoir épurateur de biomatériaux sans transformations et présentant des performances similaires, afin d'être conformes aux nouvelles réglementations concernant l'environnement.

I.2.5. Caractérisation d'un adsorbant

I.2.5.1. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)

C'est une méthode qui permet d'analyser la composition d'un adsorbant quelconque en micropores et mésopores, de donner une appréciation qualitative de sa capacité à adsorber des molécules en solution et d'avoir une évaluation de sa porosité.

I.2.5.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse utilisé pour l'étude des surfaces, il peut fournir rapidement des informations sur la morphologie des particules et la composition chimique des matériaux et permet aussi à la fois de voir la forme des grains et leur taille individuelle, cette technique possède un avantage nettement supérieur au microscope optique aussi bien en profondeur de champ qu'en résolution latérale. (Boughaita, 2018)

I.2.5.3. La spectrométrie infrarouge (FT-IR)

La FTIR est une technique d'analyse destructive, elle est fondée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre 1 et 1000 μ m, soit un nombre d'ondes $\nu=1/\lambda$ compris entre 1 et 10⁻³ m⁻¹. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est un instrument essentiellement qualitatif utilisé notamment pour obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance et les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée qui sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques (Mansri, 2016), il permet aussi d'acquérir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification d'un composé donné. (Sahli, 2015)

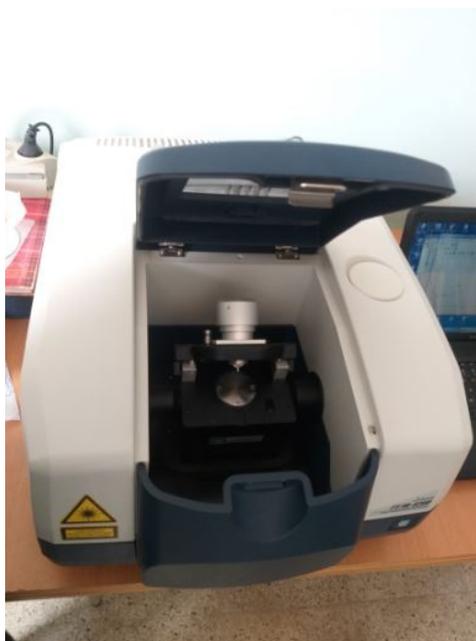


Figure 4 : photographie de l'appareil à spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.
(Alili et Larbi, 2019)

I.2.5.4. Le point de charge zéro (PZC)

(Dzomback et Morel, 1990) ont décrit le point isoélectrique comme le point de charge nulle déterminé par mesures électrocinétiques. (Jolivet, 1994 ; Naveau, 2005), ont défini le point isoélectrique comme correspondant à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Pour un pH inférieur au PZC, la charge de surface du solide sera positive et les espèces anioniques en solution pourront s'adsorber; pour un pH supérieur au PZC, la charge de surface du solide sera négative et les espèces cationiques pourront se fixer à sa surface. (Bakouan, 2018)

I.2.5.5. L'indice d'iode

C'est une technique importante dans la caractérisation des charbons actifs car elle donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores, elle permet aussi de mesurer le volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Le principe de cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbée par un gramme d'adsorbant lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale, des adsorbants ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses de substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface 4.4 \AA^2 , ce qui correspond à la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. (Douara, 2015)

I.2.5.6. Indice du bleu de méthylène

L'indice de BM est utilisé pour donner une idée sur la surface disponible pour les adsorbants de types microporeux et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du Bleu de Méthylène est de 119 \AA^2 . (Bourahla, 2018)

I.3. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme. (Bousnoubra, 2017)

En effet, les cours d'eau ont une capacité naturelle d'épuration, mais cette capacité a pour effet de consommer l'oxygène de la rivière et n'est pas sans conséquences sur la faune et la flore aquatique. Lorsque l'importance du rejet excède la capacité d'autoépurations de la rivière, la détérioration de l'environnement peut être durable. (Zaviska, 2009)

I.3.1. Pollution des eaux par les colorants synthétique

L'eau est à l'origine de la vie sur terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile qui sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. (Sadki, et *al.*, 2014)

Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de colorants sont toxiques, (Aarfane et *al.*, 2014) en effet, en dépit de leur large utilisation dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, ces

Chapitre I : Synthèse bibliographique

colorants restent à l'origine de la pollution une fois évacués dans la nature (Dbik et *al.*, 2014) présentant ainsi des risques importants vis-à-vis des écosystèmes aquatiques, et le fait que l'industrie des colorants est l'une des plus chimiquement intensives n'arrange pas les choses. (Laabd et *al.*, 2015)

Même à de très faibles concentrations (< 1 mg L⁻¹), ces colorants peuvent provoquer des problèmes d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.3.2. Les colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixé sur un support tel qu'un textile. (Lemlikchi, 2012) Cette dernière propriété est à l'origine de l'interaction entre la molécule du colorant et le substrat à teindre. Ainsi, cette interaction se forme entre la partie réactive de la molécule colorante et la molécule à teindre par formation d'une liaison sélective. (Boucherit, 2016)

Aujourd'hui Les colorants synthétiques dominent le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène). (Boulal et *al.*, 2014)

La mauvéine, premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Il a été obtenu à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet.

Les colorants synthétiques ont des avantages sur les colorants naturels, en effet beaucoup de ces derniers sont sensibles à la lumière, à l'oxygène ou à l'action des bactéries ce qui en fait des substances peu stables. Les colorants synthétiques, plus stables, ont une durée de vie plus longue, et donnent des couleurs plus intenses. Ils sont ainsi utilisés en plus petite quantité et sont souvent moins onéreux que les colorants naturels. (Hadj Abdelkader, 2015)

Grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels, Les colorants synthétique sont de plus en plus utilisés dans nombreuses industries telles que le textile, l'impression papier, les produits pharmaceutiques, cuir et cosmétiques. (Mohamed et *al.*, 2017)

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante étant un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le groupe responsable de l'interaction avec le substrat à teindre est un auxochrome. (Ladjal, 2013)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc.), comme représenté sur le tableau I.

Tableau 1: Les principaux groupes chromophores et auxochrome. (Bouanimba, 2014)

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.3.3. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.)

I.3.3.1. Classification chimique

• Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un Groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques (Fig.5). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes.

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

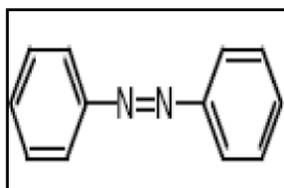


Figure 5 : Structure d'un colorant azoïque.

• Les colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes du point de vue commercial. Avec leurs nuances bleues et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. Leurs formules générales dérivées de l'anthracène

montrent que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino, la figure ci-dessous décrit leur structure.

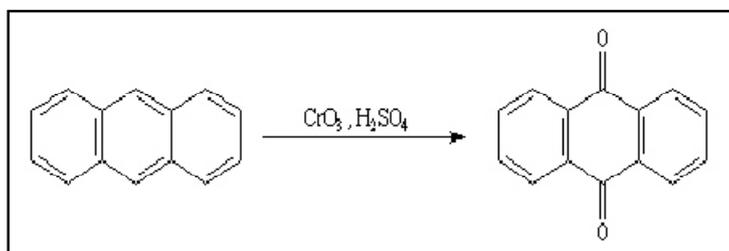


Figure 6 : structure d'un colorant anthraquinonique.

• Les colorants 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 sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, dans la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux.

• Les colorants xanthéniques

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et en impression.

• Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

• Les colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limités en nombre et relativement anciens. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). (Chebli, 2012 ; Saidi, 2013 ; Ghali et *al.*, 2014)

I.3.3.2. Classification tinctoriale

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application, Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation, dans ce cas en se basant sur le groupe auxochromes les différentes classes correspondantes, sont :

Chapitre I : Synthèse bibliographique

• Les colorants acides ou anioniques

La plus grande classe des colorants répertoriés dans le Colour Index est connue sous le nom des colorants acides ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide d'où ils sont dénommés. Ils sont constitués d'un groupe chromophore et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorant est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes. La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanés.

• Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. (Bendjelloul, 2016)

1.3.3.4. Le Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique de la classe des phénothiazines, il est couramment utilisé pour la teinture du papier, le coton, la laine et la soie. (Khelifi et al., 2016) Sa structure ainsi que ses propriétés sont abordées sur la figure et le tableau ci-dessous respectivement.

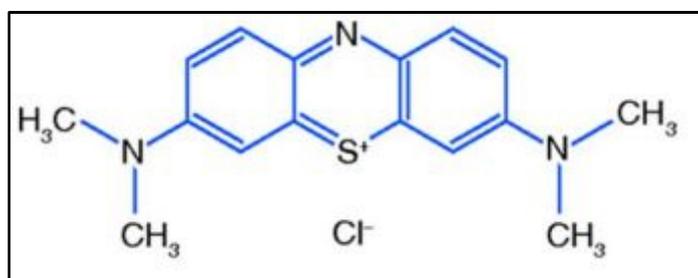


Figure 7 : structure d'un colorant : le bleu de méthylène. (Khelifi et al., 2016)

Tableau II : Principales propriétés du bleu de méthylène (BM).

Propriétés	
Nomenclature commune	Bleu de méthylène
Nomenclature générique	Basic Blue 9
Couleur index	52015
N° CAS	61-73-4
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Masse molaire	319,85 g/mol
Longueur d'onde (λ_{max})	664 nm

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Il existe sous forme de poudre verte foncée, à divers états d'hydratation : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant étant le trihydraté. Il est souvent utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et l'introduction d'un atome d'hydrogène. Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

Parmi les usages de ce composé : - il accélère la réduction des méthémoglobines ; - un antiseptique, un antirhumatismal ; - coloration du coton, bois, soie et papier - un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses - un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes. (Sbai *et al.*, 2016)

D'autre part Les effets nocifs du BM incluent: des difficultés respiratoires, des nausées, des vomissements, la nécrose des tissus, transpiration abondante, la confusion mentale, cyanose et méthémoglobinémie.

On peut justifier l'adoption du bleu de méthylène, à titre de colorant modèle, en raison de :

- Sa solubilité importante.
- Son maximum d'absorption (664 nm) non affecté par la concentration, le pH ou la présence de sels.
- La stabilité appréciable de ses solutions (sauf exposition prolongée à une forte lumière).
- " Large consensus " pour le considérer comme un produit de référence pour tester les capacités d'adsorption des charbons actifs et des produits adsorbants en général.
- Son prix raisonnable.

I.3.3.5. Nécessité de traiter les effluents textiles

Les teintures sont l'un des principaux polluants des industries textiles qui sont lourdement chargés en colorants et qui posent un problème esthétique mais aussi des impacts toxicologiques ou cancérogènes qui influencent les organismes vivants. (Fayoud *et al.*, 2015)

Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affectent beaucoup les cycles biologiques. Ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité, par conséquent le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorants ou des matériaux similaires s'avère très important. (Abdallah *et al.*, 2016)

- **Traitement des effluents textiles par des procédés classiques**

La pollution des eaux issues des rejets industriels du textile est un sérieux problème dans le monde, à cause de la toxicité des colorants synthétique présents dans ces rejets, cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement notamment sur la santé humaine, pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des

Chapitre I : Synthèse bibliographique

eaux usées, dont des méthodes biologiques notamment par l'intervention de microorganismes aérobies ou anaérobies (Ouadjenia, 2015) ,méthodes chimiques, par l'utilisation de certains agents oxydants tels que l'ozone, le chlore et ses dérivés (Bouaziz-Karime, 2014) et enfin des méthodes physiques.

➤ **Méthodes physique**

A. Filtration sur membrane

C'est un processus de séparation des particules, des molécules ou d'ions entre deux phases, l'effluent passe à travers une membrane mince semi perméable (de dix à quelques centaines de microns), cette membrane permet l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force matrice de transfert. (Miraoui, 2016)

B. Méthodes physico-chimique

➤ **La précipitation**

La précipitation est un processus physico-chimique le plus utilisée dans le traitement des eaux, notamment en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son faible coût et de son efficacité elle se base sur le principe de rendre le produit à traiter insoluble par ajout d'un agent chimique est de former des précipités insolubles ces produits chimiques ayant un pouvoir de réagir avec des ions métalliques. Ces précipités sont séparés par la suite de l'eau soit par filtration soit par sédimentation. Les procédés classiques de la précipitation chimique sont généralement la précipitation des sulfures et sur tout la précipitation d'hydroxyde. (Seghier, 2018)

➤ **La coagulation**

C'est un procédé physico-chimique qui utilise des coagulants qui sont des réactifs chimiques, minéraux ou organiques, il a pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour faciliter leur agglomération. (Ghecham, 2019)

C. L'adsorption sur charbon actif et autre matériaux

L'adsorption ou sorption est un procédé très efficace et très facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certaines substances toxiques (polluants organiques et inorganiques) , c'est une technique largement utilisée dans la purification et la dépollution des eaux dans différents domaines telles que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, applications pharmaceutiques et environnementales. L'adsorption est souvent appliquée dans

Chapitre I : Synthèse bibliographique

le domaine de traitement des eaux malgré que d'autres techniques existent, ceci est motivé par la facilité de mise en œuvre et le coût raisonnable (Belhaine, 2017).

- **La méthode en mode cuvé dite méthode en batch**

C'est la méthode la plus utilisée, elle consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration, pH, température...). L'ensemble [solution + adsorbant] est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. Elle est d'autant utilisée qu'elle est facile à mettre en place (constituée de trois étapes successives, d'abord une mise en solution, suivie d'une étape de séparation, et terminée par une étape de dosage analytique). De plus, elles permettent de faire varier un nombre important de paramètres (type de particule, granulométrie, masse de particule, concentration, force ionique...) (Sancey, 2011)

Chapitre II : Matériels et méthodes

Introduction

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et Assurance Qualité (LGVRNAQ) de l'université de Bouira.

L'étude expérimentale de l'adsorption est faite sur un adsorbant brut considéré comme un déchet agricole : les épiluchures de pomme de terre en vue de l'élimination d'un colorant cationique, le bleu de méthylène présent en solution aqueuse.

Les épiluchures de pomme de terre comme de nombreuses biomasses, sont des produits ayant probablement des capacités à fixer diverses molécules par adsorption. Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé une étude expérimentale sur les différents paramètres qui influencent le phénomène. Afin de mieux comprendre le mode de fixation du colorant nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons nous avons utilisé la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Le taux d'humidité, le taux de cendre, l'indice d'iode, et le pH isoélectrique ont été également déterminés.

II.1. Préparation et caractérisation de l'adsorbant

Le matériau issu de l'agriculture (épiluchures des pommes de terre : EPDT) que nous avons testé, est collecté dans un restaurant local au début du mois de Juin 2019. Les épiluchures ont subi un lavage à l'eau de robinet pour éliminer les impuretés suivi d'un lavage à l'eau distillée et d'un séchage à l'étuve (Memmert model 100-800) à une température de 80°C durant 48h afin d'en éliminer graduellement l'humidité, Après séchage, les pelures sont broyées et traitées au formaldéhyde pour limiter l'intégration de leurs propre couleur avec la teinte du colorant. (Tiwari et *al.*, 2014)



Figure 8 : Etapes de préparation du bioadsorbant (EPDT). (Alili et Larbi, 2019)

II.1.1. Traitement au formaldéhyde de l'adsorbant brut

Pour éliminer la couleur de l'adsorbant brut, les épluchures de pomme de terre broyées sont plongées dans une solution à 6% de HCHO toute la nuit, puis lavées à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau décantée devienne incolore et atteigne un pH neutre (Tiwari *et al.*, 2014), elles sont ensuite séchées à l'étuve à 70°C durant 24 h, tamisées pour obtenir des particules de différents diamètres (<100µm, <200µm, <500µm, <1000µm) et conservées dans un dessiccateur pour des études ultérieures, la figure 9 résume les étapes de préparation de notre bioadsorbant.

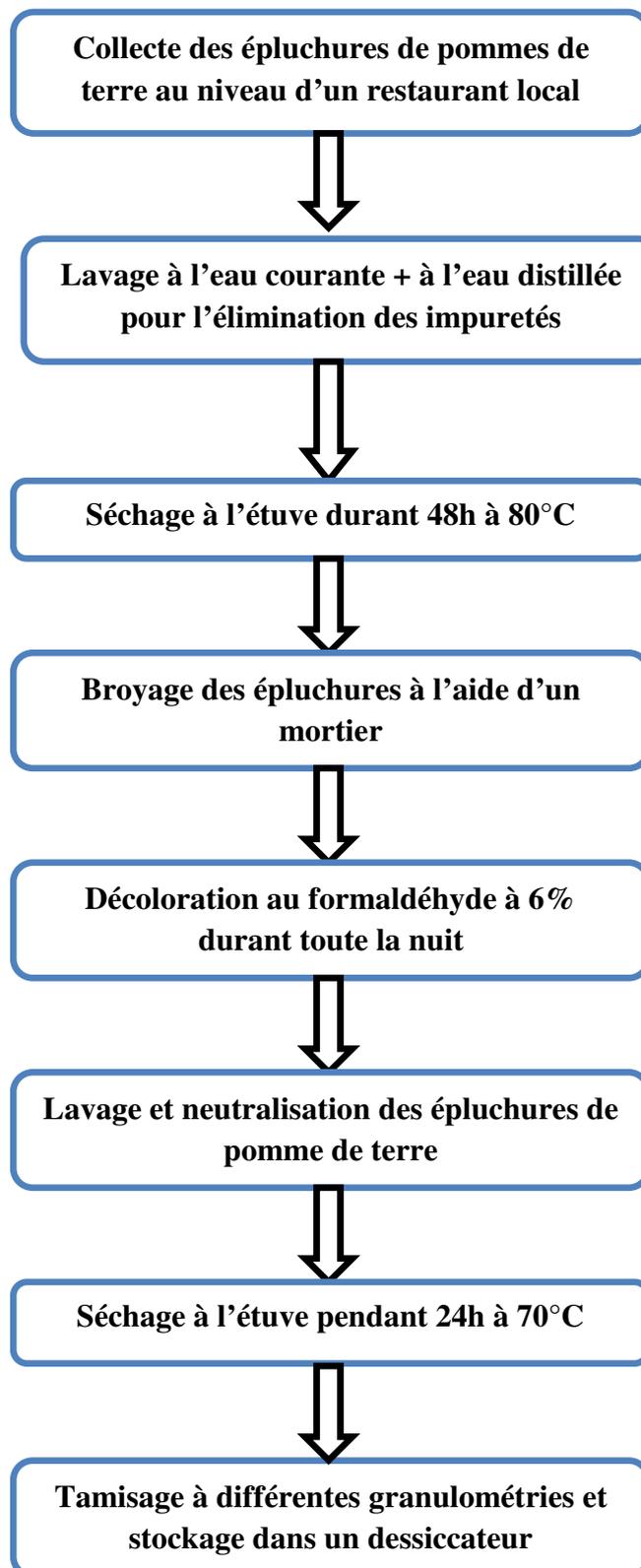


Figure 9 : Protocole de préparation du bioadsorbant à base d'épluchures de pomme de terre. (Alili et Larbi, 2018)

L'emploi de cet adsorbant dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de ses propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption de l'adsorbant utilisé. (Benamraoui, 2014)

Pour ce travail, l'analyse a été effectuée en suivant les normes AFNOR XP CEN/TS 14775 (cendres), AFNOR XP CEN/TS 14774-3 (humidité)

➤ Taux d'humidité

Des coupelles en porcelaine ont été portées au four à 1000°C pendant 3h puis refroidîtes dans un dessiccateur. La masse P de ces coupelles a été pesé à l'aide d'une balance de précision (OHAUS® ADVENTURER AR223CN). Une masse de 2g de biomasse a été introduite et la masse P1 a été noté. Ensuite, ils ont été placés (coupelles + biomasse) à l'étuve à 105°C pendant 24 h. Après refroidissement dans le dessiccateur, la masse P2 est pesée.

Le taux d'humidité est donné par l'équation 1 suivante :

$$(H\%) = \frac{(P1 - P2)}{(P1 - P)} 100 \quad \text{Eq.13}$$

➤ Taux de cendres

Le taux de cendres a été déterminé en pesant une masse m1 de coupelle vide dans laquelle 1 g de biomasse est introduit et est noté la masse m2. L'ensemble est introduit dans un four à moufle (WiseTherm® "FP-03" 3Lit) à 800 °C jusqu'à l'obtention de cendres. Enfin, la masse m3 était notée après refroidissement.

Le taux de cendres est donné par l'équation 2 :

$$(C\%) = \frac{(m3 - m1)}{(m2 - m1)} 100 \quad \text{Eq.14}$$

➤ L'indice d'iode

L'indice d'iode (iodine number) permet de mesurer le contenu des micropores d'un adsorbant. (Benamraoui, 2014), il a été déterminé suivant le protocole décrit par (Ahmed, 2012) comme suit : 10 ml d'une solution d'iode (0,1 N) dans une fiole conique ont été titrés avec une solution de thiosulfate de sodium (0,1N) en présence de deux gouttes de solution d'amidon à 1% en poids comme indicateur, jusqu'à ce que la solution devienne incolore. Ensuite, 0,05g de l'adsorbant a été ajouté à une fiole conique contenant 15 ml de solution d'iode (0,1N), le mélange est agité durant 4 minutes, puis filtré. 10 ml du filtrat ont été titrés

Chapitre II : Matériels et méthodes

avec la solution de thiosulfate de sodium en utilisant 2 gouttes de solution d'amidon comme indicateur.

L'indice d'iode a ensuite été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$IO = \frac{(Vb - Vs) \cdot N \cdot (126,9) \cdot 15/10}{M} \quad \text{Eq.15}$$

Où : **Vb** et **Vs** (ml) sont les volumes de la solution de thiosulfate de sodium requis pour le blanc et l'échantillon de titrage respectivement.

N (mol/L) est la normalité de la solution de thiosulfate de sodium.

126.9 est la masse atomique de l'iode.

M (g) La masse de l'adsorbant utilisée.

➤ Le pH de point de charge nulle (pHpzc)

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. (Benamraoui, 2014)

Il est déterminé par la méthode batch réalisée sur une plaque agitatrice à 15 postes (2mag magnetic motion) en utilisant un pH mètre (METTLER TOLEDO, FiveEasy Plus pH meter FP20). Des valeurs initiales de pH (pHi) de six solutions de NaCl ($V = 50\text{mL}$ et $C = 0,01\text{M}$) sont ajustées à des pH compris dans l'intervalle 2 à 12 en utilisant des solutions de HCl (0,1M) et de NaOH (0,1M). Des masses de 0,05g de l'adsorbant brute sont additionnées à chaque échantillon. Après 24 h d'agitation, les solutions sont filtrées et leurs valeurs finales de pH (pHf) sont mesurées. Le point de charge nulle (PCN) correspond à l'intersection de la courbe portant $\Delta\text{pH} = \text{pHf} - \text{pHi}$ en fonction de pHi avec l'axe des abscisses. (Boumchita et *al.*, 2016 ; Bouhadjra et *al.*, 2017)

➤ Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie IR est une méthode spectrale qui permet l'identification des groupements fonctionnels, les analyse de spectroscopie FTIR ont été effectuées à la faculté des Sciences de la Matière de l'université de Bouira à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type (Jasco FT/IR-4200) couplé à un logiciel permettant le tracé des spectres.

L'ensemble des paramètres cités ci-dessus ont été déterminés avec une biomasse de diamètre inférieur à $100\mu\text{m}$.

II.2. Préparation des solutions de bleu de méthylène

Une solution mère de bleu de méthylène est préparée en dissolvant 1g 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. (Enenebeaku *et al.*, 2018)

II.2.1. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. En analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance et est non destructive vis-à-vis de l'échantillon : elle s'applique à un très grand nombre de dosages. (Djidel, 2011)

Le spectrophotomètre (UV-VIS) piloté par un ordinateur que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance des différents échantillons il est de type (Cary 60 UV-Vis | Agilent).



Figure 10 : Spectrophotomètre du laboratoire de recherche LGVRNAQ. (Alili et Larbi, 2019)

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.2.1.1. Loi de Beer Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et l l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \left(\frac{1}{T} \right) = K \cdot l \cdot C \quad \text{Eq. 16}$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé (mol/l)

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance. ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

l : épaisseur de la cuve. (cm) (Djidel, 2011)

II.2.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Avant d'établir la courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène par spectrophotométrie, un balayage (Fig.10) est nécessaire afin de déterminer la longueur d'ondes maximale d'adsorption qui est de 664nm.

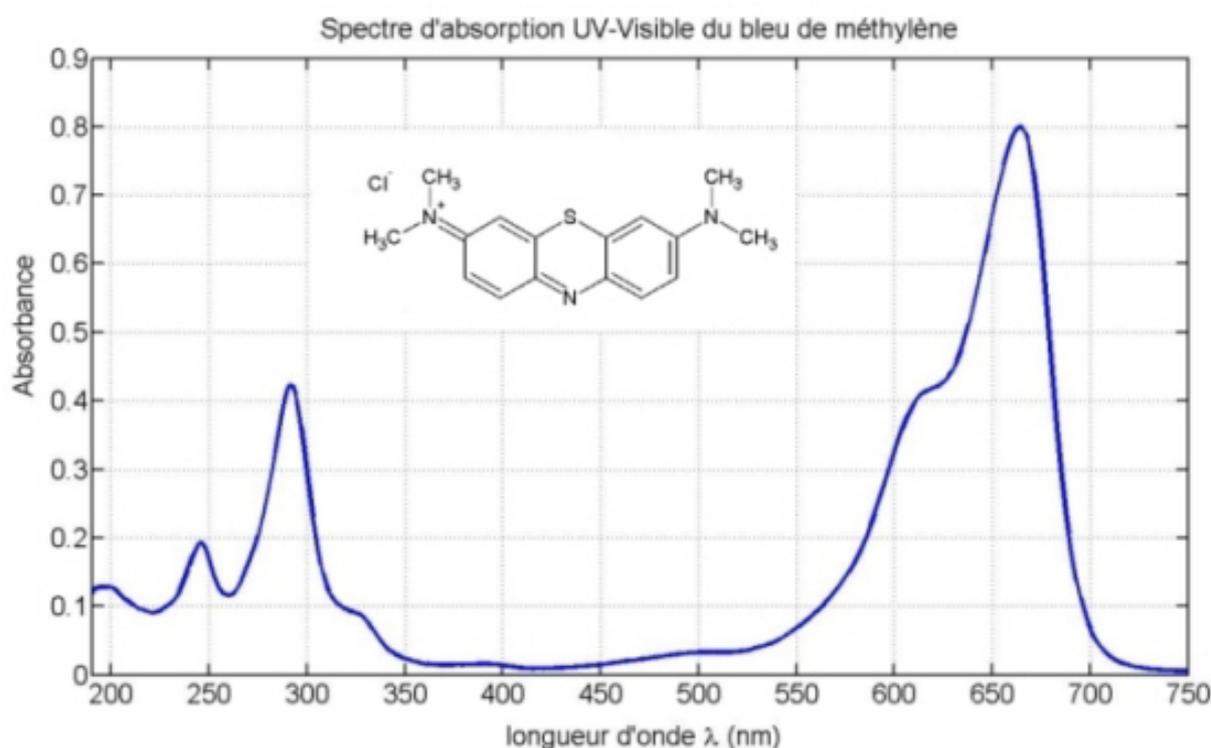


Figure 11 : Spectre d'absorbance du bleu de méthylène (UV-VIS).

Chapitre II : Matériels et méthodes

Pour le composé étudié, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées, la droite de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène est ainsi établie. Nous avons obtenu une droite avec un coefficient de corrélation de 0.999. Cette courbe servira à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de Beer-Lambert.

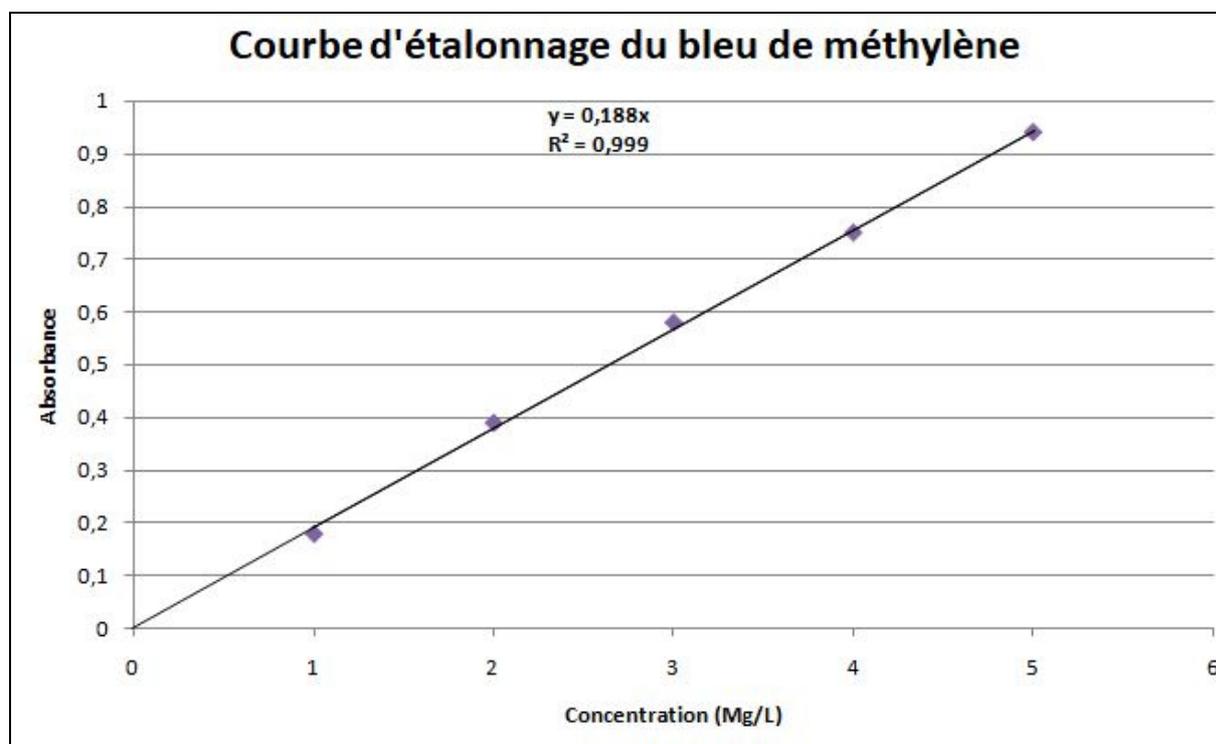


Figure 12 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à 664nm (pH= 6.4).

II.3. Tests d'adsorption

Toutes les expériences sont réalisées dans des flacons en verre de capacité 200mL ; l'agitation est effectuée à une vitesse fixée de 200rpm (rotation per minute) Les paramètres étudiés sont : le temps de contact (5-140mn), la dose d'adsorbant (0.05-0.3g), la force ionique (concentration de NaCl de 0,00 à 0,1M), la température (30-60°C), la granulométrie (100-1000 μ m), le pH de la solution (2-10), pour une concentration en colorant (C= 30mg.L-1).

Le processus d'adsorption est étudié à température ambiante (28°C-30°C) en mixant 0,15g d'adsorbant avec 100 mL de la solution du colorant (C=30mg.L-1), cette masse a été déterminée préalablement pour étudier la cinétique d'adsorption.

Après 90min d'agitation, au bout desquels l'équilibre entre les différentes phases est atteint, les solutions sont centrifugées avec une centrifugeuse de type (EZ Swing 3k) et analysées (leur concentration résiduelle) à l'aide du spectrophotomètre UV-VIS à une longueur d'onde égale à 664 nm déterminée préalablement. La quantité de colorant BM

Chapitre II : Matériels et méthodes

adsorbée q (mg/g) ainsi que le rendement d'élimination des colorants R (%) sont déterminés par l'équation 17 et 18 respectivement.

$$qe = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad \text{Eq.17}$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100 \quad \text{Eq.18}$$

Avec : qe est la quantité adsorbée à l'instant t en (mg.g⁻¹), V est le volume de la solution en (mL), C_0 et C_t sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg.L⁻¹) et m la masse d'adsorbant en (g). (Bouhadjra, 2017)

II.3.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Il est très important de prédire la vitesse à laquelle le polluant est éliminé. Pour quantifier les changements de l'adsorption avec le temps et également pour évaluer les paramètres de la cinétique, deux modèles ont été appliqués : Modèle de pseudo-premier-ordre, et le modèle de pseudo-second-ordre. L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théorique aux résultats expérimentaux ont été déterminés, en se basant sur les coefficients de corrélation R^2 (plus il est proche de 1 plus le modèle est convenable).

II.3.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Ce système peut être décrit par la relation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(qe - qt) \quad \text{Eq.19}$$

qe : quantité du BM adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

qt : quantité adsorbée du BM à l'instant t en (mg/g).

K_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM sur l'adsorbant brut à base d'épluchures de pomme de terre en (min⁻¹).

t : temps de contact en (min).

L'intégration avec les conditions initiales $qt = 0$ à $t = 0$ permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren :

$$\text{Log}(qe - qt) = \text{log}q - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{Eq.20}$$

Chapitre II : Matériels et méthodes

Le tracé de la courbe : $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante k_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

II.3.1.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre (PSO) est donné par l'expression :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq.21}$$

Où

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM.

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq.22}$$

On trace la courbe t/q_t en fonction de t on obtient une droite qui détermine la constante K_2 .

II.3.2. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbé (existence d'interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/l), les modèles utilisés pour décrire le processus d'adsorption utilisés sont les modèles de Freundlich et de Langmuir. (Ladjal, 2013)

II.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractéristiques de la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre .Cependant, d'autres modèles pouvant être testés existent.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons tous les résultats expérimentaux obtenus et nous les discutons. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène comme polluant organique, sur un bioadsorbant constitué d'épluchures de pomme de terre, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité d'utilisation d'un matériau valorisé issu des déchets de l'agriculture.

III.1. Préparation et caractérisation de l'adsorbant

Le tableau suivant retrace les résultats relatifs à la caractérisation de l'adsorbant notamment le taux d'humidité, taux de cendres l'indice d'iode et le pH isoélectrique.

Tableau III : Résultats de la caractérisation des épluchures de pomme de terre.

L'adsorbant	Taux d'humidité	Taux de cendres	pH isoélectrique
EPDT	6.95 %	12,8 %	5,8

➤ L'indice d'iode

A l'issue du titrage (Fig.13) , le volume du blanc et celui de notre échantillon ont été trouvés à ($V_b = 9,5\text{ml}$ et $V_s=9\text{ml}$) respectivement, après calcul, l'indice d'iode des EPDT est égal à **190,35 mg/g**

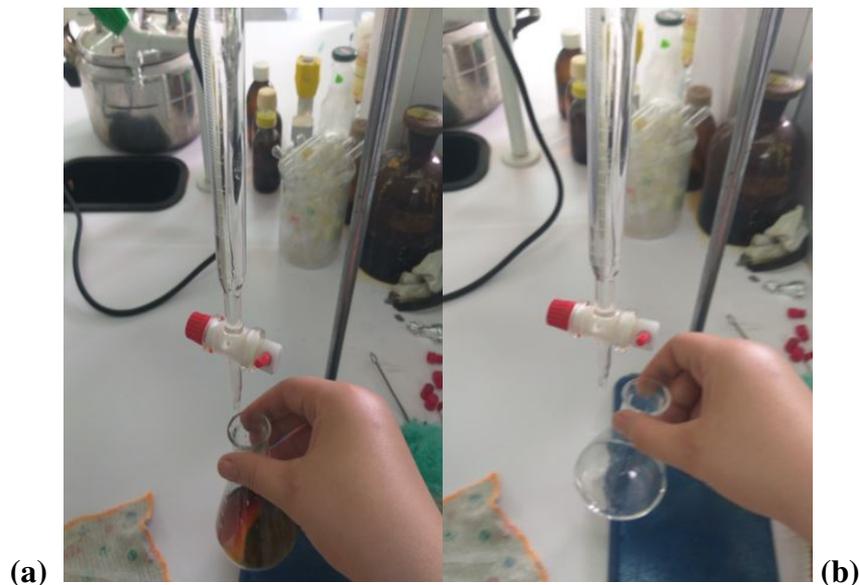


Figure 13 : Titrage de la solution d'iode contenant l'adsorbant par le thiosulfate de sodium.

(a) : Début du titrage, (b) : fin du titrage. (Alili et Larbi, 2019)

Chapitre III : Résultats et discussions

La valeur de l'indice d'iode est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules est grande, pour des adsorbants fabriqués à l'échelle industrielle les valeurs varient entre 500 et 1200 mg/g (Omlin et Chesaux, 2010)

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 $> 3.5\text{nm}$ pour pouvoir s'adsorber sur un quelconque matériau. (Yuan *et al.*, 2007)

➤ Le pH de point de charge nulle (pHpzc)

Pour connaître le pH idéal de l'adsorption d'un colorant sur un adsorbant, il est très important de déterminer d'abord son pH de point de charges nulles (pHpzc). La figure 14 montre que le pHpzc des EPDT est égal à 5,8. De ce fait la charge globale de la surface sera positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle sera négative lorsque les pHs sont supérieurs au pHpzc. Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations), ces ions auront donc une meilleure affinité avec la surface de l'adsorbant quand celui-ci est en présence d'un $\text{pH} >$ à son pHpzc. (Bouhadjra *et al.*, 2017)

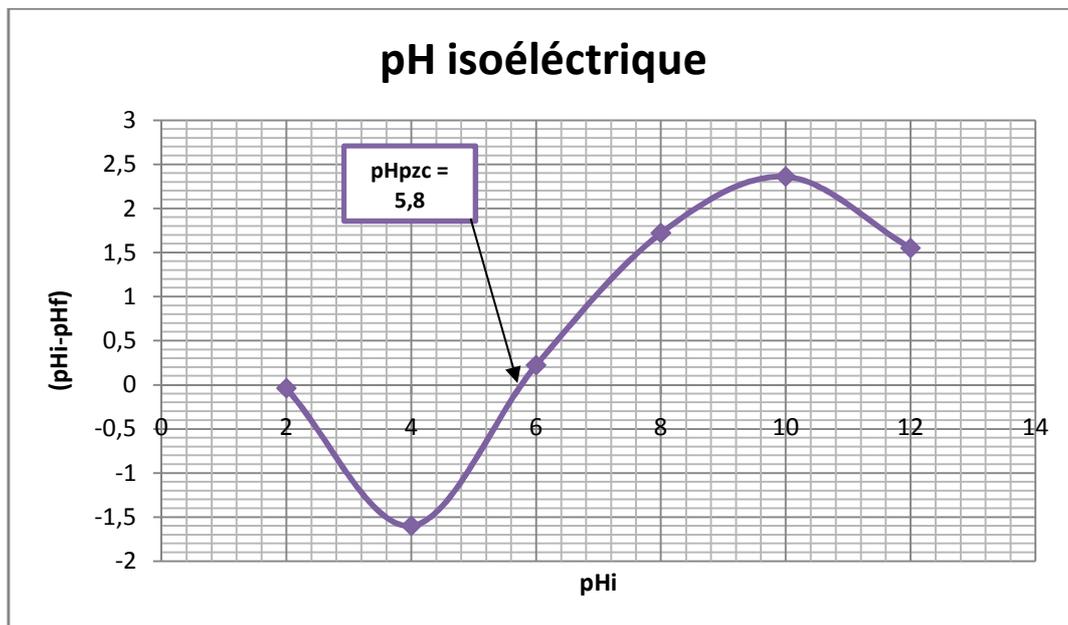


Figure 14 : Détermination du pHpzc des EPDT (intersection de la courbe portant $\Delta\text{pH} = \text{pHf} - \text{pHi}$ en fonction de pHi avec l'axe des abscisses = 5,8)

Chapitre III : Résultats et discussions

➤ Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique très utile pour déterminer les groupements fonctionnels qui sont capables d'adsorber les colorants, Le spectre obtenu est représenté sur la figure 15.

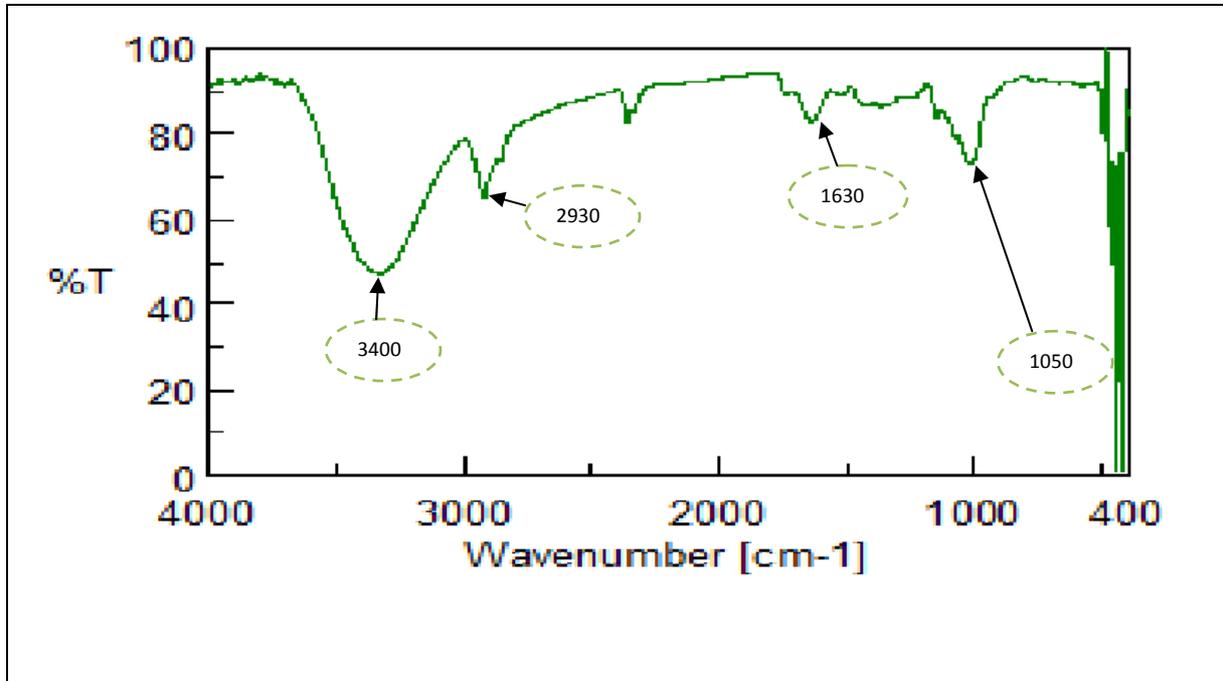


Figure 15 : Spectre FTIR du bioadsorbant étudié.

On peut observer sur le spectre un pic très large vers 3400 cm^{-1} dû aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H associés à la cellulose, la lignine et à l'eau adsorbée. Un petit pic observé à 2930 cm^{-1} est attribué aux vibrations C-H des chaînes alkyles. Un autre pic très léger vers 1630 cm^{-1} caractéristique des fonctions carbonyles C=O. Enfin, on observe un léger pic à 1050 cm^{-1} dû aux vibrations C-O des fonctions cellulosiques présentes dans l'adsorbant. (Bouhadjra *et al.*, 2017)

III.2. Effets des différents paramètres sur le phénomène d'adsorption

III.2.1. Effet du temps de contact (cinétique d'adsorption)

L'influence du temps de contact a été étudiée en agitant 100mL de solution de BM avec une masse de 0,15g d'EPDT, sous une agitation constante (200rpm) durant 140min, à température ambiante et pH initial de la solution (6,5).

L'évolution de la courbe de la quantité adsorbée du BM par gramme d'EPDT en fonction du temps de contact, à différentes concentrations initiales (de 10 à 50 mg/L) en colorant, est représentée par la figure 1- :

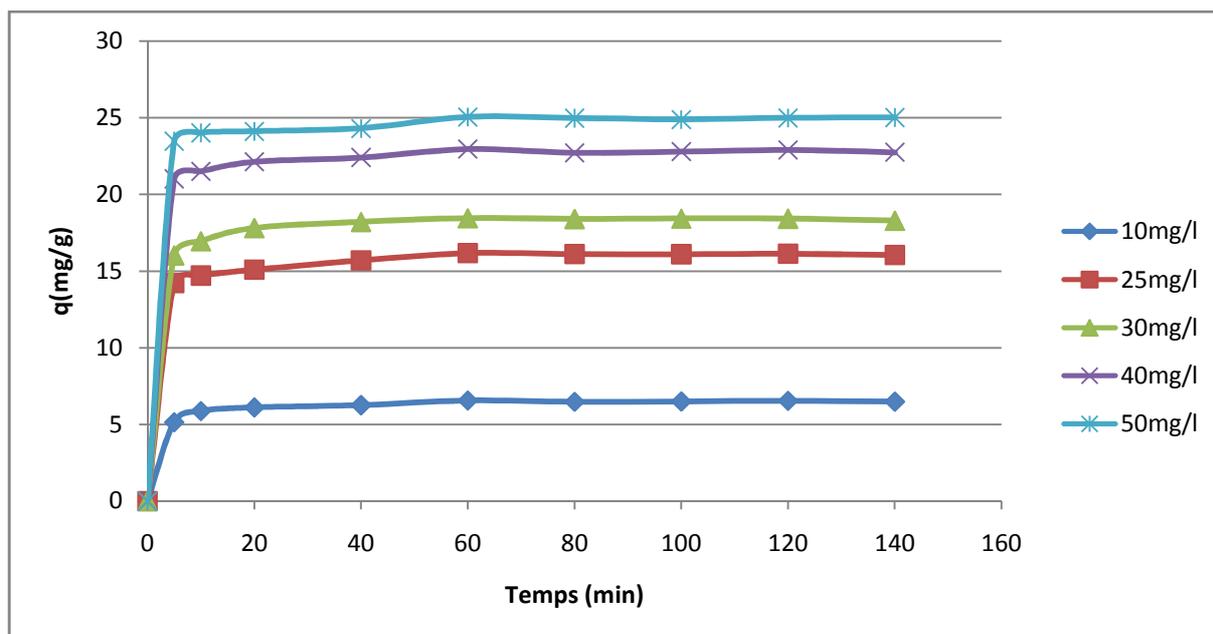


Figure 16 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les EPDT pour différentes concentrations.

D'après la figure 15, on observe que le temps d'équilibre pour l'ensemble des concentration étudiées se situe aux environs de 60 minutes, on remarque également que la quantité de BM adsorbée augmente en suivant deux pentes, au début, de 0 à 5 min l'adsorption est très rapide, par la suite elle continue à augmenter à un rythme plus lent pour enfin atteindre un équilibre, On explique cela par la disponibilité et l'accès aisé aux sites d'adsorption ce qui facilite l'interaction de ces derniers avec les molécules de BM.

On constate également que la quantité adsorbée q est plus élevée à mesure que la concentration en BM augmente, ceci pourrait être dû à la non saturation des sites actifs qui continuent à fixer les molécules de BM jusqu'à atteindre une limite au-delà de laquelle le matériau ne peut plus adsorber notre colorant, autrement dit plus la concentration du BM augmente plus les sites actifs deviennent saturés causant une moindre élimination du BM, en revanche, à de plus faibles concentration plus de molécules de BM sont éliminés du fait de l'abondance de ces sites sur l'adsorbant. (Özer *et al.*, 2007; Hameed et El-Khaiary, 2008)

L'étude cinétique montre que les courbes de temps de contact sont uniques et continues conduisant à l'équilibre, ceci indique l'éventuelle couverture en monocouche sur la surface de l'adsorbant (EPDT).

L'ensemble des expériences pour déterminer les effets des paramètres a été testé à 90min pour s'assurer que l'équilibre complet a été atteint. (Mezenner *et al.*, 2012 ; Guechi et Hamdaoui, 2016).

III.2.2. Effet de la granulométrie de l'adsorbant

L'influence de la granulométrie de l'adsorbant a été étudiée en agitant 100 mL de solution de BM à 30mg/l à différentes granulométries (<100 μ m, <200 μ m, <500 μ m,

Chapitre III : Résultats et discussions

<1000 μm) avec une masse de 0,15g, sous une agitation constante (200rpm) pendant 90 min, à température ambiante et pH initial de la solution (6,5).

D'après la figure 17 , qui représente le pourcentage d'élimination du BM en fonction de 4 différentes tailles de particules de l'adsorbant, une diminution du pourcentage d'élimination survient lorsque la taille de ces particules augmente, ceci peut être interprété par la diminution de la surface spécifique des EPDT entraînant ainsi un déficit de sites actifs d'adsorption nécessaires à la fixation des molécules de bleu de méthylène. Les mêmes résultats ont été constatés par (Kanna et Sundaram, 2001 ; Wong *et al.*, 2003)

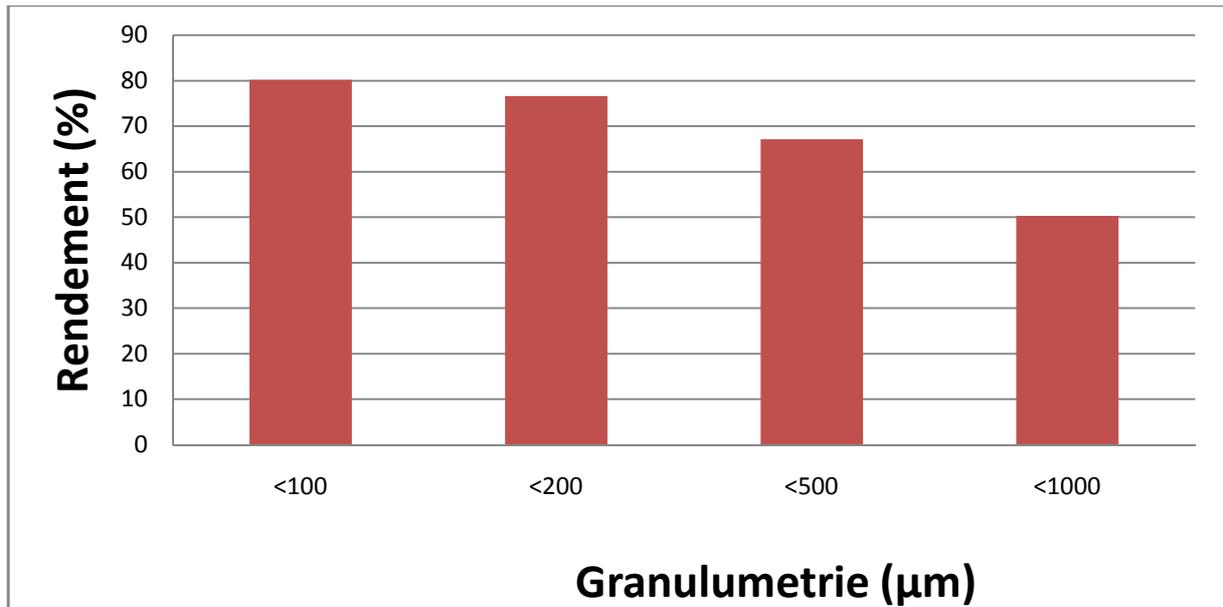


Figure 17 : Evolution du pourcentage d'élimination du BM en fonction de la granulométrie de l'adsorbant.

III.2.3. Effet de la force ionique

Les eaux usées sont généralement chargées en sels ce qui rend nécessaire l'étude de l'effet de ces derniers sur le phénomène d'adsorption. La présence de sel ou de co-ions en solution peut affecter l'adsorption des ions du BM par conséquent, l'effet de la force ionique a été étudié avec une concentration initiale de 30mg/l, une masse de 0,15g d'EPDT dans un volume de 100 ml à température ambiante et à pH de la solution (6,5) en utilisant différentes doses de NaCl (0,00 à 0,1 M). La figure 18 représente le pourcentage d'élimination du BM en fonction de la concentration de NaCl.

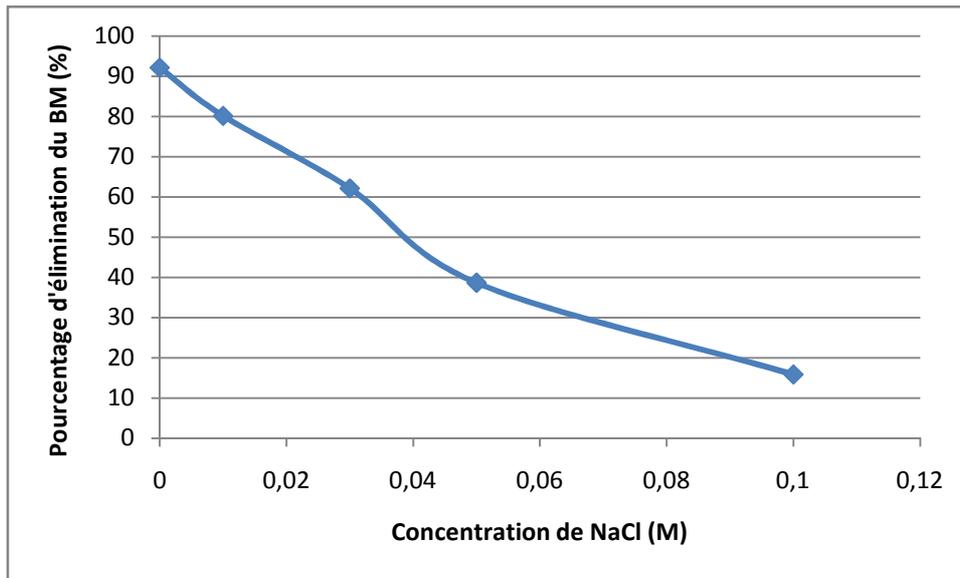


Figure 18 : Effet de la force ionique sur le pourcentage d'élimination du BM par les EPDT.

Il a été observé que l'efficacité d'adsorption du BM diminue avec l'augmentation de la concentration en sels (NaCl), (Islam et al., 2007) a rapporté que lorsque un adsorbant est en contact avec un adsorbant dans une solution, il est obligatoirement entouré d'une double couche électrique diffuse, l'épaisseur de celle-ci sera d'autant plus importante que la concentration de sels dans la solution est considérable, de ce fait la présence de sels dans la solution inhibe l'adsorption du bleu de méthylène sur la surface des EPDT, ces résultats sont similaires à ceux décrits par (Guechi et Hamdaoui, 2016 ; Boumediene *et al.*, 2018).

(Gupta *et al.*, 2016) attribuent des résultats similaires à l'éventuelle compétitivité entre les ions du BM et Na⁺ pour les sites actifs disponibles pour le processus d'adsorption.

III.2.4. Effet de la dose d'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant a été étudiée en agitant 100 mL de solution de BM à 30mg/l avec différentes masses d'adsorbant (EPDT) allant de 0,05 à 0,3g, sous une vitesse constante (200rpm) durant 90min, à température ambiante et pH initial de la solution (6,5).

La figure 19 montre le pourcentage d'élimination du BM en fonction du dosage de l'adsorbant. On observe que ce pourcentage augmente avec l'augmentation des doses de l'adsorbant de 0,05g à 0,15g, au-delà de 0,15g un palier commence à apparaître. Par conséquent la dose de 0,15g d'EPDT a été utilisée dans les études ultérieures.

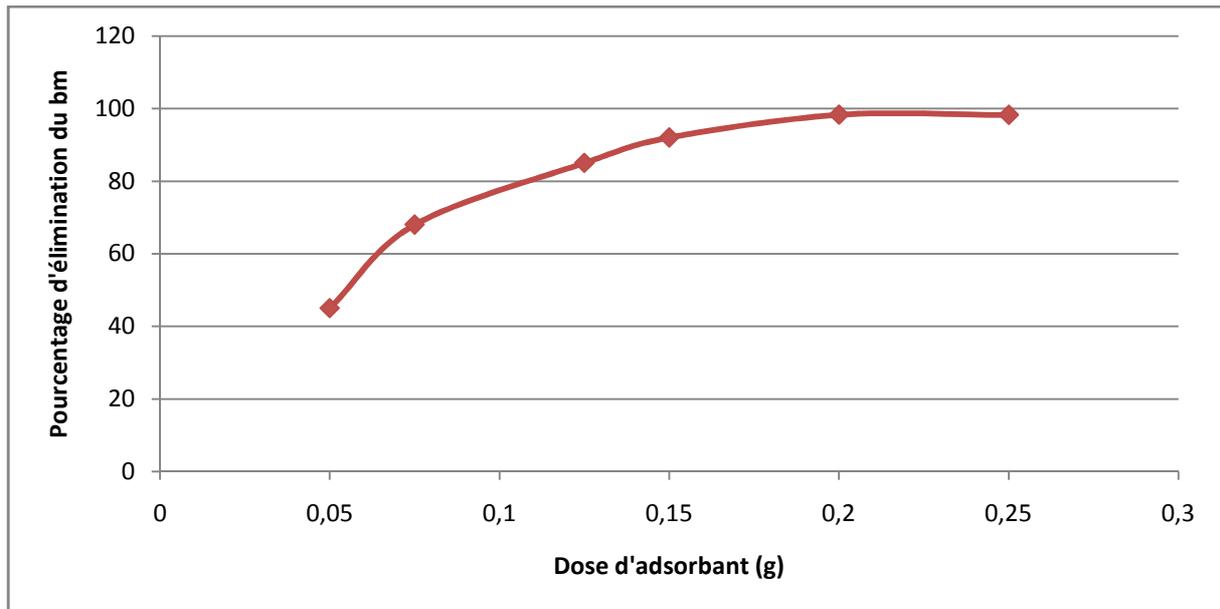


Figure 19 : Effet de la dose d'adsorbant sur le pourcentage d'élimination du BM sur les EPDT.

L'augmentation du pourcentage d'élimination du BM avec l'augmentation de la dose d'adsorption est probablement due à l'augmentation de la surface et donc du nombre de sites d'adsorption disponibles. L'augmentation non significative observée au-delà de 0,15g suggère qu'après une certaine dose d'adsorbant, le maximum d'adsorption est atteint et la quantité de BM liée à l'adsorbant ainsi que la quantité de BM libre restent constantes, ces résultats sont similaires à ceux rapportés par (Osu et Odoemelum, 2010 ; Guler et Sarioglu, 2013)

III.2.5. Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée en agitant 100 mL de solution de BM à 30mg/l avec une masse d'adsorbant de 0,15g, sous une agitation constante (200rpm), pendant 90 min, au pH de la solution, et à des températures variant de 30 à 60°C, celle-ci a été contrôlée avec un thermomètre électronique (Fig.20)



Figure 20 : Contrôle de la température de la solution à l'aide d'un bain marie et d'un thermomètre. (Alili et Larbi, 2019)

Chapitre III : Résultats et discussions

Les résultats du test ont été rapportés dans le graphe ci-dessous représentant le degré d'élimination du BM en fonction de la température.

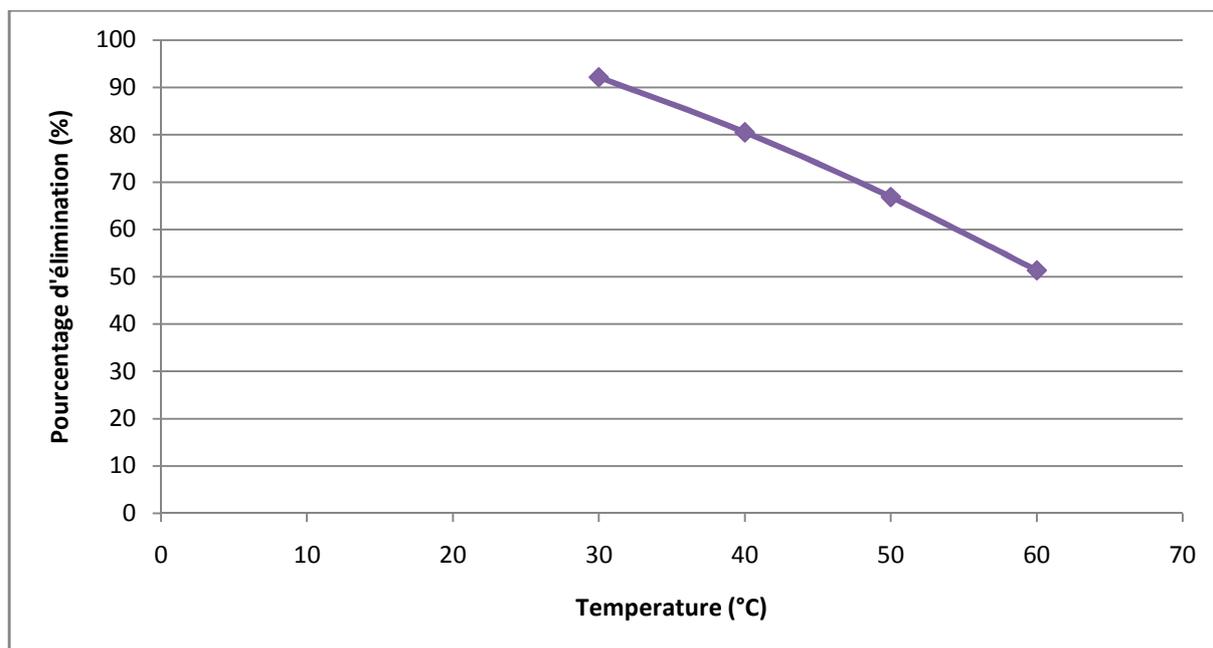


Figure 21 : Effet de la température sur le pourcentage d'élimination du BM par les EPDT.

Ce dernier montre qu'une augmentation de la température s'accompagne par une diminution du pourcentage d'élimination du colorant BM qui passe de 92,12% à 51,35%. Ce phénomène, laisse à penser que la réaction est exothermique et que par conséquent l'augmentation de la température défavorise le mécanisme d'adsorption (physiosorption).

(Enenebeaku et *al.*, 2017) expliquent des résultats similaires par le fait que les températures élevées fragilisent les liaisons physiques établies entre le colorant et les sites actifs de l'adsorbant, par ailleurs, ces températures contribueraient à l'augmentation de la solubilisation du colorant dans la solution conduisant l'interaction entre le soluté (colorant) et le solvant (eau distillée) à devenir plus forte que celle entre le soluté et l'adsorbant (EPDT).

III.2.6. Effet du pH

L'influence du pH a été étudiée en agitant 100 mL de solution de BM à 30mg/l avec une masse d'adsorbant de 0,15g, sous une agitation constante (200rpm), pendant 90 min, à température ambiante, les solutions ont été ajustées à des valeurs précises de : 2,4,6,8,10,12 par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCL) à 0,1 M ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1M, les résultats sont rapportés dans les figures ci-dessous :



Figure 22 : Evolution de l'élimination du BM avec l'augmentation du pH.

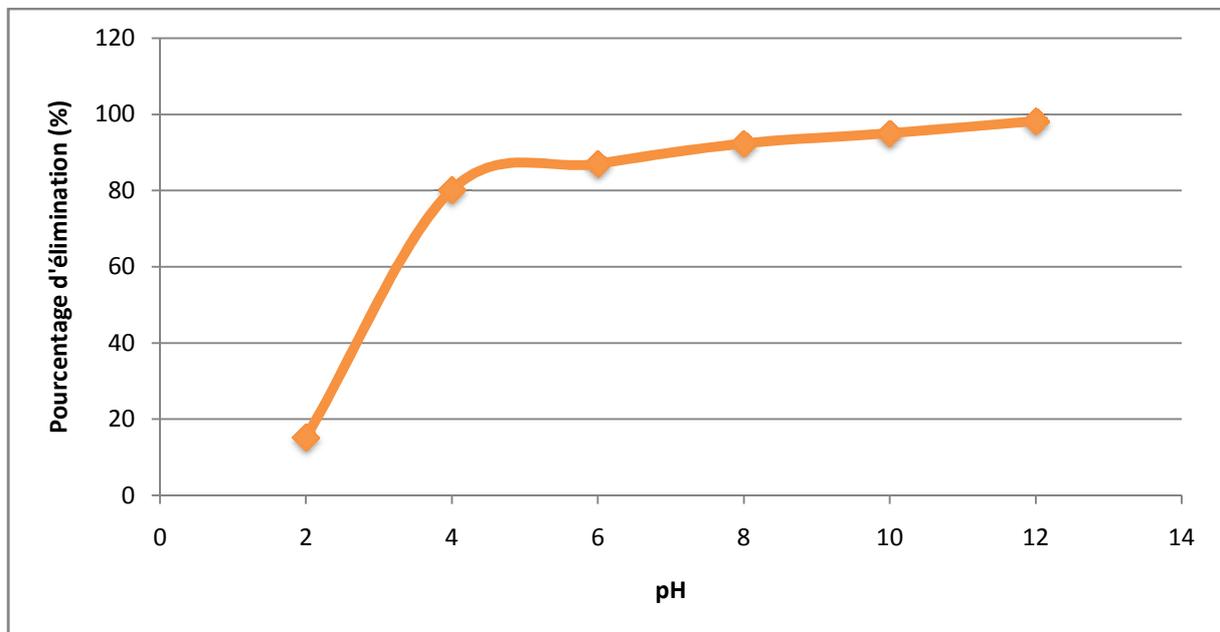


Figure 23 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du BM sur les EPDT.

Nous observons sur la figure 23 une forte augmentation du pourcentage d'élimination du colorant, lorsque le pH de la solution passe de 2 à 4, en passant de 15,21% à 80,2%. Au-delà du pH= 4 on remarque toujours une augmentation plus lente celle-ci, pour atteindre un pourcentage d'élimination de 98,2% à pH = 12.

Ces résultats sont en adéquation avec la valeur de pH isoélectrique obtenue plus tôt, en effet on observe qu'à des pH > 5,8 le pourcentage d'élimination augmente, cette amélioration est attribuée au peu d' H^+ présents dans les solutions à fort pH entraînant une faible compétition avec les cations produit par le BM pour les sites actifs de l'adsorbant, cette compétition augmente dans les solutions à faible pH, de plus les sites actifs sur la surface deviennent de plus en plus déprotonés ce qui augmente le nombre des charges négatives et

Chapitre III : Résultats et discussions

attire de plus en plus les molécules du BM par le phénomène d'attraction électrostatique. (Al-Wahdi et Dammag, 2011 ; Guler et Sarioglu, 2013).

III.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le principe de la cinétique d'adsorption implique la recherche d'un meilleur modèle pour les données obtenues. Deux modèles cinétiques classiques ont été employés le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren et le pseudo second ordre de Ho afin de simuler les données expérimentales de notre étude.

- **Modèle de pseudo-premier ordre**

Le tracé de la courbe : $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante k_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e

Les résultats obtenus pour le BM sont représentés sur la figure ci-dessous et les constantes obtenues à partir des différents modèles sont rassemblés dans le Tableau V en utilisant l'équation suivante : $(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

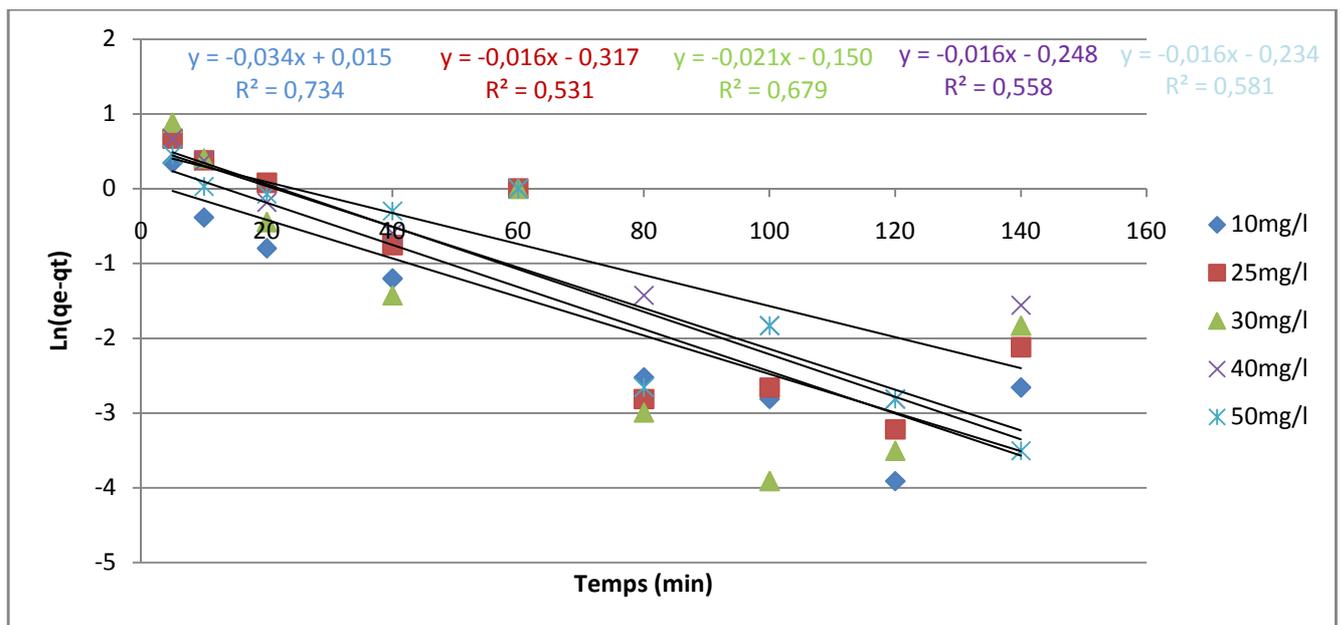


Figure 24 : Modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption du BM sur les EPDT.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau IV : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo- premier ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM sur les EPDT.

Le colorant	Ce (mg/l)	qe exp (mg/ g)	qe calculée (mg/g)	Ecart Relatif (%)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
BM	10	6,55	1.015113	84,5	0,034	0,734
	25	16,16	0.728330	95,49	0,016	0,531
	30	18.44	0.8607079	95,33	0,021	0,679
	40	22,95	0.7803599	96.59	0,016	0,558
	50	25,04	0.7913618	96.83	0,016	0,581

- **Modèle de pseudo-second ordre**

On trace la courbe (t/qt) en fonction de t on obtient une droite qui détermine la constante K_2 , les constantes obtenues à partir des différents modèles sont rassemblés dans le Tableau VI.

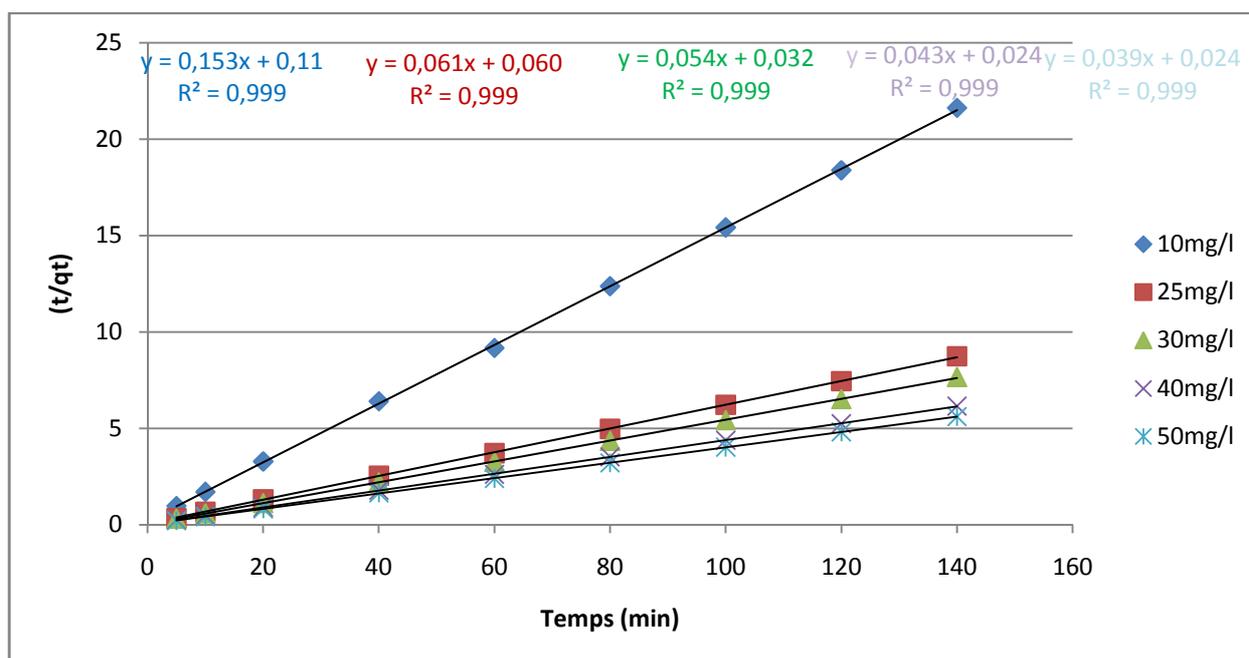


Figure 25 : Modèle de pseudo second ordre pour l'adsorption du BM sur les EPDT.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau V : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo 2^{ème} ordre et celles déterminées expérimentalement pour le BM sur les EPDT.

Le colorant	Ce (mg/l)	qe exp (mg/ g)	qe calculée (mg/g)	Ecart Relatif (%)	K ₂ (mg/g min ^{1/2})	R ²
BM	10	6,55	6.53	0.003	0,213	0,999
	25	16,16	16.39	1.403	0,062	0,999
	30	18,44	18.51	1.332	0,091	0,999
	40	22,95	23.26	1.332	0,077	0,999
	50	25,04	25,64	2.340	0,063	0,999

Les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre pour notre étude ($R^2 > 0,999$) sont supérieurs à ceux obtenus avec le modèle de pseudo-premier ordre. En outre, les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées par le modèle du pseudo-second ordre sont faibles, tandis que pour le modèle pseudo-premier ordre ces écarts sont beaucoup plus importants, (Oktem *et al.*, 2012) a constaté pour la même étude un tel écart entre les q_{exp} et les q_{cal} concernant le modèle de pseudo-premier ordre.

On peut en déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du BM sur les EPDT.

III.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle fondamental dans la compréhension des mécanismes d'adsorption et expliquent comment les polluants réagissent avec le matériau adsorbant.

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption nous avons représenté la courbe suivante exprimant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/l) (fig.26)

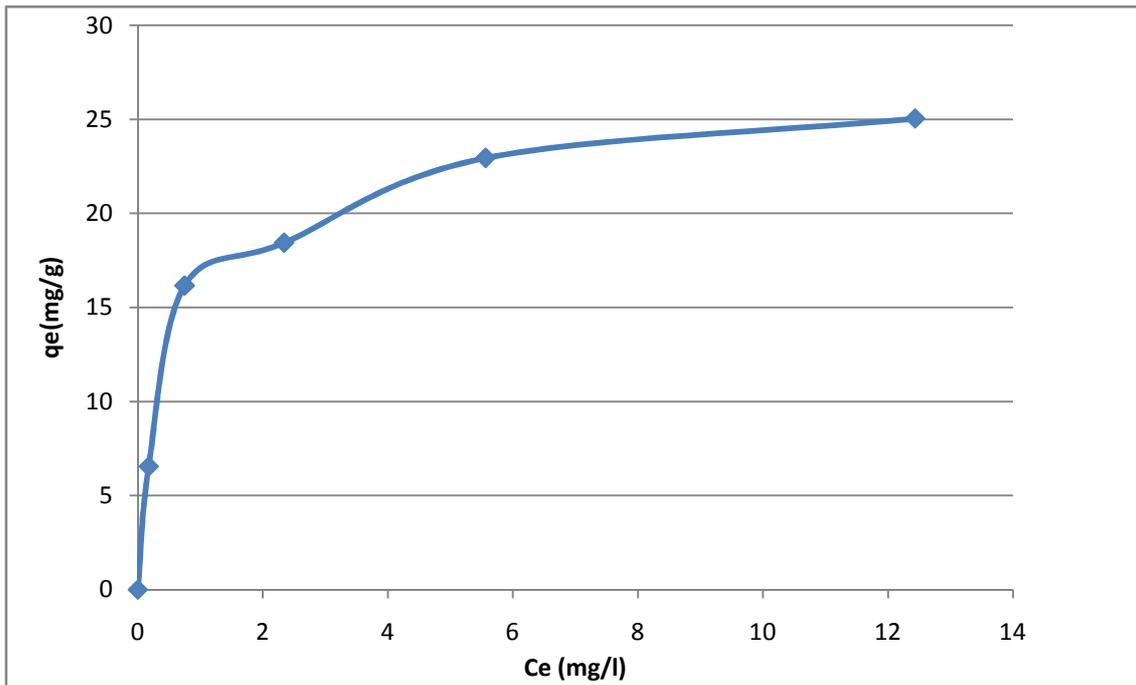


Figure 26 : Isotherme d'adsorption du BM sur les EPDT.

Selon la classification des isothermes d'adsorption de (Giles et al., 1974) l'allure de l'isotherme des EPDT indique que les q_e sont faibles à basses concentrations. Les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont donc faibles, ceci est caractéristique des isothermes de type L.

III.4.1. La modélisation des isothermes d'adsorption

Deux modèles d'isothermes fondamentaux ont été exploités pour cette étude, notamment l'isotherme de Langmuir(1,2) et celui de Freundlich, le tableau ci-dessous retrace l'ensemble de leurs expressions (linéaires et non linéaires) ainsi que leur tracés.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau VI : Formes de la régression linéaire et non linéaire de Langmuir et Freundlich.

isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	tracé
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$	$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$\text{Log } q_e = f(C_e)$
Langmuir(F1)		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Langmuir(F2)		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Langmuir(F3)	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = -\frac{q_e}{K_L C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Langmuir(F4)		$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Langmuir(F5)		$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$

➤ Modèle de Langmuir 1

La figure suivante représente la droite de forme de la régression linéaire de Langmuir 1 en utilisant les EPDT pour le BM et q_e déterminée expérimentalement sous l'équation :

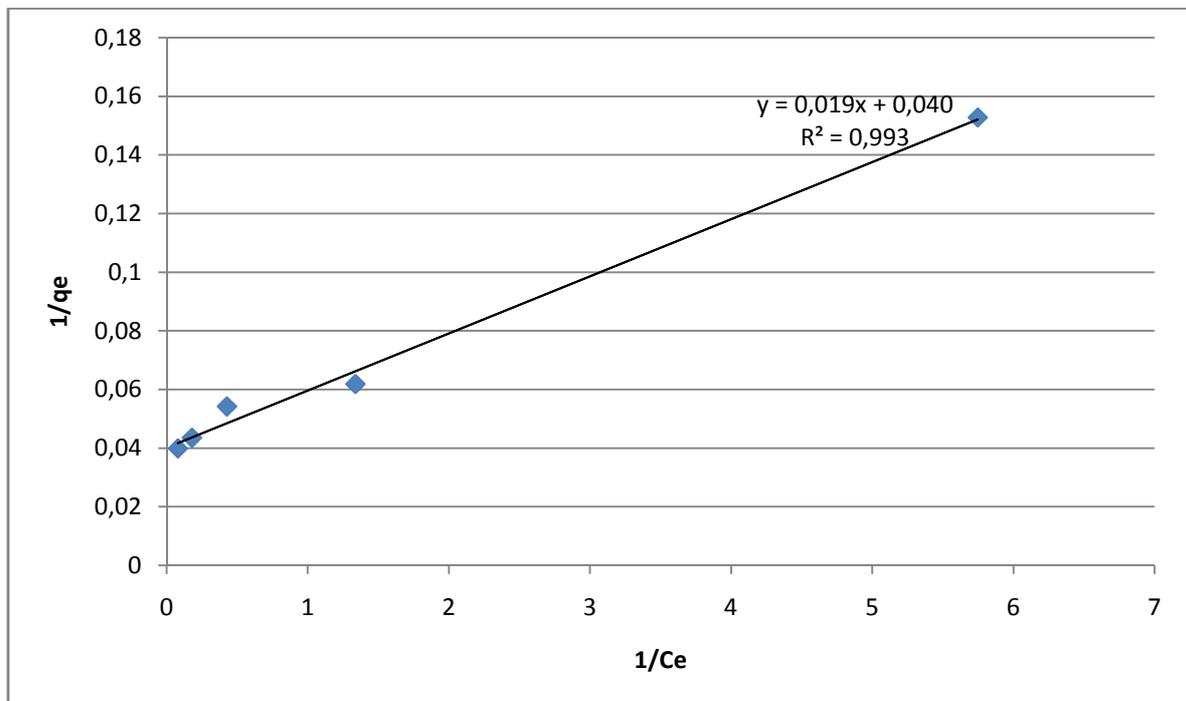


Figure 27 : Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption du BM.

➤ Modèle de Langmuir 2

La figure suivante représente la droite de forme de la régression linéaire de Langmuir 2 en utilisant les EPDT pour l'élimination du BM.

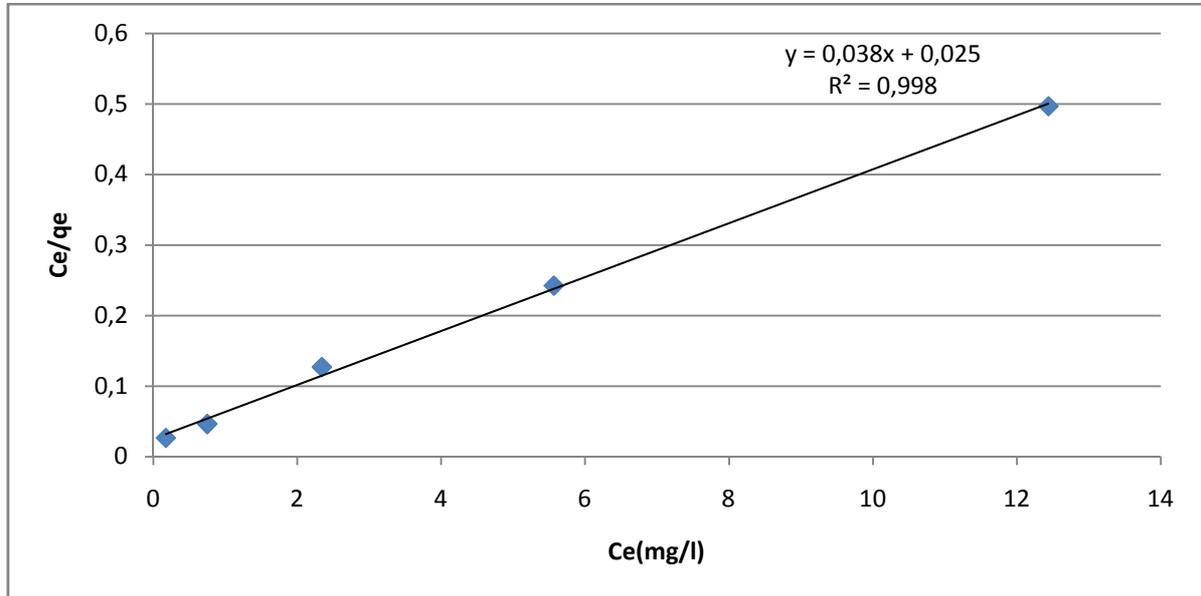


Figure 28 : Application du modèle de Langmuir 02 à l'adsorption du BM.

➤ Le modèle de Freundlich

La formule du modèle de Freundlich est donnée par la relation : $q_e = k_f \cdot (C_e)^{1/n}$

Tel que :

k_f et **n** : constante caractéristique.

k_f (mg/g) : capacité relative d'adsorption.

$1/n$: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln(k_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$$

La figure représente le tracé de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$. Le tracé permet de déterminer **k_f** et **$1/n$** .

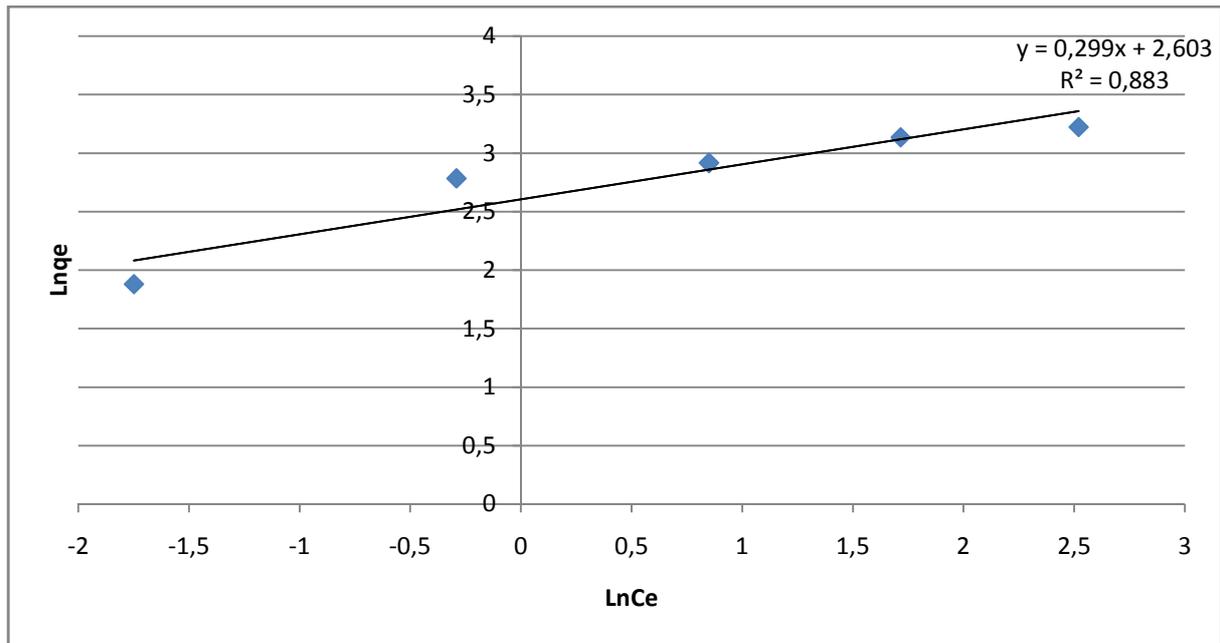


Figure 29 : Application du modèle de Freundlich pour la modélisation des isothermes.

La présente étude a testé les isothermes de Langmuir et de Freundlich dans l'estimation des constantes d'adsorption; le coefficient de régression le plus élevé ayant été observé dans le modèle de Langmuir 1 et 2 (0,993 et 0,998) respectivement, suivi du modèle de Freundlich (0,883), il est donc clair que le meilleur modèle pour définir l'adsorption du bleu de méthylène est le modèle Langmuir 2.

Par conséquent, notre processus d'adsorption pourrait suivre les hypothèses que suppose ce modèle (Langmuir) et qui sont comme suit

- L'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée de molécule d'adsorbant à la surface de l'adsorbant,
- L'énergie de l'adsorption est constante
- Il n'y a pas de transmigration de l'adsorbant sur la surface. (Aman *et al.*, 2008)

La capacité d'adsorption maximale Q_{max} pour les EPDT a été déterminée à 26,31, cette valeur est comparable à d'autres bioadsorbant, toutefois il est possible que cette capacité s'améliore en faisant subir aux EPDT un traitement chimique (activation acide/basique), addition de substances chimiques etc. (Oktem *et al.*, 2012)

Le tableau ci-dessous retrace l'ensemble des paramètres des isothermes (Langmuir 1et2, ainsi que celui de Freundlich) :

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau VII : Paramètres des isothermes pour l'adsorption du BM sur les EPDT.

Système d'adsorption	Paramètres de l'isotherme de Freundlich			Paramètres de l'isotherme de Langmuir 1			Paramètre de l'isotherme de Langmuir 2		
	KF (mg/g) (L/mg) (1/n)	1/nF	R ²	Qmax (mg/g)	b	R ²	Qmax (mg/l)	KL (L.mg ⁻¹)	R ²
BM-EPDT	13.504	0.299	0.883	25	2.10 5	0.993	26.31	1.520	0,998

La valeur de la constante d'isotherme de Freundlich «n» qui décrit l'intensité d'adsorption de l'adsorbant également indiqué dans le tableau ci-dessus est de 3,344, ceci indique que l'adsorption du BM par l'adsorbant EPDT est favorable, en effet selon (Sarada et *al.*, 2014) une constante de “n” isotherme de Freundlich comprise entre 1 et 10 indique que l'intensité d'adsorption est favorable.

Conclusion

Dans ce travail, une étude expérimentale sur la possibilité d'utilisation des épluchures de pomme de terre, un résidu agricole pour l'élimination du bleu de méthylène d'une solution aqueuse a été menée.

Les résultats ont montrés que les paramètres étudiés (pH, dose d'adsorbant, force ionique, température...) affectent grandement le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur les épluchures de pomme de terre, le pourcentage d'élimination du colorant a augmenté avec l'augmentation du temps de contact, du pH ainsi que de la dose de l'adsorbant, cependant il a été inhibé par l'augmentation de la température et de la force ionique. La cinétique d'adsorption a indiqué que le temps d'équilibre se situe aux environs de 60 min, le profil cinétique se déroule en deux temps, une adsorption rapide au début, plus lente ensuite jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

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 épluchures de pomme de terre avec un facteur de corrélation ($R^2=0,999$). Nos résultats montrent que l'isotherme d'adsorption du colorant BT sur les EPDT suit le modèle de Langmuir, ainsi les molécules du colorant s'adsorbent en monocouches et sans aucunes interactions entre elles.

Les résultats obtenus à l'issu de cette étude suggèrent que les épluchures de pomme de terre pourrait être un adsorbant à faible coût intéressant pour éliminer le bleu de méthylène des eaux usées. Par conséquent, il peut être examiné plus en détail et considéré comme une alternative moins chère aux adsorbants commerciaux, c'est ainsi que plusieurs perspectives s'ouvrent à nous, notamment :

- L'étude thermodynamique du phénomène d'adsorption du BM sur les EPDT afin de déterminer si celui-ci est de nature exothermique ou endothermique, mais aussi de savoir s'il s'agit d'une physiosorption ou d'une chimiosorption.
- La modification de l'adsorbant par ajout de substances chimiques susceptibles d'améliorer grandement sa capacité d'adsorption.
- L'étude de l'aptitude des EPDT à adsorber d'autres espèces chimiques que le BM.

Bibliographie

AARFANE, A., SALHI, A., EL KRATI, M., et al. Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium. *Journal of Material and Environmental Sciences*, 2014, vol. 5, p. 1927-1939.

AARFANE, A., TAHIRI, S., SALHI, A., et al. Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse. Kinetic and thermodynamic study) *J. Mater. Environ. Sci*, 2015, vol. 6, no 10, p. 2944-2957.

ABDALLAH, M et al. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules. *J. Mater. Environ. Sci.* 2016, Vol 7, N°11, p.4036-4048.

ABIDI, N .interactions argiles naturelles -effluents teinturier -influence des propriétés de surface des argiles et mécanisme d'adsorption des colorants .thèse de doctorat : géochimie de l'environnement. Université de Strasbourg ,2015 ,264p. Disponible sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01222041> .

ADRAR, I. Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution aqueuse. Mémoire de magister : Chimie de l'Environnement. Université de Tizi-Ouzou, 2016, 102p.

ALAMI, A et al. Etude et modélisation d'un système thermique alimenté par énergie géothermique. Thèse de doctorat, Génie Mécanique, Option : Energétique et Environnement. Université de Sidi Bel Abbès : Faculté de Technologie, 2018, 131p.

AL-WAHBI, A. Removal of methylene blue from aqueous solutions using Yemen bentonite. *Diyala Journal of Engineering Sciences*, 2011, vol. 4, no 1, p. 30-53.

AMAN, T., KAZI, A., SABRI, M., et al. Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, vol. 63, no 1, p. 116-121.

ASNOUNE, Meriem .Optimisation de la gestion des déchets ménagers dans quelques villes de l'Ouest Algérien. Thèse de doctorat : Génie Analytique et Environnemental. Mostaganem: Université Abdelhamid Ibn Badis, 2017,111p.

ARAR, S et HAZOURLI, A. Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux. 2016.

ARRAS, W. Étude expérimentale et modélisation de la digestion anaérobie des matières organiques résiduelles dans des conditions hyperthermophiles.thèse de doctorat : EN GÉNIE Ph. D. Montréal : Ecole de Technologie Supérieure (Université du Québec), 2017,92p.

ASKIR, A. Valorisation de déchets des digestats de méthanisation en Agriculture. Thèse de doctorat : Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (agro pains-Tech), 2015,165p.

ASNOUNE, M. Optimisation de la gestion des déchets ménagers dans quelques villes de l'Ouest algérien. Mostaganem : Thèse de doctorat : Génie Analytique et Environnemental : Université Abdelhamid Ibn Badis, 2017,111p.

BACCOT, C. Etude du potentiel de valorisation énergétique ou matière de composés organiques extraits de lixiviats de déchets ménagers. Thèse de doctorat : Eau, Sol, Environnement .GRESE : Université de Limoges, 2017,229p.

BAHNES, Z. Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif. Thèse de doctorat : en chimie .Mostaganem : Université Abdelhamid ibn Badis 2018,151p.

BAKOUAN, C .Caractérisation de quelques sites latéritiques du Burkina Faso : application à l'élimination de l'arsenic (III) et (V) dans les eaux souterraines. Thèse de doctorat :Physico-chimie des Matériaux .Université Ouaga I Pr JKZ et de l'Université de Mons, 2018,242p.

BAUP, S .Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption. Thèse de doctorat en Chimie et microbiologie de l'eau. Poitiers : Université de Poitiers, 2015,153p.

BELHAINE, A. Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux. Thèse de doctorat : Génie Analytique et Environnemental. Mostaganem, Université Abdelhamid Ibn Badis, 2017,152p.

BENADJEMIA, M. Contribution à la valorisation des déchets d'artichaut pour la production de charbon actif et de bioéthanol thèse de doctorat : génie des procédés. Mostaganem .université Abdelhamid ibn Badis, 2012,189p.

BENAMRAOUI, F. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. 2018. Thèse de doctorat : Génie Chimique. université de Sétif : faculté des technologies,103p.

BENDJELLOUL, M. Conception d'adsorbants a propriétés de surface modulables par procédés de modifications chimiques pour élimination de colorants acides en solution aqueuse.

BENHAMED, I. Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique. Thèse de doctorat : Génie des Procédés et de l'Environnement .Toulouse: université de Toulouse. 2015, 193p.

BENJELLOUN, Y et al. Etude de la performance catalytique pendant l'oxydation du bleu de méthylène en utilisant un catalyseur MnO-Argile en présence de H₂O₂. J. Mater. Environ. Sci. 2016, vol.7,N° 1 , P.9-17.

BENTA HAR, Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat : Génie des Matériaux et de l'Environnement. Université de Nice-Sophia Antipolis, 2016,171p. Disponible sur : < <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01452518> >

BOUANIMBA, N. Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂ .thèse de doctorat : Chimie physique et analytique. Université de Constantine 1.2014 ,245p.

BOUAZIZ KARIME, I. Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. 2014. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

BOUCHERIT,N. Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme. Thèse de doctorat : chimie de l'environnement .Université de Tizi-Ouzou .2016 ,195p.

BOUGHAITA, I. Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. Thèse de doctorat : Matériaux et Environnement. Université de Skikda, 2018,147p.

BOUHADJRA, K et al . Valorisation des pelures de pommes de terre pour le traitement d'une solution aqueuse contenant un colorant textile (Reactive Blue 72). J. Wat. Env. Sci.2017, Vol. 1, N° 2, P.219-229.disponible sur : <http://revues.imist.ma/?journal=jwes>.

BOULAL, A. et MUSTAPHA, Bouachma. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation. Diplôme de Master, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran-Algérie, 2014, 53p.

BOUMCHITA, S et al. Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre. J. Mater. Environ. Sci. 2016, Vol.7, N°1, p.73-84.

BOUMEDIENE, M., BENAÏSSA, H., GEORGE, B., et al. Effects of pH and ionic strength on methylene blue removal from synthetic aqueous solutions by sorption onto orange peel and desorption study. *J Mater Environ Sci*, 2018, vol. 9, no 9, p. 1700-1711.

BOURAHLA, S. Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF. [En ligne]. Thèse de doctorat : Chimie. Mostaganem : Université Abdelhamid Ibn Badis, 2018,115p.

BOUSNOUBRA, I et DJEBBAR, K. Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO. Thèse de doctorat : Chimie analytique et physique. Université Constantine 1.2017,231p.

BOUZID, S. Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums.thèse de doctorat : Physico-chimie des matériaux minéraux, 2015.

CHAOUCH, N. Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. Thèse de doctorat en chimie. BATNA : Université Hadj Lakhdar, 2016,143p.

CHAUVIN, E. Préparation de charbon actif à partir de coques de noix de palmier à huile pour la récupération d'or et le traitement d'effluents cyanurés. Thèse de doctorat : sciences agronomiques et ingénierie biologique. Louvain : Université catholique de Louvain, 2015,250p.

CHEBLI, D. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de doctorat : génie chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif.2012, 210p.

CHEKEM, C. Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales: application au traitement de l'eau par photocatalyse. Thèse de doctorat : sciences de l'ingénieur .Université de Perpignan, 2017,255p.

CHENITI, H. La Gestion des déchets urbains solides : cas de la ville d'Annaba. Thèse de doctorat : Management de l'Environnement Annaba : Université Badji Mokhtar, 2014,

Chimie analytique et environnement. Tlemcen : Université Abou Bakr Belkaid, 2016,177p. 9

CHITOUR, S. E. Physico-chimie des surfaces, volume II, éd OPU. 1992.

CHOUCHENE, A. Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique. 2010. Thèse de doctorat.

CHOUYAN, H. Le droit des déchets étude comparative France-chine.tèse de doctorat : droit privé et sciences criminelles. Rance université de versailles-saint quentn-en yvelines, 2016,560 p.

DAOUK, E. Études expérimentale et numérique de la pyrolyse oxydante de la biomasse en lit fixe. Thèse de doctorat : Génie des procédés. Mines –Nantes : Université Nantes Angers Le Mans, 2015,255p.

DBIK, A., EL MESSAOUDI, N., et LACHERAI, A. Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène (Valorisation of wood dates stones of a variety of palm tree of Tinghirregion (Morocco): Application to eliminate methylene blue). J. Mater. Environ. Sci, 2014, vol. 5, no S2, p. 2510-2514. Disponible sur : < <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01620244>>.

DJELLOUL, C. Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat : Chimie industrielle. Université de Biskra : Faculté des sciences et de la technologie, 2014,116p.

DJILLALI-REDHA,M. Traitement de colorants azoïque et anthraquinone par procédés d'oxydation avancée (POA).thèse de doctorat : Chimie de l'Environnement. Université de Mostaganem.2011, 202p.

DOUARA, N .adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement. Thèse de doctorat en génie des procédés .Mostaganem : Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2015,164p.

DOUINAT, O et al. Traitement des eaux usées par techniques d'adsorption .2014.

ENENEBEAKU,C.,OKOROCHA, Nnaemeka J., Enenebeaku E., et al. 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, 2017, vol. 72, p. 52-64.

ENNIYA, I. et JOURANI, A. Study of methylene blue removal by a biosorbent prepared with apple peels. J. Mater. Environ. Sci., 2017, vol. 8, no 12, p. 4573-4581.

FAYOUD, N., ALAMI ,Y et al. 2015 .Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes. Vol.6, N° 11, P. 3295-3306.

GHALY, A. E., ANANTHASHANKAR, R., ALHATTAB, M. V. V. R., et al. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. J Chem Eng Process Technol, 2014, vol. 5, no 1, p. 1-19.

GHECHAM, F-Z. Effet de la présence des sels métalliques sur l'élimination des composés organiques azotés par des procédés physico-chimiques. Incidence de la minéralisation. Thèse

de Doctorat : Sciences Hydraulique. Biskra : Faculté des Sciences et de la technologie, 2019, 217 p.

GILES, C., SMITH, D., et HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 1974, vol. 47, no 3, p. 755-765.

GUECHI, E.K., et HAMDAOUI, O. Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: kinetics and equilibrium modeling using non-linear analysis method. *Arabian journal of chemistry*, 2016, vol. 9, p. S416-S424.

GUEDIDI, H. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de doctorat : chimie. Université de Grenoble : l'École Doctorale SISEO, 2015,230p.

GULER, U et SARIOGLU,M. Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, vol. 1, no 3, p. 369-377.

GUPTA,N , KUSHWAHA, K., et CHATTOPADHYAYA, M. C. Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, vol. 9, p. S707-S716.

HADJ, A. Synthèses d'argiles anioniques ($MgFeCO_3$) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles. Thèse de doctorat : Chimie des matériaux. Université d'ORAN (USTO).2015, 220p.

HAMEED, B. H. et EL-KHAIARY, M. I. Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 155, no 3, p. 601-609.

HATIK, C. Proposition des scénarios de gestion raisonnée des déchets en vue de leur valorisation énergétique. Thèse de doctorat : Génie des procédés. Université de la Réunion, 2015,402p.

ISLAM, N., HABIB, A., ISLAM, A., et al. Removal of copper from aqueous solution using orange peel, sawdust and bagasse. *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, 2007, vol. 8, no 1, p. 6.

KANIA. A. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat : chimie organique et macromoléculaire. Université d'Artois : faculté des sciences Jean Perrin, 2010,172p.

KANNAN, N et SUNDARAM, M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and pigments*, 2001, vol. 51, no 1, p. 25-40.

KARIM, A., MOUNIR, B., HACHKAR, M., et al. Removal of basic dye " methylene blue" in aqueous solution by Safi clay. *Revue des Sciences de l'Eau*, 2010, vol. 23, p. 375-388.

KHELIFI, O et al. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) a partir des solutions aqueuses sur biosorbant préparé a partir des noyaux de datte. *Larhyss Journal*.2016, N°28, p. 135-148. disponible sur : <https://www.researchgate.net/publication/315655072>.

KIHAL, M. Contribution à l'étude de décharge de Saf Saf (Tlemcen). Thèse de doctorat : En Ecologie végétal et Environnement. Tlemcen : Université Aboubakr Belkaïd, 2015,59p.

KIRAT, A. La Prolifération Des Déchets Solides Municipaux Et Leurs Impacts Sur Le Paysage (Cas De Batna). Mémoire De Magister : Ville Et Paysage. Batna : Université El Hadj Lakhdar, 2015,167p.

KOUADIO, N. et al. Degré d'activation, surface spécifique et fonctions de surfaces de charbons actifs, *d'Acacia auriculaeformis* et *d'Acacia mangium*. *International Journal of Innovation and Applied Studies* .2017.Vol. 20 No. p. 568-574. <http://www.ijias.issr-journals.org/>.

LAABD, M et al. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci.* 2015, Vol. 6, N° 4, p. 1049-1059.
Lacour, J. Valorisation de la fraction organique de résidus agricoles et autres déchets assimilés à l'aide de traitements biologiques anaérobies. Thèse de doctorat L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France), Société et Environnement 2013,219p. <<http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0026/these.pdf>. >.

LADJAL, N. Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques.mémoire de magister : chimie organique .université de M'Sila, 2013, p146.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 1918, vol. 40, no 9, p. 1361-1403.

LAIRINI, S., EL MAHTAL, K., MIYAH, Y., et al. The adsorption of crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): equilibrium and kinetic studies. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2017, vol. 8, p. 3252-3261.

LASKRI, N. Dépollution des déchets riches en matière organique (boues de station d'épuration et déchets d'abattoir) Par digestion anaérobie : Valorisation énergétique et production du méthane. Thèse de doctorat : Génie Chimique. Annaba : Université Badji Mokhtar, 2016,86p.

LEMLIKCHI, W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents processus d'oxydation et de Co-précipitation .thèse de doctorat :chimie appliquée. Université de Tizi-Ouzou.2012, 177p.

MAMANE, O et al. Valorisation des coques de noyaux de *Balanites aegyptiaca* (L.) Del. Et *Hyphaene thébaïca* (L.) Mart. Pour l'élaboration et caractérisation de Charbons Actifs; application pour l'élimination du chrome. *European Scientific Journal* July 2018 édition.2018.Vol.14, No.21 ISSN: 1857 – 788
<[URL:http://dx.doi.org/10.19044/esj.2018.v14n21p195](http://dx.doi.org/10.19044/esj.2018.v14n21p195) >

MANSRI, A. Composites A Base De Copolymères Et De Bentonite Pour La Coagulation/Floculation, Rétention Des Polluants Et Pour L'inhibition De La Corrosion. Thèse De Doctorat : Chimie Industrielle. Université Des Sciences Et De La Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2016,169p.

Masson, S. Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Thèse de doctorat Chimie et Science des matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015,186p

MEBARKI.B .Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire. Thèse de doctorat : Génie Climatique. Université de Constantine, 2017 ,161p

MEBREK, O. Synthèse et caractérisation d'adsorbants d'argiles organophiles des eaux résiduaires. Thèse de doctorat : Chimie .Oran : Université d'Oran de science et technologie Mohamed Boudiaf, 2015,167p.

MEDJDOUB, N. Réduction du 4-Nitrophénol par un catalyseur à base d'or supporté sur argile. 2018. Thèse de doctorat.

MEROUFEL-ZENASNI, B. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de *Calotropis procera* et noyaux de dattes. 2015. Thèse de doctorat. Université de Lorraine. Disponible sur : http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php .

MEULLEMIESTRE, A. Valorisation des déchets de la filière «bois» en deux étapes: isolation des molécules extractibles puis fabrication de charbon actif: cas du pin maritime. 2014. Thèse de doctorat : génie des procédés Université de La Rochelle, 2014,244p. Disponible sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01174996> .

MEZENNER, N. Yeddou, BENSAAFI, Z., LAGHA, H., et al. Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux. *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2602-7828, 2012, no 11.

MIGUET, M. Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire. Thèse de doctorat en : Sciences de l'ingénieur : Université de Perpignan via domitia, 2015, 148p.

MIRAOU, Abdelkader. Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm (III)) par des extractants magnétiques. 2016. Thèse de doctorat.

MOHAMED A. HASSAN. L et al. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. American Journal of Environmental Science and Engineering. 2017, Vol. 1, N°. 3, p. 64-67. Disponible sur : <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ajese>.

NAIT MERZOUG, N. Application Des Tiges De Dattes Dans L'adsorption De Polluants Organiques mémoire de magister : *Chimie physique et analytique*. Souk-Ahras : Université Mohamed Cherif Massaadia, 2014, 72p

NAIT-MERZOUG, A et al. Préparation et caractérisation d'un charbon actif a base d'un déchet agricole. Third International Conférence on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution. 2016. p 36-42.

NOUACER, S. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat : chimie analytique et environnement. Université Badji Mokhtar – Annaba, 2015, 143p.

ÖKTEM, Y., SOYLU, S., et AYTAN, N. The adsorption of methylene blue from aqueous solution by using waste potato peels; equilibrium and kinetic studies. 2012.

OMLIN, J et CHESAUX, L. Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. 2010.

OSU, C. I., ODOEMELAM, S. A., et al. Studies on adsorbent dosage, particle sizes and pH constraints on biosorption of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using modified and unmodified *Crassostrea Gasar* (Bivalve) biomass. International Archive of Applied Sciences and Technology, 2010, vol. 1, no 1, p. 62-68.

OUADJENIA, F. Cinétique et Modélisation de la Capture Du Dioxyde de Carbone et Adsorption de Métaux Lourds et de Colorants par La Vase de Chorfa. Thèse De Doctorat : Chimie de l'environnement. Sidi Bel Abbes : Université Djilali Liabes, 2015, 253p.

PHUONG, H. Prise en compte économique du long terme dans les choix énergétiques relatifs à la gestion des déchets radioactifs. Thèse de doctorat Sciences économiques et finances. PSL Research University, 2017, 261p.

SAADIA, S. Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro oxydation et leur couplage. Thèse de doctorat : Chimie Analytique et Environnement. Université Badji Mokhtar- Annaba.2018, 206p.

SADAKA, F. Etude de la dégradation contrôlée de polydiènes : Application au recyclage des déchets pneumatiques. [En ligne].Thèse de doctorat : Chimie et Physicochimie des Polymères. Maine. Université Du Maine, 2010,199p.

SADKI, H., ZIAT, K., et SAIDI, M. Adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution. J. Mater. Environ. Sci. 2014, Vol. 5, N° 1,2060-2065p.

SAHLI, M. Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène. Thèse de doctorat : Physique Energétique .Constantine: Université des Frères Mentouri de Constantine, 2015,114p.

SAIDI, FZ. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Thèse de doctorat : Chimie Inorganique et Environnement. Université de Tlemcen.2013, 105p.

SANCEY, B. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abatement chimique et gain environnemental.thse de doctorat : Sciences de la Vie et de l'Environnement : UFR des sciences & techniques de l'université de Franche-Comté, 2011, 322p.

SARADA, B., PRASAD, M. Krishna, K., Kishore, K. et al. Cadmium removal by macro algae *Caulerpa fastigiata*: characterization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, vol. 2, no 3, p. 1533-1542.

SBAI, G., OUKILI, K., et LOUKILI, M. Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène [Study of the degradation of the colouring agents of textile application on the Methylene blue]. International Journal of Innovation and Applied Studies, 2016, vol. 16, no 2, p. 272. Disponible sur : <http://www.ijias.issr-journals.org/>

SEDIRA, N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister : Environnement et traitement des eaux .université de Souk Ahras ,2013 ,149p.

SEGHIER, A. préparation et modification d'un précurseur végétal pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat : contrôle et gestion de l'environnement. Oran : Université d'Oran de science et technologie Mohamed Boudiaf, 2018,144p.

SIDY, T. La valorisation des déchets organiques dans l'agriculture "péri-urbaine»à Dakar(Sénégal):analyse d'une multifonctionnalité stratégique. Thèse de doctorat : ED TESC : Sociologie. Jean Jaurès: Université Toulouse, 2016,457p.

SMAHI NÉE SENOUCI-BEREKSI, Z. Essais de valorisation d'un déchet cellulosique: tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques. Thèse de doctorat. 19/03/2017.

SREEREMYA S. Adsorption-Review .International Journal of Advance Research and Development. 2017, Volume2, N°.2, p1-4 .disponible : sur < www.ijarnd.com>.

TABAI, A, BECHIRI, O, FERDENACHE, H et al. 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, 2016, vol. 34, no 1, p. 1-9.

TARACHI, M et al. Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, 2014, p492-502

TARACHI, M. Caractérisation physicochimique des amandes amères (*prunus amygdalus*).possibilité se valorisation. Thèse de doctorat : technologie alimentaire. Boumerdes : Université M'Hamed Bougera, 2015,104p.

TCHAKALA, I et al. Traitement d'une eau naturelle polluée par adsorption sur du charbon actif (CAK) préparé à partir de tourteaux de karité. Déchets Sciences et Techniques.2016.N°72.p 1-6. Thèse de doctorat : Génie des Procédés. Université de Mostaganem .2017.124P

WONG, K. K., LEE, C. K., LOW, K. S., *et al.* Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Chemosphere*, 2003, vol. 50, no 1, p. 23-28.

YU, L et LUO, Y-M. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, vol. 2, no 1, p. 220-229.

YUAN, X., ZHUO, S., XING, W. et al. Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons. *Journal of colloid and interface science*, 2007, vol. 310, no 1, p. 83-89.

ZAVISKA, F., DROGUI, P., MERCIER, G., *et al.* Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2009, vol. 22, no 4, p. 535-564.

Résumé

Le but de cette étude est de tester la faisabilité de l'adsorption d'un colorant cationique (le bleu de méthylène) en utilisant une biomasse préparée à partir d'épluchures de pomme de terre en vue de valoriser ce déchet de l'agriculture.

La caractérisation des épluchures de pomme de terre à été réalisée par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) et leur pH isoélectrique à été déterminé, l'effet de quelques paramètres expérimentaux sur l'élimination du bleu de méthylène a été étudié, les résultats ont montré que l'augmentation de la dose de ce bioadsorbant, de la concentration initiale du bleu de méthylène et du pH ont un impact positif sur l'adsorption du colorant. Cependant l'augmentation de la force ionique, la température et la granulométrie de l'adsorbant possèdent un effet défavorable sur l'élimination du bleu de méthylène.

La cinétique d'adsorption a été investiguée à différentes concentrations initiales en appliquant les modèles de pseudo-premier ordre, et de pseudo-second ordre, ce dernier a mieux représenté la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les épluchures de pomme de terre avec ($R^2=0,999$), L'analyse des isothermes d'adsorption a permis de conclure que les données obtenues à l'équilibre était mieux représentées par l'isotherme de Langmuir avec ($R^2=0,998$), la capacité d'adsorption en monocouche maximale (q_m) des EPDT qui en découle a été obtenue à 26,31mg/g.

Les mots clé : Bleu de méthylène, épluchures de pomme de terre, adsorption, caractérisation, cinétique, isothermes.

Abstract

The goal of the present study is to test the feasibility of the biosorption of a cationic dye (methylene blue) using biomass prepared from potato peel waste in order to value this agricultural waste.

Potato peels waste characterization was performed by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and their pH value at the point of zero charge was determined. The influence of few parameters on dye removal was discussed. The results show that the increase of the initial concentration, dose of biosorbent, and pH has a positive impact on the biosorption of dye. However, the ionic strength, the temperature, and particle size have a negative effect on the dye removal when increased.

Biosorption kinetic data obtained at different concentrations were modeled using pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models to determine the rate constants. It was found that the pseudo second-order fits the kinetics of the biosorption of dye with an ($R^2=0,999$), equilibrium biosorption data were analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherms. The equilibrium data were best represented by the Langmuir isotherm model ($R=0,998$) showing maximum monolayer biosorption capacity, q_m , of 16,31 mg g⁻¹.

Keywords: Methylene blue, potato peel waste, adsorption, characterization, kinetic, isotherms.

ملخص

الغرض من هذه الدراسة هو اختبار جودة امتزاز صبغ كاتيوني (أزرق الميثيلين) باستخدام كتلة حيوية محضرة من قشور البطاطس من أجل تجميع هذه النفايات الزراعية

خضعت قشور البطاطس لتحليل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وقد تم تحديد درجة الحموضة الإيزو الكهربائية لها كوصف للمادة إضافة الى تأثير بعض الإعدادات التجريبية أظهرت النتائج أن زيادة جرعة الكتلة الحيوية، التركيز الأولي لأزرق الميثيلين ودرجة القاعدية لها تأثير إيجابي على خاصية الامتزاز لقشور البطاطس، أما الزيادة في القوة الأيونية، ودرجة الحرارة وحجم جسيمات المادة الماصة لها تأثير سلبي على القضاء على أزرق الميثيلين

تم فحص حركية الامتزاز بتركيزات أولية مختلفة و باستخدام نماذج من الشبه الدرجة الأولى والشبه الدرجة الثانية، وقد كانت تلك الأخيرة قد مثلت بشكل أفضل حركية امتزاز أزرق الميثيلين بواسطة قشور البطاطس مع ($R^2=0,999$)

تحليل الايزوترم الامتزاز لهاته الدراسة تمثل في ايزوترم لنقير مع (0.998)، و قد وجدت قيمة الحد الأقصى لسعة الامتزاز 16.31مغ غ

الكلمات المفتاحية أزرق الميثيلين، قشور البطاطس، خاصية الامتزاز، وصف المادة، الحركية، الايزوترم