

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

DJEMAH Amina
OUADI MERABET Lamia

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES
Spécialité : SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

**Valorisation des déchets des épluchures de
pomme de terre pour l'élimination de bleu de
méthylène**

Soutenu le 27 /09 / 2016

Devant le jury composé de :

M ^{me} A.MERAKCHI	MAB	ISTA, Bouira	Présidente
M ^{elle} S.BETTAYEB	MAB	ISTA, Bouira	Examinatrice
M ^{me} N.SIFOUN	MAB	ISTA, Bouira	promotrice

Remerciements

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui nous a aidé de réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier profondément et sincèrement tout ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et particulièrement à :

- ✓ *Notre encadreur M^{me} SIFOUN N, M.A.B à l'institut de technologie de Bouira, pour son aide précieux et de nous avoir encadrée et pour sa disponibilité et ses conseils pratiques tout au long de notre travail.*
- ✓ *Les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce modeste travail.*
- ✓ *M^r KHENDRICHE A le directeur de l'unité de l'ONA et M^r HADBI H le chef de STEP de l'ONA de nous avoir acceptés de réaliser notre travail au sein de leur laboratoire.*
- ✓ *M^r NOUAL M-Z-A responsable SME et M^r NOUAL A le chef d'exploitation de la station d'épuration des eaux usée de Bouira ainsi que les ingénieurs de laboratoire M^{elle} SLIMANI K et M^{elle} ALLOUCHE K, merci pour votre aide.*
- ✓ *Tous les ingénieurs et les techniciens de laboratoire du génie des procédés de l'université de Bouira.*
- ✓ *M^r OUADI MERABET Dj et M^r AHMANACHE M qui nous ont aidés tout le long de la réalisation de ce travail.*

Enfin nous remercions, tous les amis, les collègues et toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de notre travail.

Dédicace

Papa « Mohamed », Maman « Louiza »

Heureusement, vous êtes là, pour veiller sur nous chaque jour, et nous apprendre à voler de nos propres ailes, mais toujours indispensable à notre équilibre

Avec toute mon admiration, mon amour et ma tendresse un très grand merci, pour votre sacrifice et votre soutien. Je vous aime beaucoup.....

A mes adorables sœurs : Fatima, Saida, Nadjet, Asma et mes beaux frères Mourad, Slimane et Abdelhalim et les petits Youcef et Hiba.

Je n'ai pas toujours su vous dire très adroitement comme vous êtes indispensable dans ma vie et comme je vous aime.

A mes amies : Lamia et Aziza.

A toute la famille et toutes les personnes qui me connaissent.

Amina

Dédicace

A vous ma très chère maman, je dédie cette thèse qui traduit un long travail que j'ai mis à terme pour vous et grâce à vous. Oui maman, c'est vous qui m'avez appris à avoir confiance en moi et à aller toujours de l'avant dans mes études. Vous m'avez aidé en m'ouvrant toutes les portes du bien et en me protégeant de tout mal.

Aujourd'hui maman, tu n'es plus là pour voir la réalisation de mon travail, vous êtes parti tout en pensant à moi, mais vous êtes présente en moi, dans mon cœur et dans chacune de ces pages. Aujourd'hui, si j'en suis arrivée à ce stade, c'est grâce à Dieu ensuite à vous en suivant tous vos précieux conseils qui sont restés gravés dans ma mémoire à jamais.

Merci maman pour tout, et là où vous êtes j'espère que vous vous reposez en paix.

A mes deux adorables et agréables parents, mes guide dans ma vie, le symbole de tendresse mon très cher papa et ma chère deuxième mère.

Avec toute mon admiration, mon amour et ma tendresse un très grand merci, pour votre sacrifices et votre soutien. Je vous aime beaucoup...

A mes adorables frères : Amine et Oussama je vous souhaite une bonne continuation dans vos études.

A mon fiancé Mohamed et sa famille.

A ma binôme Amina,

A toute la famille, mes amies ainsi qu'à toutes les personnes qui me sont chers.

Que dieu vous garde

Lamia

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : L'adsorption

I.	Généralités	3
II.	Mécanisme d'adsorption.....	3
III.	Types d'adsorption.....	4
III.1.	Adsorption physique (ou physisorption).....	4
III.2.	Adsorption chimique (ou chimisorption).....	5
IV.	Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	6
IV.1.	La température du milieu.....	6
IV.2.	Le pH de la solution	6
IV.3.	La masse d'adsorbant.....	6
IV.4.	La concentration initiale d'adsorbât.....	7
IV.5.	Le temps d'équilibre	7
IV.6.	Facteurs caractérisant l'adsorbât.....	7
IV.7.	Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	7
V.	Choix de l'adsorbant	8
VI.	Les isothermes d'adsorption	8
VI.1.	Modèles d'isothermes.....	10
VI.1.1.	<i>Isotherme de Freundlich</i>	11
VI.1.2.	<i>Isotherme de Langmuir</i>	11

VI.	Cinétique d'adsorption	13
VI.1.	Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle Lagergren).....	13
VI.2.	Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre.....	14
VI.3.	Modèle de la diffusion intraparticulaire	14

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.	Généralités sur les colorants	16
II.1.	Définition d'un colorant	16
II.2.	Classification des colorants.....	17
II.2.1.	Classification chimique.....	17
II.2.2.	Classification selon le domaine d'application	18
II.3.	Généralités sur le bleu de méthylène.....	21
II.3.1.	Définition, préparation et caractéristiques de bleu de méthylène	21
II.3.2.	Domaines d'utilisation de bleu de méthylène	23
II.3.3.	Toxicité du bleu de méthylène	23
III.	Elimination de bleu de méthylène par les adsorbants naturels.....	23

Chapitre III : Matériel et méthodes

I.	Introduction.....	26
II.	Origine et préparation de matériau adsorbant.....	26
II.1.	Le séchage à 50 °C	27
II.2.	Le broyage	27
II.3.	Le lavage et le séchage à 105°C	28
II.4.	Le tamisage	28
III.	Préparation de l'adsorbat 'bleu de méthylène BM'	29
III.1.	Préparation de la solution mère de BM.....	29

III.2.	Préparation de la courbe d'étalonnage de BM.....	29
IV.	L'étude d'adsorption du BM par l'EPT	30
IV.1.	Effet de la vitesse d'agitation.....	31
IV.2.	Effet de la masse d'EPT.....	31
IV.3.	Effet du pH initial de la solution du BM.....	31
IV.4.	Effet de la concentration initiale de BM et le temps de contact	32
IV.5.	Effet de la température du milieu.....	32
V.	Etude cinétique de l'adsorption de BM par l'EPT	34
V.1.	Modèle cinétique pseudo-premier ordre(modèle de Lagergren)	34
V.2.	Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre.....	34
VI.	Etude des isothermes d'adsorption de BM par l'EPT	35
VI.1.	Isotherme de Freundlich	35
VI.2.	Isotherme de Langmuir.....	35
VII.	Etude de la désorption de BM	36
VIII.	Etude comparative entre l'élimination de BM par le charbon actif commercial et l'adsorbant étudié (EPT)	36
IX.	Calcul d'erreur.....	36

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV.	Essais d'adsorption du BM	38
IV.1.	Effet de la vitesse d'agitation	38
IV.2.	Effet de la masse d'EPT	39
VI.3.	Effet du pH initial de la solution du BM.....	40
IV.4.	Effet de la concentration initiale de la solution du BM	40
IV.5.	Effet de la température du milieu.....	41
IV.6.	Etude comparative entre le charbon actif et l'adsorbant étudié (EPT)	42
IV.7.	Etude de la désorption de BM.....	43

VI.8.	Etude de la cinétique d'adsorption.....	44
VI.8.1.	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	44
VI.8.2.	Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.....	45
IV.9.	Etude des isothermes d'adsorption.....	47
IV.9.1.	Isotherme de Langmuir I.....	47
IV.9.2.	Isotherme de Freundlich.....	48
	Conclusion générale	50

Références bibliographiques

Annexes

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I : L'adsorption

<u>Figure I-1</u> : Déplacement du soluté lors de son adsorption.....	4
<u>Figure I-2</u> : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....	9

Chapitre II : Généralités sur les colorants

<u>Figure II-1</u> : Le mécanisme de préparation de bleu de méthylène.....	22
--	----

Chapitre III : Matériel et méthodes

<u>Figure III-1</u> : Les épluchures de pomme de terre à l'état brut.....	26
<u>Figure III-2</u> : Les épluchures de pomme de terre après séchage.....	27
<u>Figure III-3</u> : Les épluchures de pomme de terre après broyage.....	27
<u>Figure III-4</u> : Séchage des épluchures de pomme de terre à 105°C.....	28
<u>Figure III-5</u> : L'adsorbant EPT destiné aux essais d'adsorption.....	29
<u>Figure III-6</u> : Spectrophotomètre UV visible.....	30
<u>Figure III-7</u> : La courbe d'étalonnage de BM.....	30
<u>Figure III-8</u> : Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de l'effet de la température....	33

Chapitre IV : Résultats et interprétations

<u>Figure IV-1</u> : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de BM par EPT	38
<u>Figure IV-2</u> : Effet de la masse d'EPT sur (a) le taux d'élimination et (b) la capacité d'adsorption de BM.....	39
<u>Figure III-3</u> : Effet du pH initial de la solution du BM sur (a) le taux d'élimination et (b) la capacité d'adsorption de BM.....	40
<u>Figure IV-4</u> : Effet de la concentration initiale sur (a) le taux d'élimination et (b) la capacité d'adsorption de BM.....	41

<u>Figure IV-5</u> : Effet de la température du milieu sur (a) le taux d'élimination et (b) la capacité d'adsorption de BM.....	42
<u>Figure IV-6</u> : comparaison entre l'évolution du taux d'élimination de BM (a) et la capacité d'adsorption (b) pour l'adsorbant EPT et le charbon actif commercial	43
<u>Figure IV-7</u> : la désorption de BM adsorbé par les EPT pour différentes concentrations.....	44
<u>Figure IV-8</u> : Cinétique du pseudo-premier ordre relatif à l'adsorption du BM par l'adsorbant EPT.....	45
<u>Figure IV-9</u> : Cinétique du pseudo-deuxième ordre relatif à l'adsorption du BM par l'adsorbant EPT.....	45
<u>Figure IV-10</u> : Isotherme d'adsorption de BM par les EPT à 32°C.....	47
<u>Figure IV-11</u> : L'application d'isotherme d'adsorption de Langmuir I à 32°C.....	48
<u>Figure IV-12</u> : L'application de l'isotherme de Freundlich à 32°C.....	48

Annexes

Figure 1 : La longueur d'onde maximale de la solution de BM étudié.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I : L'adsorption

<u>Tableau I-1</u> : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	5
<u>Tableau I-2</u> : Principaux modèles d'isotherme.....	13
<u>Tableau I-3</u> : Principaux modèles cinétiques.....	15

Chapitre II : Généralités sur les colorants

<u>Tableau II-1</u> : Classification chimique des colorants.....	17
<u>Tableau II-2</u> : Caractéristiques du bleu de méthylène.....	22

Chapitre IV : Résultats et interprétations

<u>Tableau IV-1</u> : les paramètres de la cinétique de pseudo –premier et pseudo- deuxième ordre	46
<u>Tableau IV-2</u> : Les paramètres des isothermes d'adsorption du BM sur les EPT.....	49

Annexes

<u>Tableau 1</u> : Les concentrations des solutions filles	
<u>Tableau 2</u> : L'absorbance de chaque solution fille	

Liste des abréviations

Liste des abréviations

BM : Bleu de méthylène

EPT: Epluchures de pomme de terre

RMSE : Erreur résiduelle de racines carrées

X^2 : Erreur de chi-carré

Introduction générale

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

La contamination des ressources en eau est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants.

Le rejet brutal et massif des effluents pollués par les colorants, dans le milieu naturel, a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes, mais aussi pour l'homme lui-même, le producteur de ces déchets, et instigateur de ce grand déséquilibre.

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne, pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Pour leurs majorité, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des effluents contaminés par les colorants. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. En effet la performance et l'efficacité de cette technique dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés d'adsorption faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles.

Introduction générale

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de valoriser un matériau agro-alimentaire non couteux et existant localement en quantité importantes souvent non valorisées qui est les épluchures de pomme de terre (EPT). Ce résidu a été utilisé, sans aucune activation, comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant cationique 'bleu de méthylène (BM)' choisi comme polluant modèle, à partir de solutions aqueuses. L'approche utilisée est l'étude cinétique et des isothermes en mode batch. L'influence de plusieurs paramètres tels que : la vitesse de l'agitation, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact et de la concentration initiale en colorant, et la température sur l'adsorption a été étudiée. Les résultats de l'étude cinétique à différentes concentrations initiales en colorants ont été modélisés par le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-deuxième ordre. Deux modèles simples et disponibles dans la littérature : modèles de Langmuir et de Freundlich, ont été utilisés pour analyser les données expérimentales d'équilibre de l'adsorption ainsi obtenues.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé. Pour cela, notre plan de travail se divise en deux grandes parties : une partie théorique et une partie pratique.

- **Partie théorique** : qui est composée de deux chapitres :
 - Le chapitre I : présente des généralités sur le phénomène d'adsorption.
 - Le chapitre II : c'est une synthèse bibliographique où nous détaillerons en générale la pollution de l'environnement par les colorants, dont en particulier, le bleu de méthylène, et en présenterons quelques travaux récents effectués sur l'adsorption de ce colorant sur des nouveaux biomatériaux sans/avec traitement.

- **Partie pratique** : qui est divisée en deux chapitres :
 - Chapitre III : décrit le protocole expérimental suivi, les paramètres influençant l'adsorption à optimiser, ainsi le matériel utilisé.
 - Chapitre IV : dans lequel nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant utilisé.

- A la fin, Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I
L'adsorption

I. Généralités

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les colorants textiles. L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants [1].

Plusieurs définitions ont été données pour décrire le phénomène:

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un liquide.
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : liquide/solide ou gaz/solide, on parlera donc du couple adsorbât/adsorbant.
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet l'élimination d'une substance en phase gazeuse ou liquide, par une autre phase [2].

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre les ions molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat [3].

II. Mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât (molécule qui s'adsorbe) vers une phase solide (l'adsorbant) avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant peut être décomposé en quatre étapes selon la figure I-1.

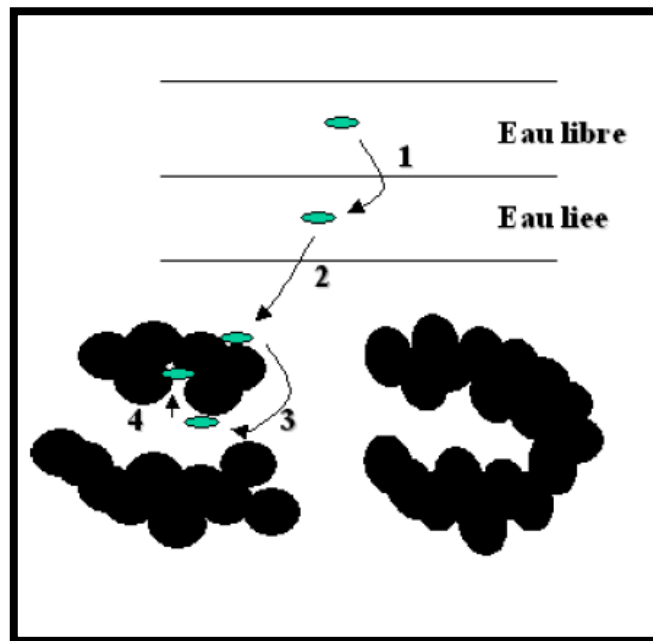


Figure I-1 : Déplacement du soluté lors de son adsorption [4]

Tel que les étapes de déplacement sont :

- Etape 1 : transfert de la particule (très rapide).
- Etape 2: déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact de l'adsorbant (rapide).
- Etape 3 : diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (lente).
- Etape 4 : adsorption dans un micropore (très rapide) [4].

III. Types d'adsorption

Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

III.1. Adsorption physique (ou physisorption)

Dans l'adsorption physique, les forces intermoléculaires faibles, dites forces de Van der Waals interviennent dans l'attraction et la fixation des espèces dissoutes par le substrat solide. C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide. Ce type d'adsorption est favorisé par une diminution de la température car elle se caractérise par une réversibilité rapide [5].

III.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique résulte, par contre, de l'établissement de liaisons chimiques souvent de nature covalente ou ionique comme dans le cas de l'échange d'ions (couple de charges opposées). Dans ce type d'adsorption, le phénomène de fixation peut être irréversible et conduit à la modification chimique de l'espèce adsorbée [5].

Le tableau I-1 représente une comparaison entre les deux types d'adsorption qui peuvent intervenir dans les mécanismes d'adsorption.

Tableau I-1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [5]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

IV. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs paramètres influents sur l'adsorption, les plus importants sont :

IV.1. La température du milieu

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ceci nécessite de fixer la température du processus dès le départ [2].

IV.2. Le pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur deux charbons actifs synthétisés à partir de deux espèces d'acacia (*Acacia auriculiformis* et *Acacia mangium*) est effectuée pendant 45 min, à des valeurs de pH comprises entre 2 et 11, et sur des solutions contaminées à 2 mg/L du bleu de méthylène. L'examen de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du bleu de méthylène indique que le charbon activé *auriculiformis* adsorbe mieux en milieu basique que le charbon activé *mangium* [6].

IV.3. La masse d'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption, car elle joue un rôle très important sur le mécanisme d'adsorption et sur le coût de l'adsorbant. Une étude faite sur l'adsorption de bleu de méthylène sur des tiges de dattes a montré que pour une masse de tiges égale à 0,5 g l'adsorption est meilleure [7].

IV.4. La concentration initiale d'adsorbât

La concentration initiale de polluant est un paramètre qui influe sur la capacité d'adsorption. Selon l'étude qui a été faite sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres volantes et les mâchefers, les résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Au-delà d'une concentration de 100 mg/L, un palier dû à la saturation des sites actifs de l'adsorbant en présence d'une teneur élevée en colorant a été observé [8].

IV.5. Le temps d'équilibre

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées. Une étude faite sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les cendres du bois a montré que le temps d'équilibre varie en fonction de la concentration initiale du colorant. Le temps d'équilibre s'établit au bout de 10, 30 et 40 min respectivement pour des concentrations initiales de 20, 40 et 60 mg/L [9].

IV.6. Facteurs caractérisant l'adsorbât

Toutes les substances ne sont pas adsorbables de la même manière. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de:

- l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- sa structure et taille des molécules (un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbât),
- sa solubilité (moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée) [10].

IV.7. Facteurs caractérisant l'adsorbant [10]

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- **La surface spécifique** : plus la surface est grande, plus on aura une meilleure adsorption.
- **La structure de l'adsorbant** : l'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.
- **La polarité** : les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

V. Choix de l'adsorbant [4]

La condition nécessaire pour obtenir une séparation entre le solvant et les solutés est de disposer d'un adsorbant vis-à-vis duquel l'adsorbabilité du solvant est inférieure à celle du soluté. Le choix de l'adsorbant peut être difficile et parfois impossible. Pour cette raison l'adsorbant doit avoir certaines propriétés telles que :

- Présenter une surface spécifique assez importante,
- Avoir une grande capacité d'adsorption,
- Être disponible et bon marché,
- Avoir une possibilité de régénération.

VI. Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I-2 présente cette classification [11].

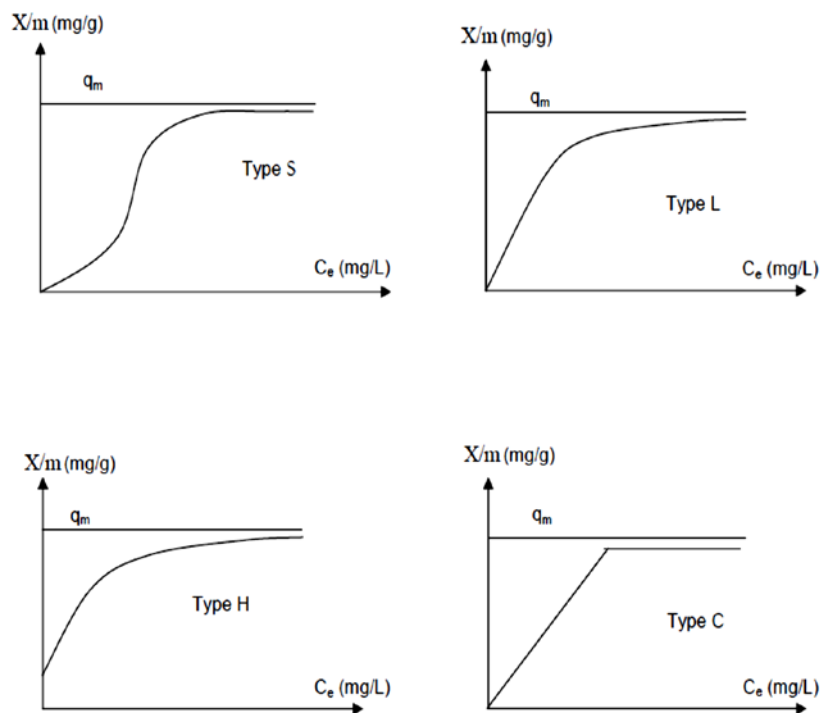


Figure I-2 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [11]

➤ Classe L

L'isotherme de classe L présente, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [11].

➤ Classe S

L'isotherme de cette classe présente, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [11].

➤ Classe H

La partie initiale de cette isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [11].

➤ Classe C

L'isotherme de cette classe se caractérise par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que l'isotherme de cette classe est obtenue quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [11].

VI.1. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le

partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante. Parmi les modèles les plus réponsus, on distingue :

VI.1.1. Isotherme de Freundlich [12]

Le modèle simple et empirique de Freundlich, est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées suivant l'équation I.1.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I.1})$$

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.2})$$

Tel que : - K_F : la constante de Freundlich ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$),

- C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L),

- q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

La constante $1/n$ adimensionnelle donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. La relation entre K_F et la capacité maximale d'adsorption q_m est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (\text{I.3})$$

Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$). Il faut noter que si $1/n$ tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [12].

VI.1.2. Isotherme de Langmuir [12]

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir. Les hypothèses sont :

- le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m),

- tous les sites actifs sont identiques,
- les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption-monocouche),
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K_0 définie ci-dessous (I.4).

$$K_0 = (a_{\text{complexe}})_{\text{éq}} / (a_{\text{sites libres}})_{\text{éq}} \cdot (a_{\text{soluté}})_{\text{éq}} \quad (\text{I.4})$$

En remplaçant les activités par des concentrations et K_0 par K_L , l'équation (I.4) devient :

$$K_L = \frac{q_e}{c_e(q_m - q_e)} \quad (\text{I.5})$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot c_e}{(1 + K_L \cdot c_e)} \quad (\text{I.6})$$

Tel que : - K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg),

- θ : Taux de recouvrement,

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

Des développements de l'équation (I.6) 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 :

$$\text{« Langmuir I »} \quad \frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot c_e \cdot q_m} \right) \quad (\text{I.7})$$

$$\text{« Langmuir II »} \quad \frac{c_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) + \left(\frac{c_e}{q_m} \right) \quad (\text{I.8})$$

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot c_0} \quad (\text{I.9})$$

- Si $R_L > 1$: les conditions de l'adsorption sont défavorable.
- Si $R_L < 1$: les conditions de l'adsorption sont favorables.
- Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

Le Tableau I-2 représente les expressions linéaire et non linéaire pour chaque isotherme.

Tableau I-2: Principaux modèles d'isothermes

<i>Isotherme</i>	<i>Expression non Linéaire</i>	<i>Expression Linéaire</i>	<i>Tracé</i>
<i>Freundlich</i>	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$
<i>Langmuir I</i>	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)}$	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m}\right)$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
<i>Langmuir II</i>		$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e

VII. Cinétique d'adsorption

Dans la littérature différents modèles cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption. Deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, sont les plus étudiés à fin de modéliser la cinétique l'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre.

VII.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I.10)$$

Avec :- K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}) ;

- q_t : la capacité d'adsorption à l'instant « t » (mg/g).

- q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{I.11})$$

VII.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est obéit à la relation suivante [13] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.12})$$

Avec : - K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

En intégrant l'équation pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, on trouve :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.13})$$

VII.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Webber et Morris ont montrés expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale [12].

L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par [12]:

$$q_t = K_{int} t^{0,5} + X_i \quad (\text{I.14})$$

Tel que : - K_{int} : la constante de la diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g min}^{1/2}$).

- X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

Les expressions mathématiques pour chaque modèle de la cinétique sont représentées dans le tableau I-3.

Tableau I-3: Principaux modèles cinétiques

Modèle	Expression mathématique	Tracé
Pseudo-premier ordre	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2,303} t$	$\ln(q_e - q_t) \text{ vs } t$
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} \text{ vs } t$
Diffusion intra-particulaire	$q_t = K_{int} t^{0,5} + X_i$	$q_t \text{ vs } t^{0,5}$

Chapitre II

Généralités sur les colorants

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter des données bibliographiques sur différents types de colorants. Nous exposons également les travaux récents effectués sur les l'adsorption du colorant étudié : le bleu de méthylène « BM » sur des biomatériaux (adsorbant naturel).

II. Généralités sur les colorants

II.1. Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes [15].

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers [16].

Il est connu que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée. Ce qui se traduit par des transitions des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées contiennent des composés qui contribuent hautement à leur intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques, ceux qui confèrent aux colorants, une structure assez complexe. Ces chromophores possèdent souvent des auxochromes tels que : OH, NH₂ et les halogènes. Ils contribuent ainsi à l'augmentation de l'intensité de l'absorption donc de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat [17].

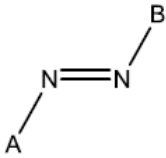
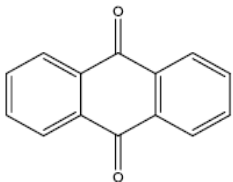
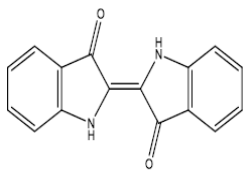
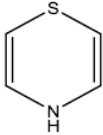
II.2. Classification des colorants

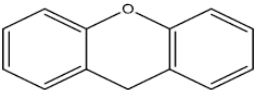
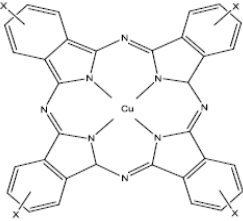
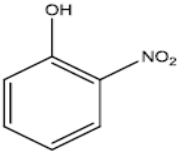
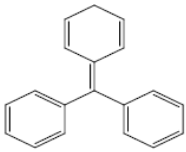
Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [18].

II.2.1. Classification chimique

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore présent. Le tableau II-1 représente la classification chimique des colorants.

Tableau II-1 : Classification chimique des colorants [18]

Colorants	Utilisations	Structure
Azoïques: Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (N=N) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique)	Teinture des fibres cellulosiques	
Anthraquinoniques: Ce sont les dérivés de 9,10 anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH ₂ , NR ₂	Teinture de textile	
Indigoïdes: l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve	
Thiazines: Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote	- Textile - Médecine - Pharmacie - Peinture	

<p>Xanthènes: Composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence</p>	<p>-Teinture de textile - Fabrication de fongicide</p>	
<p>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.)</p>	<p>- Colorants - Pigments</p>	
<p>Nitrés et nitrosés: Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés)</p>	<p>Coloration de papier</p>	
<p>Triphénylméthanes: Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique</p>	<p>- Colorants textile - Indicateur de pH</p>	

II.2.2. Classification selon le domaine d'application

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome.

a. Les colorants à mordant

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaires d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr) [18].

b. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau [18].

c. Les colorants basiques ou cationiques

Qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides [17].

d. Les colorants métallifères

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :

- à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158.
- ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60.

Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides [18].

e. Les colorants directs

Qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé [17].

f. Les colorants au soufre

Ces colorants, insolubles dans l'eau, sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre [18].

g. Les colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie [18].

h. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu [18].

i. Les colorants azoïques insolubles

Ils sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes [18].

j. Les colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques

ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs) [18].

k. Les pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture. Ils sont d'origines très diverses: des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc) ou des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert) [18].

II.3. Généralités sur le bleu de méthylène

II.3.1. Définition, préparation et caractéristiques de bleu de méthylène

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude d'un colorant cationique, qui est : le bleu de méthylène (BM). C'est un dérivé de phénothiazine.

- Les colorants thiazines : sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique [19]. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [20]. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines, en plus du textile, comme antihistaminiques, tranquillisants [21], des insecticides, des photosensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens [22]. Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876 [23].

Le bleu de méthylène existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés (monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté) et le plus courant utilisé est le trihydraté [19].

Ce colorant est couramment utilisé en adsorption comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [17]. La préparation du bleu de méthylène est faite suivant le chemin réactionnel ci-dessous :

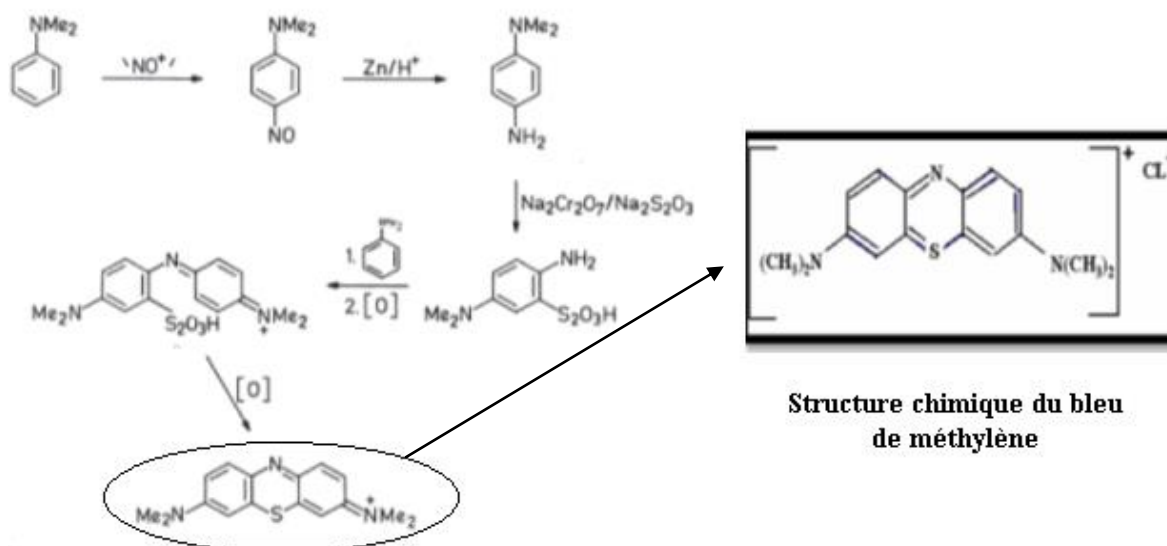


Figure II-1 : Le mécanisme de préparation de bleu de méthylène [19]

Le bleu de méthylène est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau II-2.

Tableau II-2: Caractéristiques du bleu de méthylène [24]

Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L ⁻¹)	Température de fusion (°C)
C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S, x H ₂ O	319,85	50	190

II.3.2. Domaines d'utilisation de bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé [25]:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- 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 photo-sensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes ;
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique.

II.3.3. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [26], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [27] et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera:

- irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux (exposition externe) ;
- respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque (en cas d'inhalation);
- en cas d'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [25].

III. Élimination de bleu de méthylène par les adsorbants naturels

Depuis bien longtemps, le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination de gaz polluants,

de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ce matériau fabriqué à l'échelle industrielle possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération qui est coûteuse.

Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de matériaux nouveaux moins coûteux, issus pour la majorité d'entre eux de la nature, ou des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation. Ces matériaux ont été testés avec succès dans le domaine de traitement des eaux, pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques tels que les colorants et les métaux.

Dans ce paragraphe, nous allons citer quelques travaux récents effectués sur l'adsorption de bleu de méthylène par des biomatériaux :

- BOUMCHITA et al., (2016) [28], ont travaillé avec les épluchures de pomme de terre. Il a été constaté que le processus d'adsorption pourrait être décrit par l'isotherme de Langmuir ($R^2=0,995$) et la quantité maximale d'adsorption est 32,70 mg/g.
- KHALFAOUI A, (2012) [29] a travaillé avec les écorces d'orange et de banane qui est un déchet très abondant en Algérie. Les résultats obtenus de l'étude de la rétention du bleu de méthylène sur l'écorce ont montré que la rétention des épluchures de banane et d'orange est rapide où en a aboutis un taux d'élimination de la matière polluante compris entre 90-98 % dans les premiers 20 min.
- Dans le travail de BALITI J et al., (2014) [30], l'utilisation de l'argile naturelle pour l'élimination du bleu de méthylène des eaux synthétiques a donné des résultats très satisfaisants, cette décoloration est de l'ordre 70%. Les résultats montrent que l'adsorption de cet effluent est influencée par plusieurs facteurs. Etant donné que l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la décoloration des eaux contaminées par ce polluant, ce qui est le cas pour le pH et la température. La modélisation du processus d'adsorption a montré qu'elle suit dans tous les cas étudiés le modèle du pseudo-second ordre, au temps que l'isotherme suit le modèle de Langmuir.
- AARFANE A et al., (2014) [8] ont travaillé avec les cendres volantes et les mâchefers. Les expériences ont mis en évidence que les cendres volantes sont plus efficaces que les mâchefers, et que le colorant anionique Red 195 est

mieux adsorbé que le colorant cationique bleu de méthylène. Le pourcentage de décoloration est peu influencé par la variation du pH, il peut atteindre 81% pour le Red195 et 47% pour le BM. Le modèle cinétique du second ordre s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés. Les isothermes d'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale des colorants Red 195 et Bleu de méthylène est respectivement de 24,15 mg/g et 6,02 mg/g pour les cendres volantes. Pour les mâchefers cette capacité d'adsorption est d'environ 10 mg/g pour le Red 195 et 6,84 mg/g pour le BM.

- XIULI et al., (2011) [31] ont investi le déchet de feuille de lotus sous certaines conditions : temps de contact de 180 min, une masse d'adsorbant de 1 g et à pH acide. Les résultats trouvés ont montré que la capacité d'adsorption du BM était de 221,7 mg/g.
- HAO et al., (2011) [32] ont utilisé dans leur étude le déchet des exuvies (verre de soie), qui est un déchet agricole très répandu en Chine. Plusieurs paramètres ont été étudiés, et d'après les expériences un maximum d'adsorption a été observé à $\text{pH} > 7$.
- Dans le travail de NASUHA et al., (2010) [33], les rejets de thé ont été étudiés dans des conditions opératoires bien définies : concentration initiale de BM (50-500 mg/L), pH de solution (3-12) et la température (30-50°C). Les résultats ont montré une meilleure adsorption (37 mg/g) à pH acide (3-4).

Chapitre III
Matériel et méthodes

I. Introduction

Dans le but de la valorisation un déchet agro-alimentaire, les épluchures de pomme de terre (EPT) qui un support naturel, abondant et moins coûteux, ont été testées comme adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse. Ce déchet a été utilisé à son état brut sans aucun traitement chimique.

Dans ce chapitre nous allons présenter l'origine d'adsorbant utilisé, le protocole de sa préparation, l'étude d'adsorption (optimisation, cinétique et isotherme) de colorant choisi, l'étude de la désorption de ce colorant et nous terminerons par une petite étude comparative des résultats trouvés et ceux d'adsorption de BM par un charbon actif commercial.

II. Origine et préparation de matériau adsorbant

Le déchet ou matériau utilisé dans cette étude est collecté à partir d'un magasin de fast-food, situé à la wilaya de BOUIRA. La figure ci-dessous (figure III-1) représente les EPT dans leur état brut. Des quantités de ce matériau ont été préparées en vue de la réalisation des essais d'adsorption dans le cadre de ce travail. La préparation de l'adsorbant à base des EPT comporte 5 étapes physiques qui sont: le séchage à 50 °C, le broyage, le lavage avec de l'eau distillée, le séchage à 105°C et finalement le tamisage.



Figure III-1 : Les épluchures de pomme de terre à l'état brut

II.1. Le séchage à 50 °C

Le séchage de matériau brut a été réalisé dans une étuve ventilée à 50 °C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques de l'adsorbant et faciliter le broyage. La figure III-2, montre les EPT après séchage.



Figure III-2: Les épluchures de pomme de terre après séchage

II.2. Le broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir un matériau homogène pour les besoins des essais d'adsorption, donnant des grains de petite taille. La figure III-3, représente les EPT après broyage.



Figure III-3 : Les épluchures de pomme de terre après broyage

II.3. Le lavage et le séchage à 105 °C

Le lavage a été effectué plusieurs fois par la mise en contact d'une masse de matériau broyé avec de l'eau de robinet pour l'élimination de la poussière et de la terre, puis un autre lavage avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale des impuretés et de la couleur afin d'obtenir des eaux de lavage claires. Le lavage a été fait sous une agitation avec une vitesse égale à 130 trs/min. Après lavage, le matériau a été de nouveau séché à une température de 105°C dans une étuve ventilé, jusqu'à l'élimination totale de l'humidité (voir figure III-4).



Figure III-4 : Séchage des épluchures de pomme de terre à 105 °C

II.4. Le tamisage

La taille de particules d'adsorbant sélectionnée pour les essais d'adsorption est entre 0,5 et 1 mm (figure III-5). Pour cela nous avons utilisé un tamiseur de type SIEVE SHAKER. L'étape finale consiste à conserver l'adsorbant préparé dans le dessiccateur jusqu'à son utilisation.



Figure III-5: L'adsorbant EPT destiné aux essais d'adsorption

III. Préparation de l'adsorbant 'bleu de méthylène BM'

III.1. Préparation de la solution mère de BM

La solution mère de BM a été préparée par dissolution de la poudre de BM de formule chimique $C_{16}H_{18}N_3ClS$ dans l'eau distillée sous agitation jusqu'à solubilisation totale de la poudre. Nous obtenons une solution d'une concentration initiale de 1 g/L. Les solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère.

III.2. Préparation de la courbe d'étalonnage de BM

Pour la préparation de la courbe d'étalonnage de BM, nous avons effectué des dilutions à partir de la solution mère du BM de concentration 1 g/L (C_1). Une série de fioles jaugées de 25 mL (V_2) ont été utilisées pour la préparation des solutions filles de concentration désirée (C_2). La loi de dilution est donnée comme suis (tableau 1, annexe 1) :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

A l'aide d'un spectrophotomètre de marque photo Lab 6100VIS (figure III-6), nous avons déterminé les absorbances des solutions étalons à une longueur d'onde λ_{max} égale à 664 nm déterminée par balayage de quelques solutions filles entre 700 et 400 nm (figure 1, annexe 1).

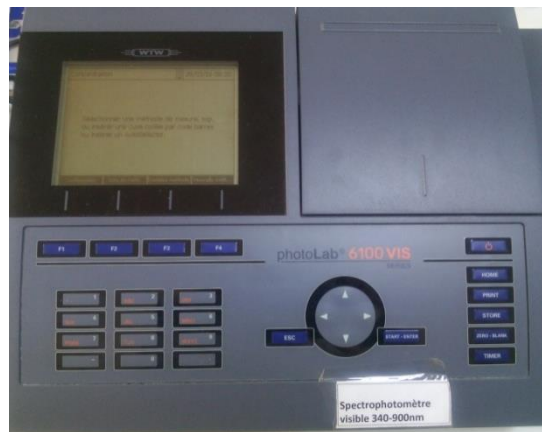


Figure III-6: Spectrophotomètre UV visible

Nous avons tracé par la suite, la droite d'absorbance A en fonction de la concentration des solutions filles de BM C_i (C_2). Cette courbe correspond à la courbe d'étalonnage de BM, qui sert à la détermination de la concentration de BM des échantillons prélevés au cours des essais d'adsorption par le matériau EPT.

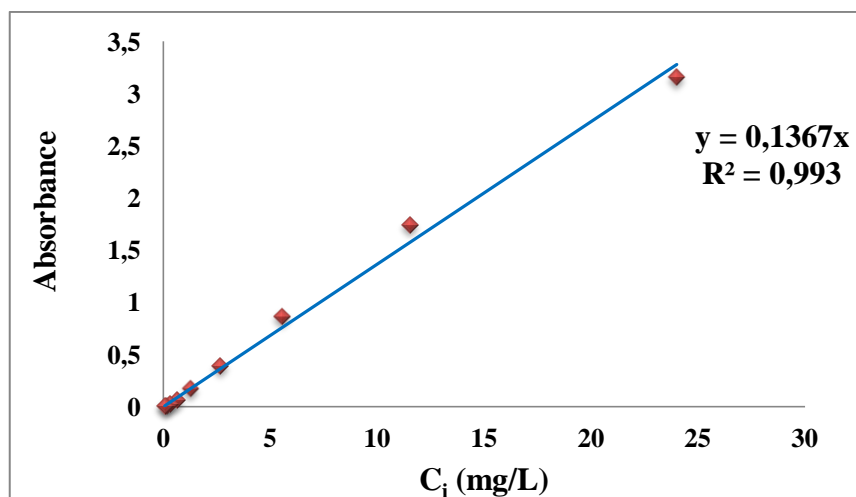


Figure III-7: La courbe d'étalonnage de BM

IV. L'étude d'adsorption du BM par l'EPT

L'étude de l'adsorption de BM par l'EPT consiste à l'optimisation des conditions opératoires en mettant en contact une solution de BM à concentration initiale C_0 (de 25 à

100 mg/L) avec une certaine quantité d'adsorbant EPT (de 0,1 à 1 g), sous une vitesse d'agitation variant de 50 à 200 trs/min, à un pH (de 3 à 9) et à une température fixe (23 à 40 °C). Le temps de contact peut varier de 0 jusqu'à quatre heures (240 min) et les réactions ont été faites dans un dispositif de Jar-test.

IV.1. Effet de la vitesse d'agitation

Pour l'étude de ce paramètre, les essais d'adsorption ont été réalisés à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) en mélangeant une masse de 0,3 g d'EPT avec 100 mL d'une solution de BM à une concentration initiale de 25 mg/L et à un pH initial de 7 et pendant 240 min. La vitesse d'agitation a été variée de 50 jusqu'à 200 trs/min. Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés. L'analyse de la concentration résiduelle du BM est effectuée par spectrophotomètre UV-visible.

IV.2. Effet de la masse d'EPT

L'influence de la masse d'adsorbant a été étudiée en agitant 100 mL de solution de BM à 25 mg/L (pH=7), avec différentes masses d'adsorbant (EPT) allant de 0,1 à 1 g, sous une agitation constante de 100 trs/min pendant 120 min et à température ambiante.

IV.3. Effet du pH initial de la solution du BM

Afin d'étudier l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du BM par l'EPT, nous avons mené une série d'expériences avec des pH variables : 3, 4, 5, 6, 8 et 9. L'ajustement de pH à ces valeurs a été effectué en utilisant une solution de HCl de 0,1 N pour les pH acides et une solution de NaOH de 0,1 N pour les pH basiques. Les autres paramètres ont été mis constants comme suit:

- Le volume de la solution de BM : 100 mL,
- La concentration initiale du BM : 25mg/L,
- La masse de l'adsorbant : 0,4 g,
- La vitesse d'agitation : 100 trs/min,
- Le temps d'agitation : 120 min,
- Température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$).

IV.4. Effet de la concentration initiale de BM et le temps de contact

Pour atteindre les valeurs maximales de capacité d'adsorption du BM et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en BM. En prenant en considération une gamme de concentrations initiales du BM à savoir : 25, 40, 70 et 100 mg/L. La cinétique d'adsorption pour chaque concentration initiale étudiée a été effectuée pour un temps variant de 0 jusqu'à 240 min sous les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution de BM : 100 mL,
- La masse de l'adsorbant : 0,4 g,
- La vitesse d'agitation : 100 trs/min,
- Le pH environ 7,
- Température ambiante ($20 \pm 2 \text{ C}^\circ$).

Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés pour la détermination de la concentration de BM.

IV.5. Effet de la température du milieu

Pour étudier l'effet de la température sur la fixation du BM sur l'EPT, les expériences ont été effectuées dans un bain thermostat de marque MEMMERT à différentes températures : 23, 32 et 40 °C, sous les conditions opératoires suivantes:

- La concentration initiale du BM : 25 mg/L,
- La masse d'adsorbant EPT : 0,4 g,
- Le pH : 7,
- La vitesse d'agitation : 100 trs/min (assuré par un agitateur mécanique de marque HEIDOLPH),
- Le temps de contact : varie de 0 jusqu'à 240 min.

La figure III-8 présente un petit schéma explicatif du dispositif expérimental.

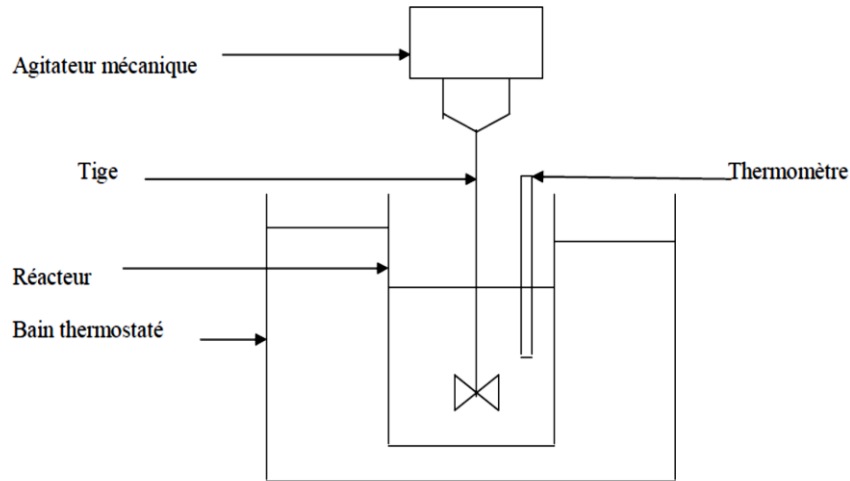


Figure III-8: Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de l'effet de la température

L'évolution de l'élimination de BM par l'EPT a été suivie en calculant le pourcentage d'élimination P (%) suivant l'équation (III-1)

$$P = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{III-1})$$

Avec : - C_0 : la concentration initiale de BM (mg/L),
- C_f : la concentration finale de BM (mg/L).

Les capacités d'adsorption à chaque instant t (q_t) et à l'équilibre (q_e) ont été calculées respectivement en utilisant les équations (III-2) et (III-3) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{III-2})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{III-3})$$

Avec : - q_t : la capacité d'adsorption de BM à l'instant t (mg/g),

- q_e : la capacité d'adsorption de BM à temps d'équilibre (mg/g),
- C_t : la concentration de BM à l'instant t (mg/L),
- C_f : la concentration de BM à temps d'équilibre (mg/L),
- V : le volume de la solution de BM (mL),
- m : la masse de l'adsorbant EPT (g).

V. Etude cinétique de l'adsorption de BM par l'EPT

Pour l'étude cinétique de l'adsorption de BM par l'EPT, nous avons met en contact 0,4 g d'adsorbant avec 100 mL de la solution de BM avec différentes concentrations initiales qui varient de 25 à 100 mg/L (pH = 7). Les réactions d'adsorptions ont été réalisées à une température de 20 ± 2 C° et le mélange a été fait sous une vitesse d'agitation égale à 100 trs/min. Pendant quatre heures (240 min), des prélèvements au cours du temps ont été effectués pour la détermination de la concentration résiduelle de BM.

Les résultats trouvés ont été utilisé pour la détermination de l'ordre de la réaction d'adsorption de BM par l'EPT.

V.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre peut être représenté par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = -\frac{K_1}{2.303}t + \ln q_e \quad (\text{III-4})$$

Nous traçons pour chaque concentration étudiée $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps, pour déterminer les constantes K_1 et la capacité q_e d'adsorption selon ce modèle.

V.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e}t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (\text{III-5})$$

De la même manière, nous traçons les droites $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps pour déterminer les constantes cinétiques K_2 et q_e selon ce modèle pour chaque concentration initiale.

VI. Etude des isothermes d'adsorption de BM par l'EPT

Pour étudier la relation existante, à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité adsorbée (q_e) et la concentration à l'équilibre de BM (C_e), plusieurs expériences ont été effectuées à différentes concentrations initiales de BM variant de 25 à 100 mg/L. Pour chaque expérience, nous avons mis dans un bain thermostat (Figure III-8) un bécher contenant 100 mL d'une solution de BM à un pH environ de 7 et une masse de 0,4 g d'EPT à une température constante (32 C°). L'agitation a été assurée par un agitateur mécanique pour maintenir sa vitesse à 100tr/min pendant 360min.

Les résultats trouvés ont été utilisés pour tracer l'isotherme q_e en fonction de C_e , et par la suite ont été appliqués pour les deux types d'isothermes de Freundlich et de Langmuir.

VI.1. Isotherme de Freundlich

Le modèle linéaire d'isotherme du Freundlich est représenté par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III-7})$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, nous déterminons les constantes K_F et $1/n$.

VI.2. Isotherme de Langmuir

Pour cela nous avons utilisé le modèle linéaire de Langmuir I donné par la formule suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \times \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{III-8})$$

Le tracé de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ nous permet de déterminer la constante de Langmuir K_L et la capacité d'adsorption maximale déterminée par ce modèle q_m .

VII. Etude de la désorption de BM

Une fois adsorbé sur les EPT, le BM peut être enlevé par une désorption. Nous avons récupéré les matériaux de l'EPT contenant le BM adsorbés (EPT_{+BM}) à la fin de chaque essai de l'étude des isothermes d'adsorption et nous avons séché les adsorbants EPT_{+BM} à 105 °C pendant 20 min. 0,4 g d'EPT_{+BM} pour chaque concentration initiale de BM a été mélangé avec 100mL d'eau distillée et le mélange a été soumis sous une agitation égale à 100 trs/min pendant 300 min. Comme pour l'étude de l'adsorption, des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés afin de déterminer la quantité de BM désorbée.

VIII. Etude comparative entre l'élimination de BM par le charbon actif commercial et l'adsorbant étudié (EPT)

Après avoir déterminé toutes les conditions optimales de l'adsorption de BM par notre adsorbant préparé (EPT) (pH=7, m=0,4 g, vitesse d'agitation=100 trs/min, C₀=25 mg/L), nous avons pris ces mêmes conditions pour faire une petite comparaison de l'étude de l'adsorption de BM avec le charbon actif commerciale en poudre (marque BIOCHEM CHEMOPHARMA). Pour cela, nous avons effectué une étude cinétique d'adsorption d'une solution de BM de 25 mg/L à un pH de 7 mélangée avec 0,4 g de charbon actif commerciale en poudre en respectant les autres conditions opératoires. Pendant les 240 min de l'expérience, des échantillons ont été prélevés puis centrifugés pour éliminer les particules du charbon actif avant la lecture de l'absorbance de chaque échantillon.

IX. Calcul d'erreur [34]

Pour bien comparer les résultats des modèles d'isothermes tracés, nous avons calculé deux types d'erreurs:

- ❖ L'erreur résiduelle de racines carrées (the residual root mean square error) *RMSE* donnée par la formule suivante :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{m-2} \sum_{i=1}^m (q_i - q_{ie})^2} \quad (\text{III-9})$$

❖ Et l'erreur de chi-carré χ^2 (chi-square) définie par :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(q_i - q_{ie})^2}{q_{ie}} \quad (\text{III-10})$$

Avec :- m : le nombre de point des expériences;

- q_i : la capacité d'adsorption expérimentale (mg/g) ;
- q_{ie} : la capacité d'adsorption calculée par le modèle (mg/g).

Chapitre IV

Résultats et interprétations

IV. Essais d'adsorption du BM

IV.1. Effet de la vitesse d'agitation

La figure IV-1 présente l'effet de la vitesse d'agitation sur le pourcentage d'élimination de BM par l'adsorbant EPT.

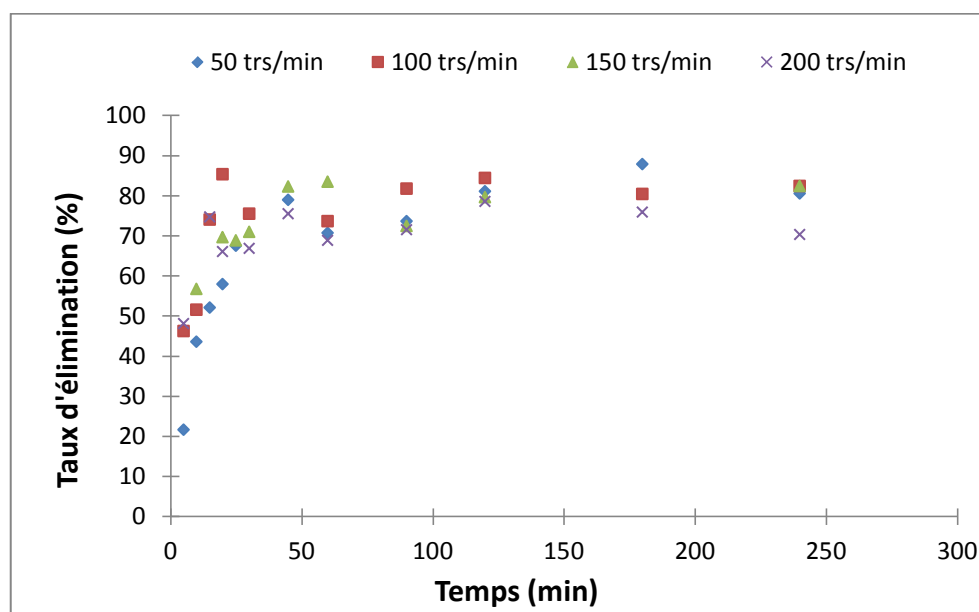


Figure IV-1: Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de BM par EPT
($C_0 = 25$ mg/L, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $m = 0,3$ g, $\text{pH} = 7$, Temps = 240 min).

D'après les résultats trouvés, nous pouvons remarquer, pour toutes les vitesses d'agitation, que le taux d'élimination augmente rapidement dans les premières 60 min puis il devient constant. Cette stabilisation peut être expliquée par la saturation des sites actifs d'adsorption. Nous remarquons aussi qu'à partir d'un certain temps (180 min), que le taux d'élimination diminue légèrement pour quelques vitesses (par exemple 100 trs/min), et cette diminution peut être expliquée par la désorption du BM dans le milieu.

A la fin de l'adsorption, les taux d'élimination de BM par l'EPT sont 80,57, 82,44, 82,44 et 70,27 % respectivement pour les vitesses d'agitation 50, 100, 150 et 200 trs/min.

IV.2. Effet de la masse d'EPT

La figure IV-2 (a) présente la variation du taux d'élimination de BM en fonction de la masse d'EPT. Et l'effet de la masse sur la capacité d'adsorption de ce colorant est représenté par la figure IV-2 (b).

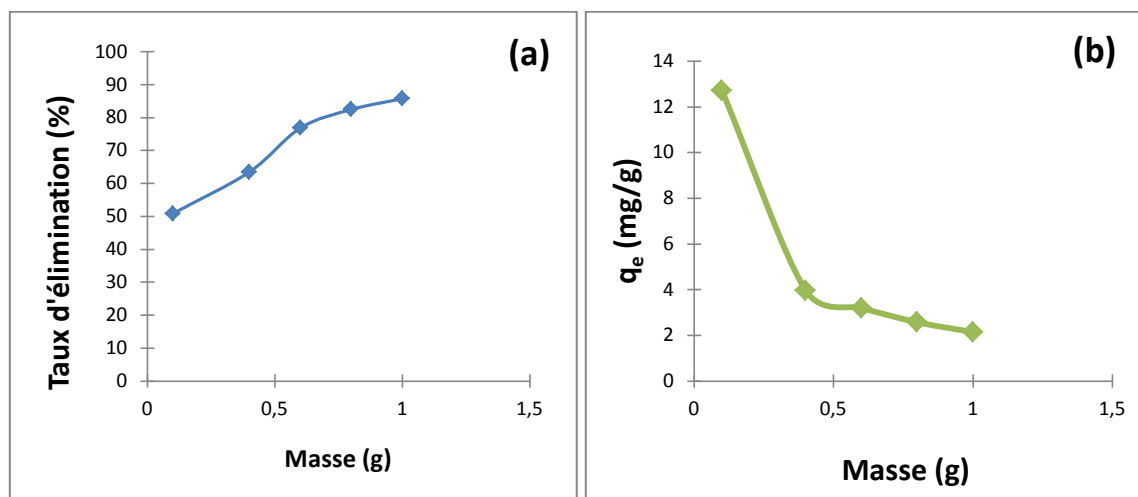


Figure IV-2: Effet de la masse d'EPT sur (a) le taux d'élimination et (b) la capacité d'adsorption de BM ($C_0= 25$ mg/L, $T= 20\pm 2^\circ\text{C}$, $V_a= 100$ trs/min, $\text{pH} = 7$, $d = 0,5-1$ mm, temps= 120min)

La figure IV-2 (a) montre que le pourcentage d'élimination du BM augmente rapidement, lorsqu'on passe d'une masse de 0,1 à 0,8 g. Cela est peut-être dû à l'augmentation de la surface spécifique et les sites d'adsorption attribués à l'augmentation de la masse d'adsorbant [28].

D'après la figure IV-2 (b), nous remarquons que la quantité adsorbée de BM à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la masse d'EPT. Nous observons une diminution très rapide de 12,71 à 3,96 mg/g, lorsque la masse d'EPT augmente de 0,1 à 0,4 g. A partir de cette masse et jusqu'à la masse 1 g, la capacité d'adsorption de BM diminue jusqu'à 2,14 mg/g.

Nous prenons la masse de 0,4 g comme masse optimale d'EPT pour le reste du travail.

VI.3. Effet du pH initial de la solution du BM

La figure IV-3 présente l'effet du pH initial de la solution sur le taux d'élimination de BM (figure (a)) et sur la capacité d'adsorption (figure (b)) de BM par EPT.

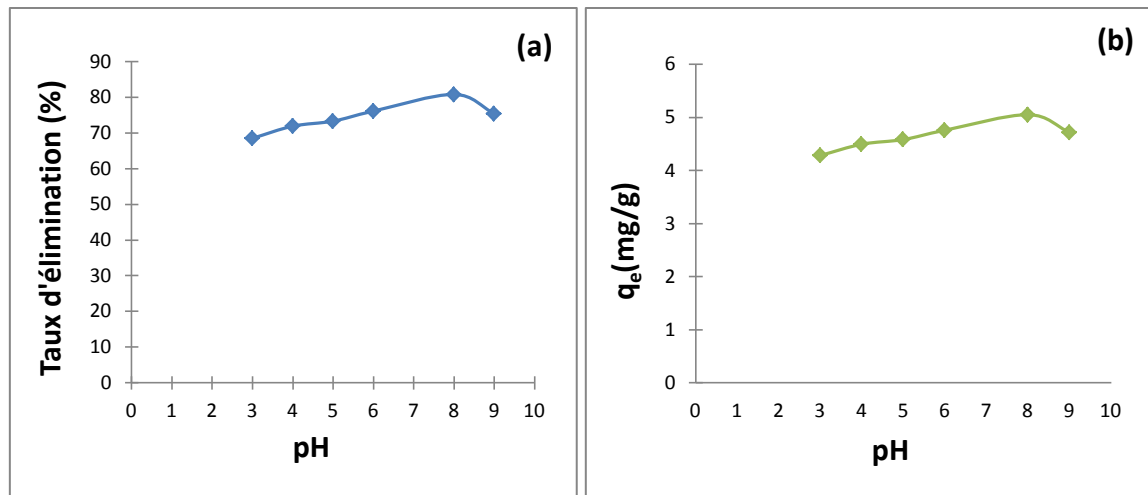


Figure IV-3: Effet du pH initial de la solution du BM sur (a) le taux d'élimination et (b) la capacité d'adsorption de BM

($C_0 = 25$ mg/L, $T = 20 \pm 2$ °C, $V_a = 100$ trs/min, $d = 0,5-1$ mm, temps=120 min)

D'après les figures IV-3 (a) et (b), nous remarquons que :

- Quand le $\text{pH} < 8$, les quantités de BM fixées par l'adsorbant EPT, augmentent régulièrement pour qu'elles deviennent optimales à un $\text{pH} 8$. Tel que le taux d'élimination du BM augmente de 68,51 jusqu'à 80,80 % et la capacité d'adsorption augmente de 4,28 jusqu'à 5,05 mg/g.
- Quand le $\text{pH} > 8$, les quantités de BM fixées par l'adsorbant, diminuent pour qu'elles deviennent minimales à un $\text{pH} 9$. A cette valeur, le taux d'élimination est devenu 75,42 % et la capacité d'adsorption 4,71 mg/g.

IV.4. Effet de la concentration initiale de la solution du BM

Les figures IV-4 (a) et (b) présentent respectivement l'évolution du taux d'élimination et la capacité d'adsorption de BM en fonction du temps.

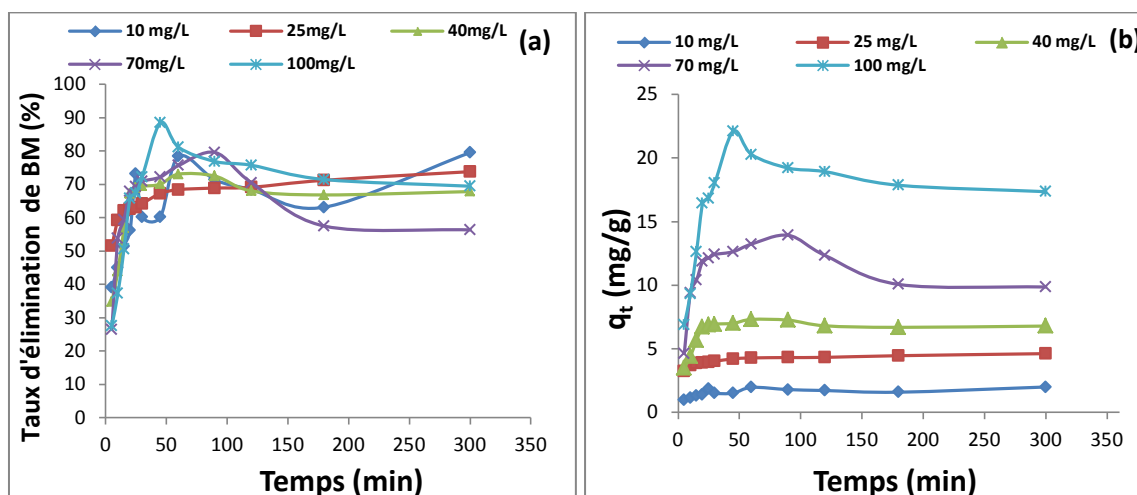


Figure IV-4: Effet de la concentration initiale sur (a) le taux d'élimination et (b) la capacité d'adsorption de BM

($T = 20 \pm 2$ °C, $V_a = 100$ trs/min, $m = 0,4$ g, $pH = 7$, $d = 0,5-1$ mm, temps = 300 min)

D'après la figure IV-4 (a), nous pouvons remarquer que le taux d'élimination de BM augmente avec l'augmentation de la teneur de la solution en BM. Il y a également une augmentation rapide au début pendant les premiers 60 min, puis un étalement avec une saturation après 120 min. Cela est remarqué pour toutes les concentrations étudiées.

D'après la figure IV-4 (b), nous observons que la quantité d'adsorbât fixé sur les EPT augmente avec l'augmentation de la teneur de la solution en BM. L'augmentation de la capacité d'adsorption est due à l'adsorption du BM à la surface des particules de l'adsorbant. Dans la seconde étape, l'occupation des sites profonds d'adsorption nécessite une diffusion de l'adsorbât au sein des micropores de l'adsorbant. Après cette phase on observe une stabilisation qui peut être due à la saturation des sites d'adsorbant [9].

IV.5. Effet de la température du milieu

L'influence de la température du milieu sur le taux d'élimination du BM, dans les conditions expérimentales sélectionnées, est représentée par la figure IV-5. Trois températures ont été étudiées : 23, 32 et 40 °C.

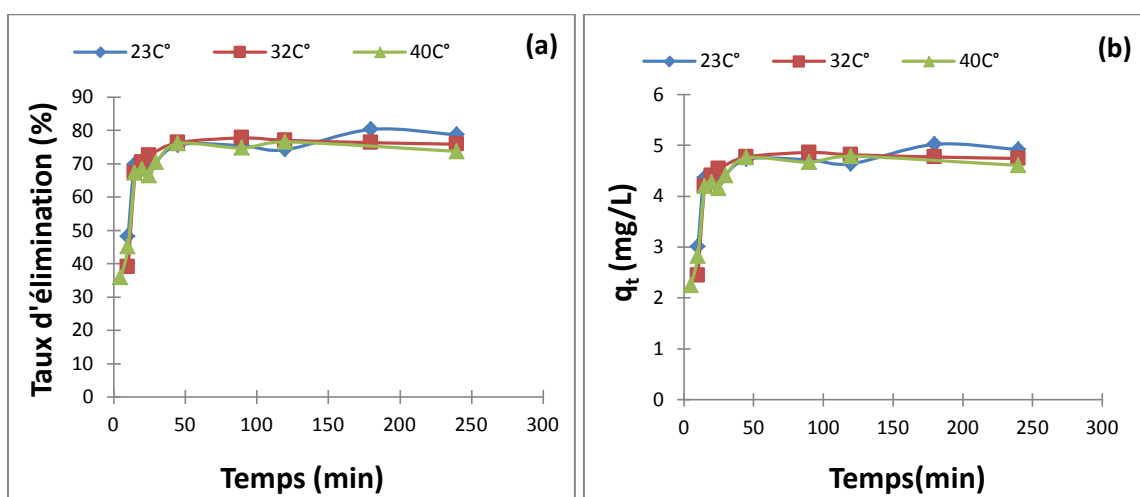


Figure IV-5 : Effet de la température du milieu sur (a) le taux d'élimination et (b) la capacité d'adsorption de BM

($C_0 = 25$ mg/L, $V_a = 100$ trs/min, pH = 7, $d = 0,5-1$ mm, $m = 0,4$ g, temps = 240 min)

D'après les figures IV-5 (a) et (b), nous pouvons constater que la température n'a aucune influence sur le taux d'élimination du BM ni sur la capacité d'adsorption de ce dernier. A chaque instant, ces deux variables ont des valeurs très proches pour les trois températures étudiées.

IV.6. Etude comparative entre le charbon actif et l'adsorbant étudié (EPT)

A titre comparatif, nous avons effectué une cinétique d'adsorption de BM par un charbon commercial en poudre, en manipulant dans les conditions optimales déterminées par la partie précédente de ce travail. Les figures IV-6 (a) et (b) montrent une comparaison entre l'évolution du taux d'élimination de BM et la capacité d'adsorption pour l'adsorbant EPT et le charbon actif commercial.

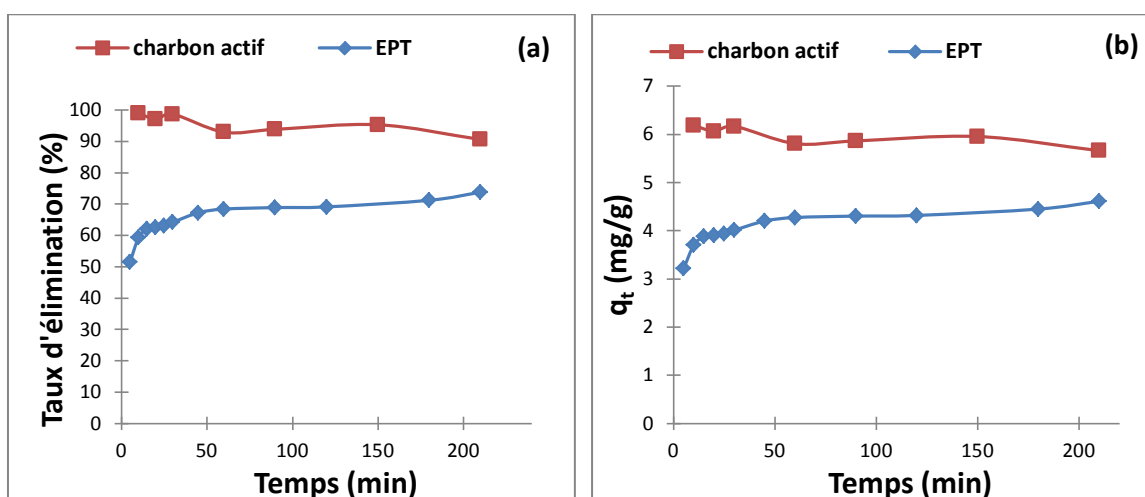


Figure IV-6: comparaison entre l'évolution du taux d'élimination de BM (a) et la capacité d'adsorption (b) pour l'adsorbant EPT et le charbon actif commercial ($C_0 = 25$ mg/L, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $V_a = 100$ trs/min, $\text{pH} = 7$, $m = 0,4$ g, temps = 240 min)

Les résultats expérimentaux (figure IV-6 (a)) montrent clairement qu'à partir des premiers 10 min le taux d'élimination de BM est de 98,97 % pour le charbon actif commercial et 51,54 % pour l'adsorbant EPT.

Et d'après la figure IV-6 (b), nous remarquons que la capacité d'adsorption de BM pour les EPT est environ de 3,70 mg/g et elle égale presque le double pour le charbon actif commercial 6,18 mg/g).

A la fin de la réaction d'adsorption, les résultats sont : un taux d'élimination de 73,78 % avec une capacité d'adsorption 4,61 mg/g pour l'adsorbant EPT et pour le charbon actif le pourcentage d'élimination est 90,58 % avec une capacité d'adsorption égal à 5,66 g/g.

Ces résultats nous montrent que l'efficacité de l'adsorbant EPT naturel sans activation, est non négligeable en la comparant avec le charbon actif qui est connu par son coût élevé.

IV.7. Etude de la désorption de BM

La figure IV-7 présente les résultats de l'étude de la désorption de BM adsorbé par les EPT pour différentes concentrations.

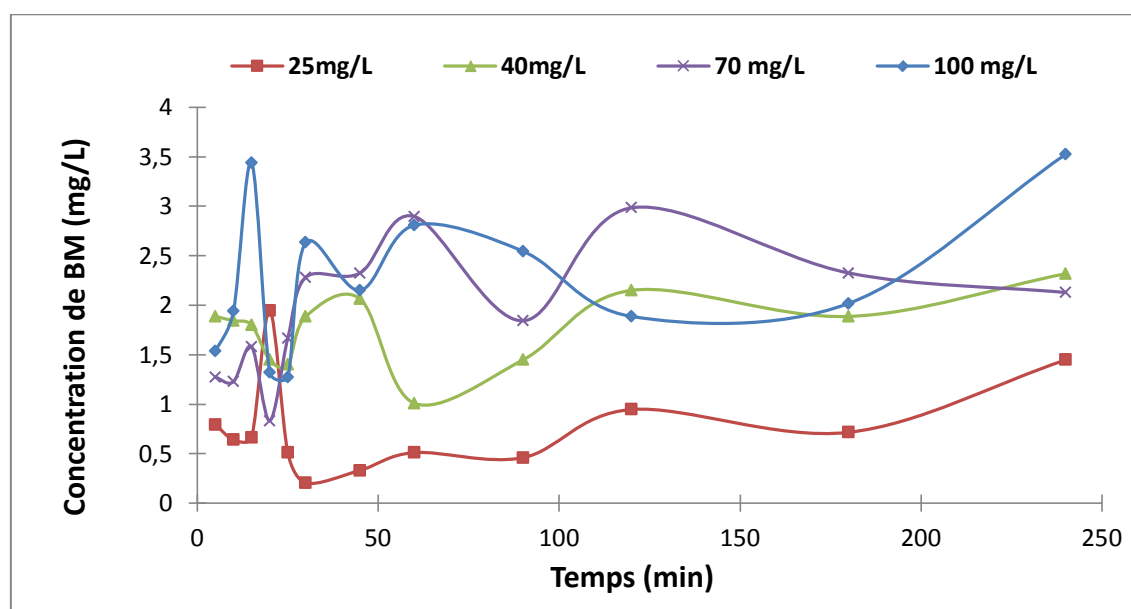


Figure IV-7 : La désorption de BM adsorbé par les EPT pour différentes concentrations ($T=20\pm 2$ °C, $V_a=100$ trs /min, $m=0,4$ g, temps= 240min)

D'après la figure IV-7, nous remarquons que la concentration de BM augmente et diminue le long du temps réactionnel. Nous pouvons expliquer ces fluctuations par la désorption et l'adsorption de BM.

VI.8. Etude de la cinétique d'adsorption

La détermination de l'ordre de la réaction d'adsorption de BM par l'adsorbant EPT a été faite en appliquant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.

VI.8.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

La figure IV-8 présente l'application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de BM par l'EPT à différentes concentrations initiales de BM.

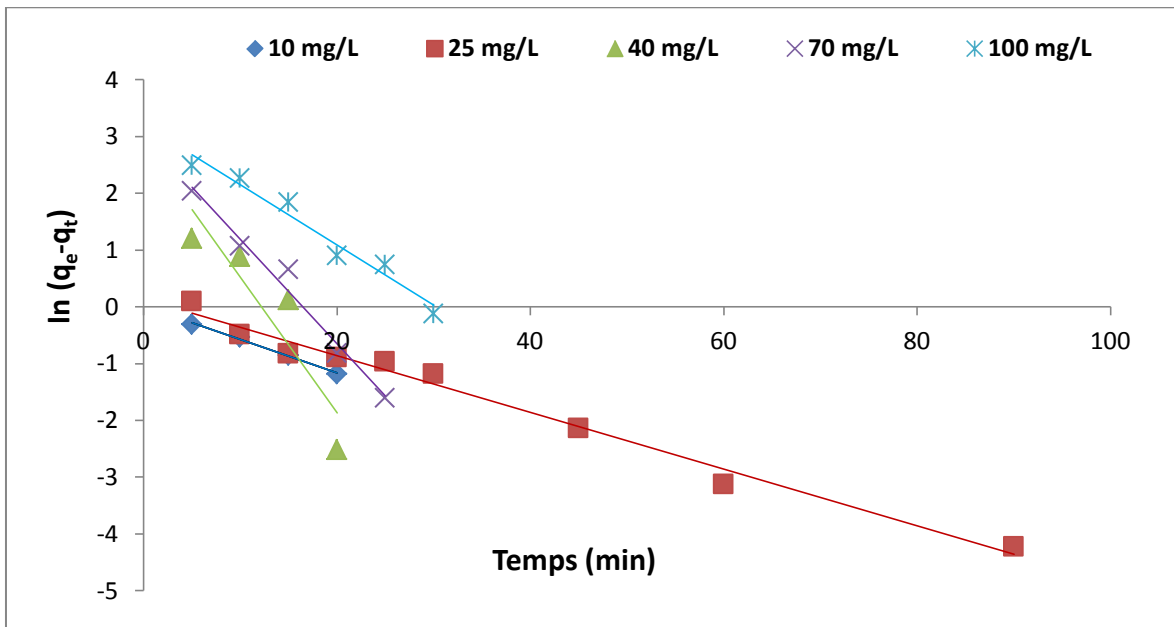


Figure IV-8 : Cinétique du pseudo-premier ordre relatif à l'adsorption du BM par l'adsorbant EPT

VI.8.2. Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

L'application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est représentée par la figure IV- 9 pour l'adsorption de BM par l'adsorbant EPT.

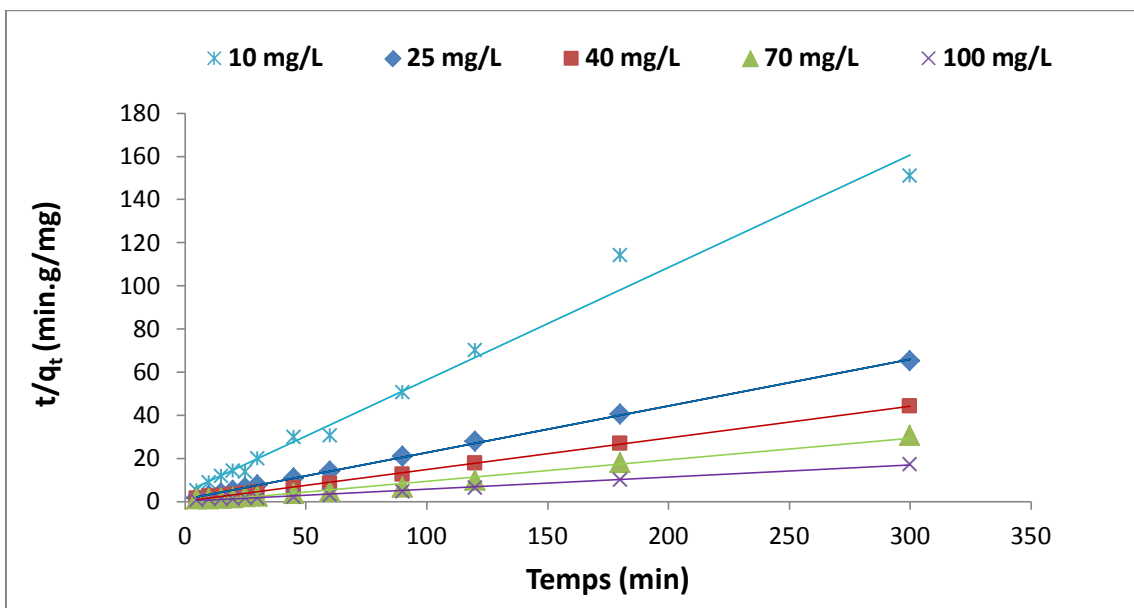


Figure IV-9: Cinétique du pseudo-deuxième ordre relatif à l'adsorption du BM par l'adsorbant EPT

Le tableau IV-1 regroupe les paramètres de réaction pseudo premiers et deuxièmes ordres, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine.

Tableau IV-1 : Les paramètres de la cinétique de pseudo –premier et pseudo-deuxième ordre

C (mg/L)	q _{e exp} (mg/g)	Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo-deuxième ordre		
		q _{e cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e cal} (mg/g)	K ₂ (g/mg.min)	R ²
10	1,709	1,009	0,133	0,993	1,919	0,064	0,982
25	4,318	1,149	0,115	0,983	4,629	0,050	0,999
40	6,801	18,174	0,548	0,830	6,849	0,201	0,998
70	12,329	20,552	0,421	0,977	10	-0,015	0,987
100	18,924	24,754	0,244	0,963	17,857	0,184	0,994

D'après la figure IV-8, nous observons une non linéarité de $\ln (q_e - q_t) = f (t)$ indiquant l'invalidité de l'équation Lagergren pour la cinétique d'adsorption du BM par les EPT. Donc le processus ne suit pas le modèle de pseudo premier ordre. Une meilleure linéarité a été obtenue pour le modèle de pseudo second ordre, comme le montre la figure IV-9.

De plus, d'après le tableau IV-1, les valeurs calculées de la quantité adsorbée à l'équilibre q_{e cal} du modèle de pseudo-deuxième ordre sont très proches avec les données expérimentales q_{e exp} quelle que soit la concentration initiale de BM. Pour ce modèle, les valeurs des coefficients de corrélation se rapprochent de l'unité par contre dans le cas de la cinétique de pseudo-premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée.

Enfin, nous pouvons conclure que le modèle de pseudo-deuxième ordre s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de corrélation R² qui sont très proches de l'unité.

IV.9. Etude des isothermes d'adsorption

Pour étudier la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Nous avons tracé la courbe de l'isotherme d'adsorption de BM par les EPT à 32C° (q_e en fonction de C_e), représentée par la figure ci-dessous.

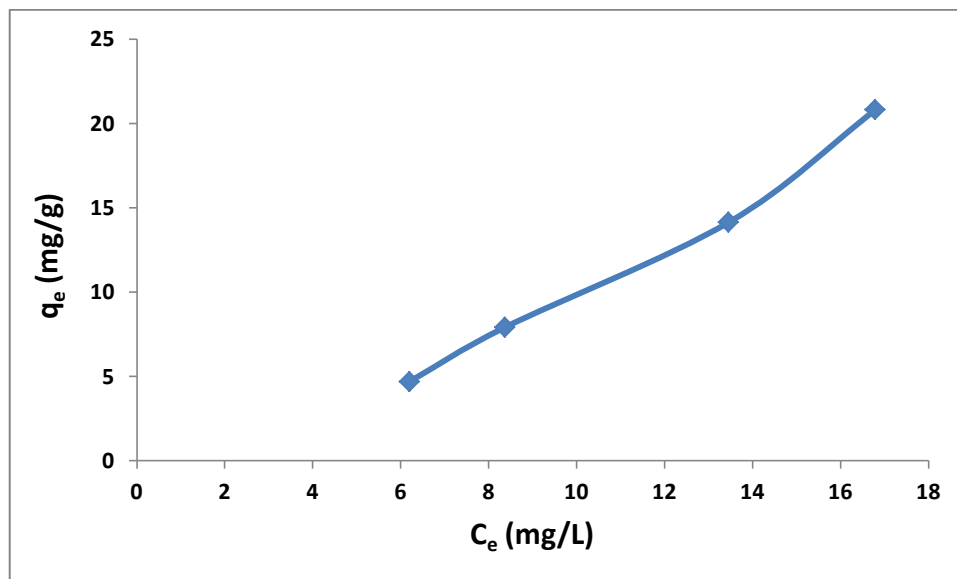


Figure IV-10: Isotherme d'adsorption de BM par les EPT à 32C°

IV.9.1. Isotherme de Langmuir

Pour le modèle de Langmuir, nous avons tracé la droite $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ pour la détermination des constantes K_L et q_m . La figure IV-11 présente l'application de l'isotherme de Langmuir.

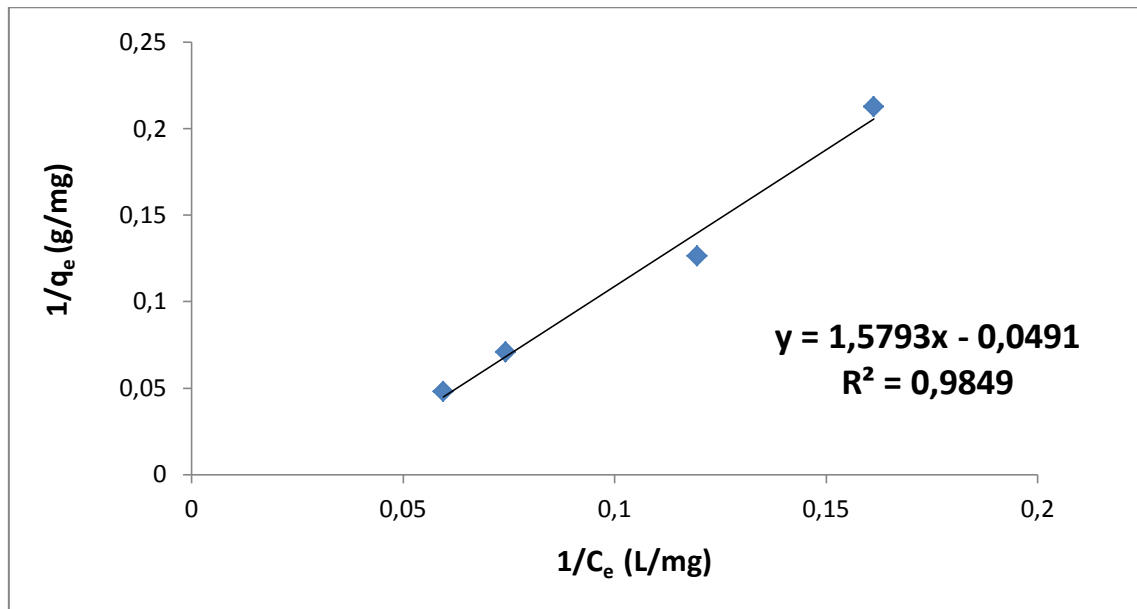


Figure IV-11: L'application d'isotherme d'adsorption de Langmuir à 32 °C

IV.9.2. Isotherme de Freundlich

Pour ce modèle, nous avons tracé $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ qui est représentée par la figure IV-12.

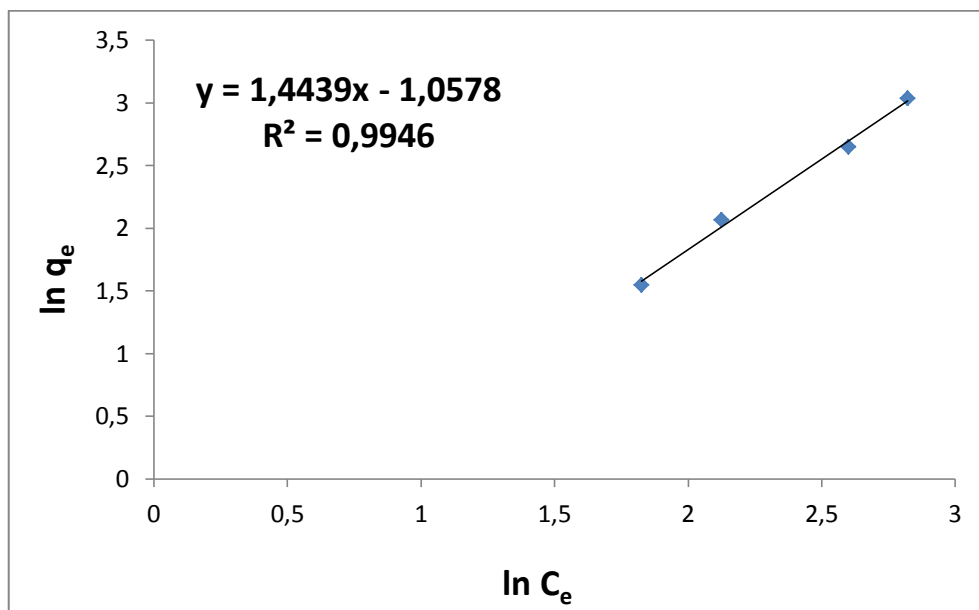


Figure IV-12: L'application de l'isotherme d'adsorption de Freundlich à 32 °C

Le tableau IV-2 regroupe les valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich, extrapolées à partir des droites de ces modèles.

Tableau IV-2 : Les paramètres des isothermes d'adsorption du BM sur les EPT

Modèle de Langmuir					Modèle de Freundlich				
K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	RMSE	X^2	1/n	K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	RMSE	X^2
0,031	20,408	0,984	18,574	2286,98	1,444	0,344	0,994	0,676	0,0584

D'après le tableau IV-2, les valeurs de coefficients de corrélation R^2 pour les deux modèles sont très important et proches de l'unité, c'est pour cela que nous avons calculé les erreurs RMSE et X^2 .

D'après les résultats trouvés de tableau IV-2, nous pouvons remarquer que les erreurs commises dans le modèle de Freundlich sont très petites par rapport au modèle de Langmuir. Donc le modèle qui répond mieux à l'adsorption de BM par l'EPT est le modèle de Freundlich.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'utilisation des épiluchures de pomme de terre (EPT) pour le traitement d'un colorant cationique « le bleu de méthylène (BM) » par la technique d'adsorption. Les épiluchures de pomme de terre utilisées constituent un déchet agro-alimentaire, rejeté sans aucune utilisation et il est largement disponible en Algérie.

En premier lieu, l'influence de certains paramètres tels que la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale et la température, a été étudiée dans le but de déterminer les conditions optimales de l'adsorption de bleu de méthylène sur les épiluchures de pommes de terre. A travers les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le taux d'élimination de BM sur les EPT n'est pas influencé par l'augmentation de vitesse d'agitation. Les meilleurs taux sont de l'ordre de 80 % pour des vitesses d'agitation variant de 50 à 150 trs/min.
- Le taux d'élimination de BM augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant EPT (de 0,1 à 1 g) par contre la capacité d'adsorption de BM diminue dans ce sens. La masse choisie comme optimum est égale à 0,4 g permettant un taux d'élimination de 63,48 % et une capacité de 3,96 mg/g.
- Quand le pH de la solution de BM varie de 2 à 8, le taux d'élimination ainsi que la capacité d'adsorption de BM augmentent respectivement de 68,51 jusqu'à 80,80 % et 4,28 jusqu'à 5,05 mg/g.
- La concentration initiale de BM (de 5 à 100 mg/L) a un effet positif sur la capacité d'adsorption de BM.
- La température n'a aucune influence sur le pourcentage d'élimination de BM ni sur la capacité d'adsorption de ce dernier dans la gamme étudiée (23-40°C).
- Une étude comparative entre l'adsorption de BM sur le charbon actif et l'adsorbant étudié (EPT). Les résultats sont: un taux d'élimination de 73,78 % avec une capacité d'adsorption 4,61 mg/g pour l'adsorbant EPT et pour le charbon actif le taux d'élimination est 90,58 % avec une capacité d'adsorption égale à 5,66 mg/g.
- L'étude de la désorption montre qu'il y a un phénomène de désorption-adsorption le long du temps réactionnel.

Conclusion générale

En deuxième lieu, la modélisation des résultats d'adsorption a montré que :

- Le modèle de pseudo-deuxième ordre offre une meilleure corrélation des données cinétiques.
- Le modèle de Freundlich décrit mieux l'isotherme d'adsorption, et la capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle de Langmuir est 20,408 mg/g.

Tous ces résultats révèlent que les épluchures de pomme de terre à l'état naturel pourraient être utilisé efficacement comme un adsorbent à faible coût, pour l'élimination du colorant bleu de méthylène d'une solution aqueuse.

***Références
Bibliographiques***

Références bibliographiques

- [1] BLAZYP J (1994). Métallurgie du plomb Procédés modernes et sources secondaires, Techniques de l'ingénieur V.J2. J.2730. 5.
- [2] YAHIAOUI N (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister en chimie, option chimie de l'environnement, université de TIZI OUZOU, pp : 33-45.
- [3] PASCAL P (1959). Nouveau traité de chimie minérale, ed. Masson, tome III.
- [4] ANONYME. Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques. Fiches Traitements, adsorption, pp : 2.
- [5] OUSLIMANI N (2012). Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, option chimie de la matière et de l'environnement, université de BOUMERDES, pp : 24-25.
- [6] TROKOUREY A, KRA DO, KOUADIO N A, ATHEBA GP, COULIBALY B, Blaise A N, Gildas GK, (2015). Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (auriculiformis et mangium). International Journal of Innovation and Scientific Research ISSN 2351-8014 Vol. 13 No. 2, pp: 542-553.
- [7] NAIT MERZOUG N (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option traitement des eaux et environnement, université de SOUK AHRAS, pp : 50.
- [8] AARFANE A, SALHI A, EL KRATI M, TAHIRI S, MONKADEM, LHADI EK, BENSITELM (2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers. J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) :1927-1939.
- [9] FAYOUD N, ALAMI YOUNSSI S, TAHIRI S ALBIZANE A (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. J. Mater. Environ. Sci. 6 (11): 3295-3306.
- [10] BOULKRAH H (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de magister en chimie, option pollution chimique et environnement, université de SKIKDA, pp : 51-53.
- [11] SEDIRA N (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option environnement et traitement des eaux, université de SOUK-AHRAS, pp : 37-39.

- [12] AKSAS H (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés, option génie de l'environnement, université de BOUMERDES, pp 23, 24, 93, 120.
- [13] Ho YS, McKay G (1998). Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *Ads Sci Technol*; 16 :943–55.
- [14] NAIT MERZOUG N (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option traitement des eaux et environnement, université de SOUK-AHRAS, pp : 23, 24, 25.
- [15] BENAMRAOUI F (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister en génie des procédés, option génie chimique, université de SETIF, pp : 5
- [16] ARNAULD P (1990). Cours de chimie organique, 15^{ème} édition, Dunod éditeur.
- [17] BAGHRICVHE O (2005). Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. Mémoire de magister en science exacte, option chimie, université de CONSTANTINE, pp : 3, 9, 10.
- [18] SAIDI F (2013). Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister en chimie, option chimie inorganique et environnement, université de TLEMCEM, pp : 4, 8, 12.
- [19] SATAKE M, MIDO Y (1995). *Chemistry of Color, cationic and related dyes*, Discovery Publishing House: 1th Edition.
- [20] SINGH R (2002). *Synthetic Dye, heterocyclic dyes*, Metal Publications: 1th Edition.
- [21] KLEEMANN A & ENGELS J (2000). *Pharmaceutical substances*: 4th edition.
- [22] LEE S-K, MILLS A (2003). Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes. *Journal of Fluorescence*; 13, 5: 375-377
- [23] WILSON T (1907). On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the Methylene blue group when combined with eosin, *American Journal of Physiology*; 19: 647-670.
- [24] BOUALLA N, SAAD F H, HADJ HASSAN B, DERRICH Z, BENZIANE A (2012). Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée, *Science Lib Editions Mersenne*.
- [25] LOW LW, TENG TT, RAFATULLAH M, MORAD N, AZAHARI B (2013). Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*; 48: 1688–1698.

- [26] LEFRERE J-J (2000). Transfusion sanguine, Une approche sécuritaire, Jhon Libbey Eurotext.
- [27] GOBI K, MASHITAH MD, VADIVELU VM (2011). Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge, Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies, Chemical Engineering; 171: 1246–1252.
- [28] BOUMCHITA S, LAHRICHI A, BENJELLOUN Y, LAIRINI S, NENOV V, ZERROUQ F (2016). Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre. J Mater. Environ. Sci. 7 (1) :73-84, ISSN: 2028-2508.
- [29] KHALFAOUI A (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de doctorat en sciences, option génie des procédés, université de CONSTANTINE, pp : 130-132.
- [30] BALITI J, ASNAOUI A, ABOUARNADASSE S (2014). L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE) ISSN: 2349-2163, Volume 1 Issue 6 : 314.
- [31] XIULI H, WEI W, XIAOJIAN M (2011). Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chemical Engineering Journal. Vol171: 1-8.
- [32] HAO C, JIE Z, GUOLIANG D (2011). Silkworm exuviae: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials; 186: 1320–1327.
- [33] NASUHA N, HAMEED B-H, AZAM T, MOHD D (2010). Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. Journal of Hazardous Materials; 175 :126–132.
- [34] SAHMOUNE M-N, LOUHAB K, BOUKHIAR A (2009). Biosorption of Cr(III) from aqueous solutions using bacterium biomass streptomyces. Int. environ.res; 3(2):229-238, ISSN: 1735-6865.

Annexes

Annexes

Annexe 1

Préparation de la courbe d'étalonnage

Le tableau suivant représente les concentrations des solutions filles obtenues à partir de la solution mère de BM.

Tableau 1: Les concentrations des solutions filles

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_2 (mg/L)	24	11,52	5,52	2,65	1,27	0,61	0,29	0,14	0,06
V_1 (mL)	0,6	12	12	12	12	12	12	12	12

La lecture des absorbances a été faite grâce au spectrophotomètre UV-visible et les résultats sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau 2 : L'absorbance de chaque solution fille

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Absorbance	3,166	1,750	0,868	0,399	0,177	0,068	0,03	0,015	0,008

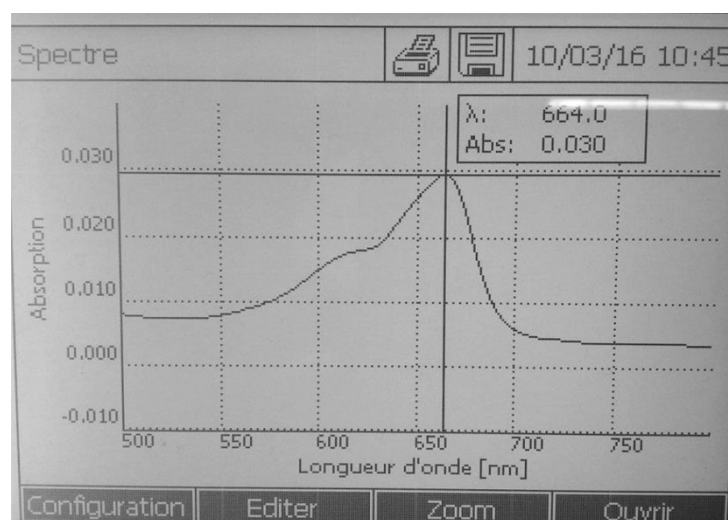


Figure 1: La longueur d'onde maximale de la solution de BM étudié

Résumé

Dans cette étude, l'adsorption du colorant 'bleu de méthylène BM' en solution aqueuse, sur un adsorbant naturel à faible coût 'Epluchures de pomme de terre EPT', a été étudiée en mode batch. Différents paramètres ont été analysés en particulier : la vitesse d'agitation, la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le temps de contact, le pH et la température du milieu. Une étude comparative entre le charbon actif commercial et l'adsorbant étudié a été faite ainsi la possibilité de régénération par l'étude de la désorption de BM. Les données cinétiques ont été modélisées par les équations de pseudo-première ordre et pseudo-deuxième ordre, et révélaient que l'adsorption du BM sur les EPT suit le modèle de pseudo-deuxième ordre pour toutes les concentrations initiales en colorant. Les isothermes d'adsorption du BM sur les EPT ont été analysées par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Il a été constaté que le processus d'adsorption pourrait être décrit par l'isotherme de Freundlich ($R^2=0,994$) et la quantité maximale d'adsorption est $20,408 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ d'après le modèle de Langmuir.

Mots-clés: Adsorption, adsorbant naturel, colorant, isotherme, cinétique.

Abstract

In this study, the adsorption of 'Methylene blue dye MB' from aqueous solution, on natural and low cost adsorbent 'Potato peel PP', was studied using batch experiments. The effect of different parameters is studied, particularly: speed agitation, adsorbent dose, initial dye concentration, contact time, pH and temperature. A comparative investigation between commercial activated carbon was studied, also regeneration possibility du MB desorption study. The kinetic data were fitted to the pseudo-first order and pseudo-second order models, and it is revealed that the adsorption of PP follows the pseudo-second order model for all investigated initial dye concentration. The isotherms of adsorption data were analyzed by Langmuir and Freundlich models. It was found that the adsorption process could be described by the Freundlich isotherm ($R^2=0,994$), the maximum adsorption capacity, obtained from the Langmuir isotherm plot was $20,408 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Keywords: Adsorption, natural adsorbent, dye, isotherm, kinetic.