



## Mémoire de Master

Présenté par :

ABDELAZIZ Amina

BENABDELHAK Hana

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie Analytique*

**Thème :**

Elimination d'un colorant (Jaune Bezacryl) par  
des écorces de fruits

**Soutenu le: 04/07/2019**

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUKEHIL Ghouzala	Chimie	Présidente
ISAADI Hamida	Chimie	Examinatrice
BENKHODJA-GRABA Zahra	Chimie	Encadreur

**2018-2019**

# Remerciements



*Nous tenons spécialement à remercier notre promotrice, Mme BENKHODJA-GRABA Zahra d'avoir accepté de nous encadrer et de nous avoir transmis tous les moyens afin de réussir notre travail, mais aussi pour sa patience, sa confiance, sa disponibilité et ses conseils déterminants.*

*Nous remercions les techniciennes du laboratoire de Génie des Procédés (LGP) de l'université A-Mira de Bejaia*

*Nous remercions énormément la doctorante Imane AKKARI de nous avoir apportés son aide*

*Nous remercions spécialement Kenza TALBI de nous avoir aidés.*

*Nous remercierons tout particulièrement nos enseignants du département Chimie, qui ont contribué à notre formation.*

*Enfin, nous remercions toutes les personnes qui nous ont aidés de prêt ou de loin afin de réussir ce projet.*

## *Dédicaces*



*Je dédie ce mémoire à...*

*Mes parents*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime,  
Le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et  
Nuit pour mon éducation et mon bien être.*

*Ce travail est le fruit de tes sacrifices MAMAN, à toi papa qui veille sur nous.*

*Mes sœurs DALILA, DJAZIA, KINZA, WARDA et mes frères, sans oublier  
mes neveux et mes nièces.*

*A celle avec qui j'ai partagé toutes ces années d'études et précisément ce travail  
MINA.*

*Sans qui cette vie n'aurait pas de surprise, ni de couleurs et bonheur ; ma  
meilleure amie SARA ma sœur de cœur ainsi que mes copines NASSIMA, SARA,  
FAIZA, DJIMY et ASMA.*

*Vous m'avez soutenu dans les moments les plus difficiles, nous avons partagé  
ensemble des pleurs et des rires,*

*J'espère que le destin ne nous séparera jamais.*

*Toute ma famille, mes tantes et mes oncles.*

*Je vous souhaite un avenir plein de joie.*

*Hana*



# Dédicaces



*Je dédie ce mémoire à :*

*Mes parents,*

*Quoi que je fasse je ne saurai point vous remercier comme il se doit, l'estime, Le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. En témoignage, je vous offre ce modeste travail pour vous remercier pour vos sacrifices.*

*Mes chers grands-parents Mokhtar et Cherifa, mes deuxièmes parents qui ont toujours été là pour moi. Que dieu les protège et les garde pour moi.*

*Ma sœur Hanane ainsi que son fiancé Wafi ,*

*A mon frère Mami,*

*A mon oncle Fares ainsi que sa femme Naima,*

*A mes deux tantes Lila et Kahina ainsi que leurs époux Nabil et Athmane,*

*A mes petits cousins Malak, Youcef, Adam, Amine, Wassim et Ayoub,*

*A celle avec qui j'ai partagé toutes ces années d'études et précisément ce travail  
Hana,*

*A ma deuxième sœur de cœur Chanez,*

*A tous mes amis(es),*

*A l'association ACT et tous les membres du groupe AJRAD.*

**Mina**



## Liste des abréviations

### Symboles latins

A : Absorbance.

b : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

C : Concentration molaire (mol/L).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale (mg/L).

C<sub>e</sub> : Concentration à l'équilibre (mg/L).

C<sub>t</sub> : Concentration à l'instant t (mg/L).

C' : Constante liée à l'épaisseur de couche limite (mg/g).

K<sub>1</sub> : Constante de vitesse du modèle de 1er ordre (min<sup>-1</sup>).

K<sub>2</sub> : Constante de vitesse du modèle de 2ème ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

K<sub>D</sub> : Coefficient de diffusion interne (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup>).

K<sub>F</sub> : Constante de Freundlich (mg<sup>1-(1/n)</sup>l<sup>1/n</sup>.g<sup>-1</sup>).

K<sub>L</sub> : Constante de Langmuir (L/g).

I : Epaisseur de la cuve (cm).

m : Masse de l'adsorbant (g).

M : Masse molaire (g/mol).

q<sub>e</sub> : Quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre (mg/g).

q<sub>m</sub> : Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g).

q<sub>t</sub> : Quantité d'adsorbant fixé à l'instant t (mg/g).

R : Constante des gaz parfaits (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

R<sup>2</sup> : Coefficient de corrélation.

R<sub>L</sub> : Facteur de séparation.

t : Temps (min).

T : Température (°C ou K).

I/I<sub>0</sub> : Transmittance de la solution.

V : Volume de la solution (L).

JB : Jaune Bézacryl.

pH : Potentiel Hydrogène.

pH<sub>pzc</sub>: pH au point zéro charge.

pH<sub>i</sub> : Potentiel Hydrogène initial

pH<sub>f</sub> : Potentiel Hydrogène final

DRX : Diffraction des Rayons X.

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier.

I.U.P.A.C: International Union of Pure and Applied Chemistry

### **Symboles grecs**

$\Delta H^\circ$  : Variation de l'enthalpie standard (J.mol<sup>-1</sup>).

$\Delta S^\circ$  : Variation de l'entropie standard (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

$\Delta G^\circ$  : Variation de l'enthalpie libre standard (J.mol<sup>-1</sup>).

$\varepsilon$  : Coefficient d'absorption (L.mol.cm).

$\theta$  : Angle d'incidence des Rayons X.

$\lambda_{\max}$  : Longueur d'onde maximale (nm).

$\omega$  : Vitesse d'agitation (trs/min).

$\rho_{\text{réelle}}$  : Masse volumique réelle (g/mL).

$\rho_{\text{app}}$  : Masse volumique apparente (g/mL).

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	19
<b>Tableau 2.</b> Classification des colorants.....	19
<b>Tableau 3.</b> Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.....	21
<b>Tableau 4.</b> Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	27
<b>Tableau 5.</b> Caractéristiques physico-chimiques du Jaune Bezacryl.....	32
<b>Tableau 6.</b> Caractéristiques physico-chimiques des écorces de grenade EG (1,4-2 mm).....	36
<b>Tableau 7.</b> Bandes de vibration IR des EG de granulométrie < 1,4 mm.....	37
<b>Tableau 8.</b> Bandes de vibration IR des EG de granulométrie (1,4-2) mm.....	38
<b>Tableau 9.</b> Bandes de vibration IR des EG de granulométrie >2mm.....	38
<b>Tableau 10.</b> Bandes de vibration IR des écorces de grenade après adsorption de fraction 1,4-2mm.....	39
<b>Tableau 11.</b> Évolution du taux d'élimination et la quantité adsorbée en colorant en fonction de la température.....	45
<b>Tableau 12.</b> Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de la température étudié.....	47
<b>Tableau 13.</b> Valeurs des constantes de Langmuir.....	50
<b>Tableau 14.</b> Constantes de vitesse $K_2$ et quantités adsorbées à l'équilibre.....	54
<b>Tableau.15.</b> Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système étudié.....	55

## Liste des figures

<b>Figure 1.</b> Schéma simplifié du phénomène d'adsorption.....	3
<b>Figure 2.</b> Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	6
<b>Figure 3.</b> Les Classe des isothermes selon Gilles.....	8
<b>Figure 4.</b> Les différents types d'isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C.....	10
<b>Figure 5.</b> Principe du fonctionnement de la DRX.....	29
<b>Figure 6.</b> Formule développée du Jaune Bézacyl.....	32
<b>Figure 7.</b> Spectre d'absorption de JB.....	33
<b>Figure 8.</b> Courbes d'étalonnage de JB à différents pH.....	34
<b>Figure 9.</b> Spectres IR des EG de différentes granulométries.....	37
<b>Figure 10.</b> Spectre Infrarouge du colorant JB, des écorces de grenade avant et après adsorption de fraction 1,4-2mm.....	38
<b>Figure 11.</b> Diffractogrames des Rayons X des EG de différentes granulométries.....	39
<b>Figure 12.</b> Evolution de la quantité de JB adsorbée par les EG en fonction du temps de contact.....	41
<b>Figure 13.</b> Évolution de quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale en JB....	42
<b>Figure 14.</b> Effet de la concentration de la suspension des EG (g/L) sur le taux d'élimination de JB.....	43
<b>Figure 15.</b> Evolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction du pH.....	44
<b>Figure 16.</b> Évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction de la vitesse d'agitation.....	45
<b>Figure 17.</b> Évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction de la température.....	46
<b>Figure 18.</b> Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ .....	47

<b>Figure 19.</b> Évolution de la quantité adsorbée en JB en fonction de la fraction de l'adsorbant.....	48
<b>Figure 20.</b> Isotherme d'adsorption du colorant JB sur les EG.....	49
<b>Figure 21.</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	50
<b>Figure 22.</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	51
<b>Figure 23.</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.....	52
<b>Figure 24.</b> Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en JB.....	53
<b>Figure 25:</b> Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en JB.....	54
<b>Figure 26.</b> Représentation graphique selon le modèle de diffusion interne pour les différentes concentrations en JB .....	55

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
---------------------------	---

## **Chapitre I : Théorie de l'adsorption**

I.1. Introduction .....	3
I.2. Historique .....	3
I.3. Définition .....	4
I.4.Types d'adsorption.....	4
I.4.1. Physisorption .....	4
I.4.2. Chimisorption.....	5
I.5. Mécanisme d'adsorption .....	5
I.6. Les facteurs influençant l'adsorption .....	6
I.7. Isotherme d'adsorption.....	6
I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	7
I.7.1.1. Classification de Gilles et al .....	7
I.7.1.2. Classification selon l'I.U.P.A.C.....	8
I.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	10
I.7.2.1. Modèle de Langmuir .....	10
I.7.2.2. Modèle de Freundlich.....	11
I.7.2.3. Modèle de Temkin.....	12
I.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	13
I.8.1. Cinétique de premier ordre.....	13
I.8.2. Cinétique de second ordre.....	14
I.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire ou interne.....	14
I.9. Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	15
I.9.1. Energie d'activation.....	15
I.9.2 Détermination des paramètres thermodynamiques.....	15

## **Chapitre II : Généralités sur les colorants**

II.1. Introduction.....	18
II.2. Définition .....	18
II.3. Classification.....	19
II.4. Toxicité .....	20
II.5. Procédé d'élimination des colorants.....	20

## **Chapitre III: Généralités sur les déchets agricoles**

III.1. Introduction.....	22
III.2. Définition.....	22
III.3. Composition.....	22
III.4. Utilisation de la peau de grenade.....	23
III.4.1 Usages empiriques et traditionnels.....	23
III.4.2. Usages thérapeutiques.....	23
III.4.2.1. Prévention des maladies digestives.....	23
III.4.2.2. Propriétés anti-inflammatoires.....	24
III.4.2.3. Activité antioxydante.....	24
III.4.2.4. Activité antibactérienne.....	24
III.4.2.5. Propriétés antiseptiques.....	24
III.4.3. Utilisation en agroalimentaire.....	24
III.4.3.1. Conservation des produits carnés.....	25
III.4.3.2. Stabilisation de l'huile de tournesol.....	25
III.4.3.3. Formulation d'un jus moins sucré.....	25

## **Chapitre IV : Matériel et méthodes utilisés**

I.1. Introduction .....	26
I.2. Matériel et produits chimiques utilisés .....	26
I.2.1. Matériel .....	26
I.2.2. Produits chimiques utilisés .....	27
I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant.....	27
I.3.1. Préparation de l'adsorbant.....	27
I.3.2. Caractérisation de l'adsorbant.....	27
I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	28
I.3.2.2. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX).....	28
I.3.2.3. Détermination des paramètres physico-chimiques .....	29
I.4. Caractérisation de l'adsorbat.....	31
I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	32
I.5. Protocole expérimental de l'analyse spectrophotométrie UV-visible.....	33
I.5.1. Méthode de dosage.....	33
I.5.2. Préparation des solutions.....	33
I.6. Essais d'adsorption du JB sur les EG.....	34
I.6.1 Protocole expérimental des essais d'adsorption.....	34
I.7. Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination.....	35

## **Chapitre V : Résultats et discussions**

II.1. Introduction .....	36
II.2. Caractérisation de l'adsorbant.....	36
II.2.1. Caractéristiques physico-chimiques .....	36
II.2.2. Analyses par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (I.R.T.F).....	37
II.2.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (D.R.X) .....	39
II.3. Résultats des tests d'adsorption du JB.....	40
II.3.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur le phénomène d'adsorption .....	40
II.3.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en JB .....	40
II.3.1.2. Influence de la concentration de la suspension des EG.....	42

II.3.1.3. Influence du pH.....	43
II.3.1.4. Influence de la vitesse d'agitation.....	44
II.3.1.5. Influence de la température.....	45
II.3.1.6. Influence de la granulométrie .....	48
II.4. Etude de l'isotherme d'adsorption.....	48
II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	49
II.5.1. Modèle de Langmuir .....	49
II.5.2. Modèle de Freundlich .....	51
II.5.3. Modèle de Temkin.....	51
II.6. Modèles cinétiques.....	52
II.6.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren).....	52
II.6.2. Modèle cinétique de second ordre.....	53
II.6.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire .....	55
<b>Conclusion</b> .....	<b>56</b>

## **Références bibliographiques**

## Introduction

Aujourd'hui, l'évolution de la science et la croissance de l'humanité atteint un désordre environnemental avec un grand problème de pollution, mais surtout atteint la source de la vie qui est l'eau. La demande en eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment respectivement 70,22 et 8% de l'eau douce disponible, cela a conduit à une génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1].

Les colorants synthétiques organiques sont les polluants les plus importants. Ce sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que : le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquels ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable [1,2]. Les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et leur faible biodégradabilité [2]. Il est connu que la perception publique de la qualité de l'eau est considérablement influencée par la couleur. Cette dernière constitue le premier contaminant à reconnaître dans les eaux usagées. Il a été montré que la présence d'une très faible quantité de colorants dans l'eau (moins de 1 ppm pour certains colorants) est fortement visible et indésirable [1,2]. D'autre part, les colorants sont des composés aromatiques synthétiques qui sont incorporés avec divers groupements fonctionnels. Certains de ces colorants peuvent se dégrader pour donner des produits cancérogènes et toxiques [1,3]. Ainsi, l'élimination des colorants des effluents est importante pour la diminution des risques environnementaux [3].

L'élimination de la couleur dans les rejets de teinturerie a fait l'objet de très nombreuses études. Les procédés utilisés sont: Coagulation-floculation, traitement biologique, oxydation, filtration membranaire, méthodes électrochimiques, adsorption etc. [3].

Les procédés d'adsorption sont souvent une technique de choix, et complémentaire à la filière de base, parce que l'adsorption s'avère efficace dans la rétention, et l'élimination des composés organiques et minéraux solubles dans une eau. Son principe est de mettre en contact les colorants avec une masse solide qui est l'adsorbant. Parmi les adsorbants utilisés on cite : L'argile, les boues, les alumines activées, la biomasse, les résidus agricoles... L'adsorption est l'une des plus efficaces pour éliminer les colorants des eaux usagées, particulièrement si l'adsorbant est peu coûteux et aisément disponible [4].

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant textile basique, le Jaune Bézacryl (JB) par un déchet agricole EG. C'est un déchet très utilisé dans le domaine de la santé. Notre but est de le valoriser pour le traitement de ce polluant en évaluant l'influence des paramètres suivants : la concentration de la solution de colorant, la masse d'adsorbant, le pH de la solution aqueuse, la vitesse d'agitation, la granulométrie de l'adsorbant, la température du milieu réactionnel et le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé, sur le taux d'élimination de ce colorant.

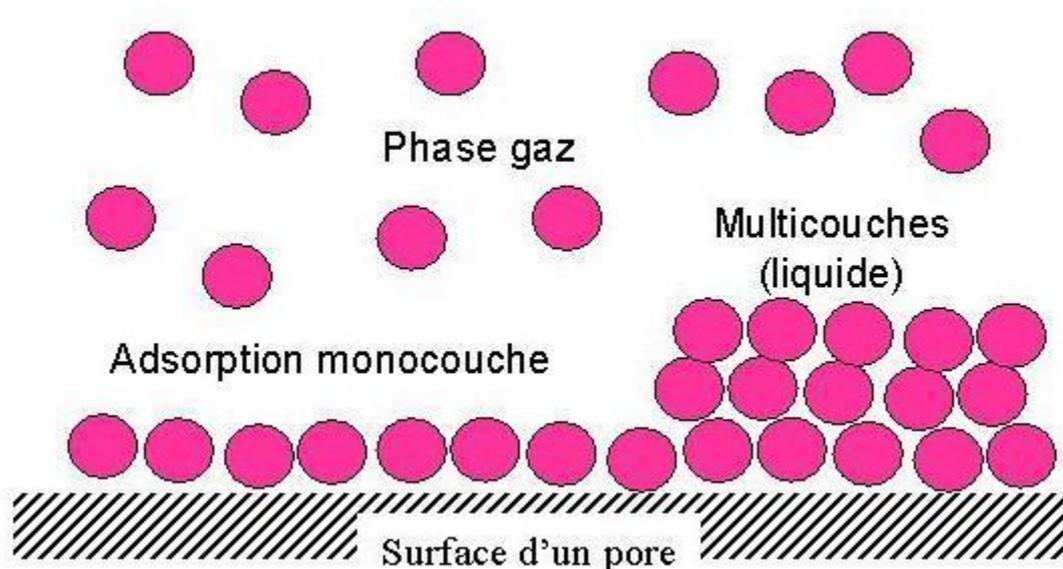
Dans le cadre de cette étude nous adopterons le plan suivant :

- Théorie de l'adsorption ;
- Généralités sur les colorants ;
- Généralités sur les déchets agricoles, ainsi qu'un aperçu sur les écorces de grenade et les domaines d'utilisation.
- le matériel et les méthodes de caractérisation.
- Résultats et discussion : on y présente les résultats obtenus et leurs discussions qui concernent :
  - La caractérisation des Ecorces de Grenades :
  - La Diffraction aux Rayons X (DRX) ;
  - La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
  - Les analyses physico-chimiques (Masse Volumique réelle et apparente, le pH d'équilibre, le pH du point de charge nulle  $pH_{pzc}$ , les taux de cendres et d'humidité).
  - Les tests d'adsorption du Jaune Bezacryl sur les Ecorces de Grenades.
  - Nous terminerons cette étude par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives.

## I.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécules à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [5]. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [6], comme le montre la figure 1.



**Figure 1** : Schéma simplifié du phénomène d'adsorption.

## I.2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption, ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle les techniques d'adsorption ont été développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la

première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [7].

### **I.3. Définition**

Plusieurs définitions de l'adsorption, ont été données par divers auteurs, nous rapportons dans ces paragraphes les plus usuelles :

- 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 / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interface [7].
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbat) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [8].
- De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [9].

### **I.4. Types d'adsorption**

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique :

#### **I.4.1. Physisorption**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont des forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité ;

- Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol.

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide et est favorisé par un abaissement de la température [10].

### I.4.2. Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à celle de l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

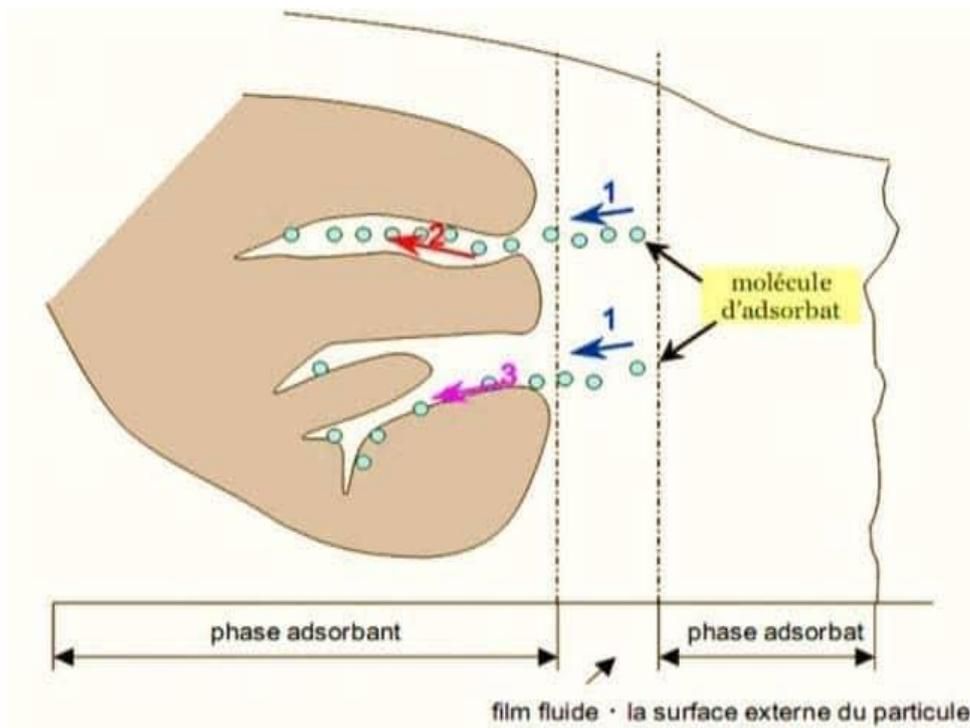
Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [10].

### I.5. Mécanisme de l'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant: Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [11] :

- **Transfert de masse externe (diffusion externe)** qui correspond au transfert du soluté de la solution à la surface externe des particules ;
- **Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)** qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores ;
- **Diffusion de surface** : Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [12].

Le mécanisme d'adsorption est représenté sur la figure 2.



**Figure 2:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.[12]

## I.6. Les facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : Polarité, volume poreux, surface spécifique et Fonctions superficielles ; [13]
- Les caractéristiques de l'adsorbat : Polarité, solubilité, taille et masse moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : la température, le pH, la vitesse d'agitation, la concentration en adsorbant et en adsorbat, et la présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption. [14]

## I.7. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la texture poreuse du solide analysé.

La quantité de gaz retenue (**Na**), par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température **T** et de la pression de la vapeur **P** du gaz.

$$Na = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

$N_a$  : représente le nombre de moles adsorbées. Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [15].

### I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs classifications sont proposées pour les isothermes d'adsorption. On distingue celle de l'I.U.P.A.C, celle de Brunauer et Coll, et celle de Gilles et Coll. Les classifications des isothermes les plus connues sont :

#### I.7.1.1. Classification de Gilles et al :

Gilles et al (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont on distingue quatre classes principales d'isothermes nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition constante). La figure 3, illustre la forme de chaque type d'isothermes. Dans chaque classe on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches.

- **Classe S**

Ce type de classe est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté (adsorbat) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait qu'elle devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. A cause de l'attraction latérale, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

- **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en 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 [19]. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition

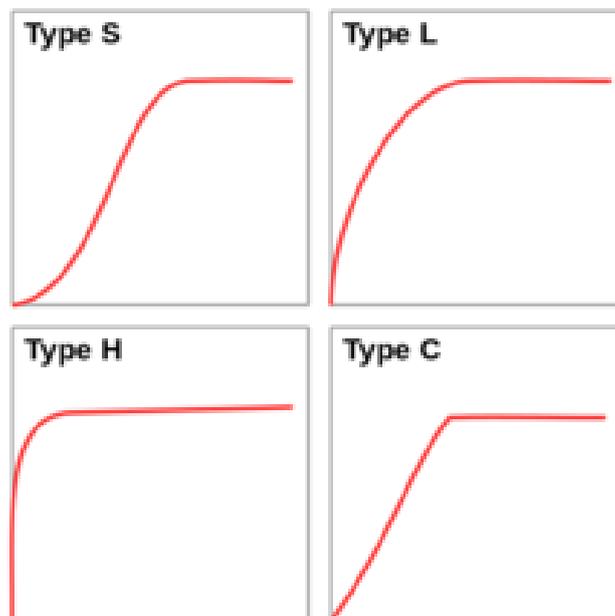
d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeables les interactions latérales.

- **Classe H**

La partie initiale de l'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

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. [16]



**Figure 3** : Les Classes des isothermes selon Gilles

### I.7.1.2. Classification selon l'I.U.P.A.C

Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming et Teller en six catégories rassemblées sur la figure 4. Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées

expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI.

**Type I**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à  $25 \text{ \AA}$ .

**Type II**

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à  $500 \text{ \AA}$ .

**Type III**

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

**Type IV**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre  $15$  et  $1000 \text{ \AA}$ . La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée

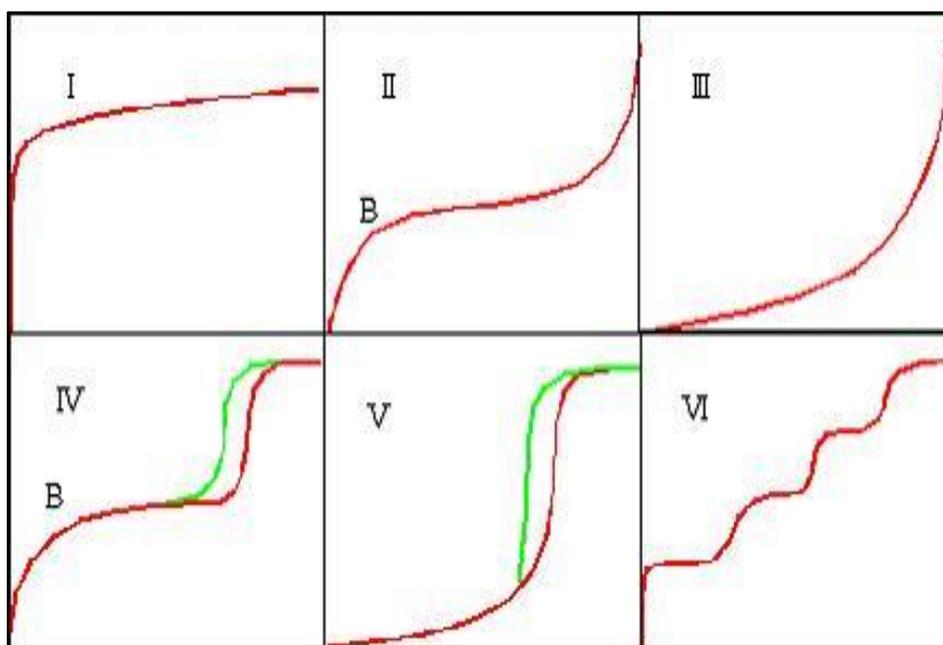
**Type V**

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly-couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores.

**Type VI**

Cette isotherme est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme.

L'adsorption correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres, ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme. [17]



**Figure 4:** Les différents types d'isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C [18].

**I.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption****I.7.2.1. Modèle de Langmuir :**

Le modèle d'adsorption de Langmuir suppose que l'adsorption se produit sur des sites d'adsorption homogènes spécifiques au sein de l'adsorbant et les forces intermoléculaires diminuent rapidement avec la distance de la surface d'adsorption. Ce modèle repose en outre sur l'hypothèse que tous les sites sont énergétiquement identiques et l'adsorption se produit sur un site de liaison structurellement similaire [19].

L'isotherme de Langmuir est représentée dans l'équation (1) et la forme linéaire est exprimée dans l'équation (2).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (2)$$

Avec :

**q<sub>e</sub>**: Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

**q<sub>m</sub>**: Quantité de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono-moléculaire (mg/g) ;

**C<sub>e</sub>** : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

**K<sub>L</sub>** ou **b** : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption (L/mg). q<sub>m</sub> et K<sub>L</sub>, sont déterminées à partir de la droite obtenue en traçant C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> en fonction de C<sub>e</sub>.

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un nombre sans dimension appelé paramètre d'équilibre R<sub>L</sub> (dit aussi facteur de séparation), défini par McKay et Coll. en 1989 par la relation (3) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3)$$

Avec :

**C<sub>0</sub>**: C'est la concentration initiale de l'adsorbant (mg/L). L'équilibre est dit :

- Irréversible : R<sub>L</sub> = 0 ;
- Linéaire : R<sub>L</sub> = 1 ;
- Défavorable : R<sub>L</sub> > 1 ;
- Favorable : 0 < R<sub>L</sub> < 1.

### I.7.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich peut être utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes et lorsqu'il y a adsorption en multicouches. Il suppose que l'adsorption de l'adsorbant se produise sur une base hétérogène (surface de l'adsorbant). Ce modèle est de nature empirique qui suppose que les sites des liaisons les plus fortes sont les premières et que la force de la liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation des sites. Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante [20] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Avec :

**q<sub>e</sub>** : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

**K<sub>F</sub>** : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption (mg<sup>1-1/n</sup>·L<sup>1/n</sup>·g<sup>-1</sup>) ;

**n** : Paramètre énergétique de Freundlich, c'est-à-dire- l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant ;

$C_e$ : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide (mg/L).

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon l'équation (5) :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$ , qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants [26] :

$1/n = 1$  : L'isotherme est linéaire de type C ;

$1/n > 1$  : L'isotherme est convexe de type S ;

$1/n < 1$  : L'isotherme est concave de type L ;

$1/n \ll 1$  : L'isotherme est de type H.

D'autre part R.E Treybal rapporte que si :

- $n$  est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- $n$  est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- $n$  est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

### I.7.2.3. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbat dans l'isotherme d'adsorption. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentiel comme dans le cas du modèle de Freundlich. Elle a surtout été observée pour des taux de recouvrement compris entre 0.4 et 0.8. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation (6) :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T \cdot C_e) \quad (6)$$

Sa linéarisation donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e = B_T \ln A + B_T \ln C_e \quad (7)$$

Avec :

$$\mathbf{B_T} = \frac{RT}{b} \text{ et } A = K_T \quad (8)$$

$\mathbf{R}$  : Constante des gaz parfaits ( $\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;

$\mathbf{T}$  : Température absolue (K) ;

$\mathbf{K_T}$ : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ( $\text{L.g}^{-1}$ ) ;

$\mathbf{B_T}$ : Constante liée à la chaleur d'adsorption ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite  $q_e = f(\ln C_e)$ .

## I.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Comme elle permet d'avoir une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

### I.8.1. Cinétique de premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et sites actifs. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption de premier ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Avec :

$q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) à l'équilibre et à l'instant  $t$ .  $K_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ). La valeur de  $q_t$  en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) à l'instant  $t$  est obtenue à partir de la relation (10)

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (10)$$

Où :

$\mathbf{V}$  : Volume de la solution (L) ;

$\mathbf{m}$  : Masse de l'adsorbant (g) ;

$\mathbf{C_0}$ : Concentration initiale de la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$\mathbf{C_t}$ : Concentration résiduelle de la solution à l'instant  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (9) entre 0 et  $t$ , conduit à l'équation (11) :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1.t \quad (11)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer  $q_e$  théorique et la constante de vitesse du premier ordre  $K_1$  [21].

### I.8.2. Cinétique de second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de second ordre et son équation différentielle s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Avec :

$K_2$ : Est la constante de vitesse de second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ;

L'intégration de l'équation (12) entre 0 et  $t$  conduit à :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (13)$$

Ou encore :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de  $1/(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse  $K_2$  [22].

### I.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire ou interne:

Ce modèle est utilisé quand la diffusion dans les pores est l'étape limite. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris.

$$q_t = k_D \sqrt{t} + c' \quad (15)$$

Avec :

$K_D$ : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire dont la valeur est obtenue en portant  $q_t$  en fonction de  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ).

$C'$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$  permet de calculer la constante de vitesse  $K_D$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

En général, on obtient une multi-linéarité indiquant qu'au moins deux ou plusieurs mécanismes (la diffusion dans les macropores ou dans les micropores) interviennent dans le processus. Si la représentation de  $q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$  est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Cependant s'il y'a plusieurs segments de droites, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes [23].

## I.9. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

### I.9.1. Energie d'activation

La valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ), détermine la sensibilité d'une réaction donnée aux variations de température. L'influence de la température s'exerce par l'intermédiaire de la constante de vitesse  $K$  qui figure dans la loi de vitesse d'une réaction. L'équation d'Arrhenius reliant  $K$  et  $T$  est de la forme :

$$K = A. e^{-E_a/RT} \quad (16)$$

Sa linéarisation donne :

$$\ln K = \ln A - E_a/RT \quad (17)$$

Avec :

**A** : Facteur pré exponentiel d'Arrhenius.

Le tracé de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  donne l'énergie d'activation  $E_a$  ( $J.mol^{-1}$ ). Pour des valeurs d'énergie inférieures à  $42 kJ.mol^{-1}$ , l'adsorption est de nature physique [24].

### I.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie ( $\Delta S$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ). Celles-ci nous renseignent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et de préciser la spontanéité ou non du processus d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution  $K_d$  qui est défini par la relation suivante [25] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (18)$$

Avec :

$q_e$ : Quantité d'adsorbat fixée par unité de masse de solide à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). Elle est définie par la relation :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (19)$$

Où :

$C_e$  : Concentration en adsorbat dans le surnageant à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$V$  : Volume de la solution (L).

Ce qui donne :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{m}{V} \quad (20)$$

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation (21) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (21)$$

La variation de l'enthalpie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution  $K_d$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (22)$$

À l'équilibre  $\Delta G = 0$ , par conséquent :

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (23)$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (24)$$

$\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ , sont respectivement les variations standards, de l'entropie, de l'enthalpie et de l'enthalpie libre.

La combinaison des équations (23) et (24), conduit à l'équation (25) correspondant à la loi de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (25)$$

La droite obtenue en portant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de déterminer les valeurs de  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  du processus d'adsorption [26].

## II.1. Introduction

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application. L'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants [27]. En effet, les humains les utilisent pour peindre et teindre leur environnement, leurs peaux et leurs toiles remonte à l'aube de la civilisation. Jusqu'au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, tous les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Par exemple, des pigments inorganiques tels que la suie, l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ocre ont été utilisés dans la mémoire vive. Les colorants naturels organiques ont également une histoire intemporelle d'application, en particulier en tant que teinture pour textiles. Ce sont tous des composés aromatiques, provenant de plantes mais aussi d'insectes, de champignons et de lichens.

Ce n'est qu'en 1856, que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques était née [28].

## II.2. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Dans le tableau 1, sont rassemblés les principaux groupements chromophores et auxochromes [29].

**Tableau 1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes

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

### II.3. Classification

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique et leurs méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matière plastique, etc.). Nous distinguons deux types de classification : classification chimique et classification tinctoriale. Cependant, en raison de la complexité de la nomenclature de la structure chimique. La classification chimique repose sur la nature du groupement chromophore et la tinctoriale sur la nature du groupement auxochrome ou bien les méthodes d'application.

Le tableau 2, regroupe les deux classifications. [29,30]

**Tableau 2 :** Classification des colorants.

Classification chimique	Classification tinctoriale
Colorants azoïques Colorants anthraquinoniques Colorants indigoïdes Colorants xanthènes Colorants phtalocyanines Colorants nitrés et nitrosés	Colorants acides ou anioniques Colorants basiques ou cationiques Colorants développés ou azoïques insolubles Colorants de cuve Colorants réactifs Colorants directs Colorants à mordants Colorants dispersés

## II.4. Toxicité

Les colorants basiques ont une haute intensité de couleurs et sont très visibles même à faible concentration. Les colorants complexes sont généralement à base de chrome, qui est cancérigène. Les teintures peuvent affecter l'activité photosynthétique dans la vie aquatique en raison de la diminution de la pénétration de la lumière et peuvent également être toxiques pour la vie aquatique en raison de la présence des métaux, des aromatiques, etc. En outre, les colorants sont également cancérigènes, mutagènes ou tératogènes dans divers milieux microbiologiques. Ils peuvent également causer de graves dommages à l'homme tels que : le dysfonctionnement du rein, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central [31]. Les colorants azoïques sont toxiques à cause de la présence d'amines toxiques dans l'effluent. De même les colorants sont les plus résistants à la dégradation. Donc des méthodes et technologies spécifiques pour éliminer les colorants de différents types de flux d'eaux usées, sont souhaités. [32]

## II.5. Procédés d'élimination des colorants

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus au moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre, ces rejets textiles compte tenu de leur hétérogénéité de composition, seront soumis à une chaîne par étapes successives de traitement pour les éliminer. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble (dégrillage, dessablage, déshuilage), suivi d'une dépollution par différentes technologies [33]. Dans le tableau 3, sont rassemblées les différentes technologies de dépollution des effluents textiles.

**Tableau 3** : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients. [33]

TECHNOLOGIE	EXEMPLE	AVANTAGES	INCONVENIENTS
COAGULATION/ FLOCCULATION	Alun ; Chaux ; FeCl <sub>3</sub> ; Polyélectrolytes ;	Equipement simples ; Décoloration ; Relativement rapide ; Réduction significative de la DCO	Formation de boues ; Adjonction de produits chimiques nécessaires ; Fonctionnement onéreux ; Coagulants non réutilisables ; Réduction spécifique de la couleur ; peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO.
FILTRATION SUR MEMBRANES	Osmose inverse ; Nanofiltration ; Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide ; Pas d'addition de produits chimiques ; Faible consommation énergétique ; Réduction de la couleur ; Grands volumes traités.	Investissement important ; Sélectif ; Encrassement rapide des membranes ; Pré et post traitements nécessaires.
ADSORPTION	Carbone activé ; Silice.	Réduction efficace de la couleur ; Technologie simple ; Faible coût pour certains adsorbants.	Investissement et coûts de fonctionnement élevés ; Lent et limité en volume ; Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible ; Sélectif ; Formation de boues
OXYDATION CHIMIQUE	Ozone ; Réactif de Fenton ; Chloration.	Traitements de gros volumes ; Diminution nette de la coloration ; Décoloration rapide et efficace ; Opération simple ; Oxydant puissant.	Investissements et coûts de fonctionnements très élevés ; Efficacité limitée pour certains colorants ; Produits d'oxydation inconnus ; Coûts élevés ; Formation de sous produits de chloration (trihalométhanes) cancérigènes.

### III.1. Introduction

Les déchets forestiers et agricoles constituent un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs [33] ont indiqué l'importance économique de leur exploitation potentielle. L'une des caractéristiques de ces déchets est leur richesse en composés organiques biodégradables, permettant leur valorisation éventuelle. D'une façon générale, les résidus agricoles et agroalimentaires sont utilisés pour l'alimentation animale voire humaine, comme amendement organique, comme source d'énergie, comme matériaux de constitution, etc. Cependant, il faut souligner qu'une grande partie de ces déchets n'est pas valorisée et souvent est abandonnée ou incinérée à l'air libre. Il semble donc intéressant de trouver de nouvelles voies pour promouvoir ces matériaux [34].

Dans le but de la valorisation de ces déchets, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention des colorants ont été testés. Cette étude repose sur la proposition d'un support naturel qui est les écorces de grenade. Ces dernières ont été utilisées dans l'adsorption des différents polluants à l'état brut. Ceci a aussi permis d'examiner l'effet de ces traitements sur la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution des milieux aqueux [35].

### III.2. Définition

Les écorces de grenade sont la croûte qui recouvre le fruit et ne permet pas aux grains de se dessécher et de s'effriter. L'écorce du fruit du grenadier est également appelée « malicorium », il s'agit de la partie dure du fruit qui représente environ 50% du poids total de la grenade [35]. Elle est généralement utilisée séchée, sous la forme de morceaux brunâtres ou vert rougeâtre à l'extérieur, un peu verruqueux, brillants, jaunâtre sur la face intérieure concave, portant souvent l'empreinte des graines qui y étaient incrustées. Ces fragments sont de consistance coriace, ils sont formés d'un parenchyme de cellules à parois minces, au milieu desquelles on distingue des groupes de cellules pierreuses et des faisceaux fibro-vasculaires. La saveur de l'écorce de grenade est amère et astringente [36].

### III.3. Composition

L'écorce du fruit contient deux importants acides hydroxybenzoïques, l'acide gallique et l'acide ellagique. Elle renferme également des acides hydroxycinnamiques, des dérivés de

flavones, des molécules de coloration jaune et des anthocyanidines, responsables de la couleur rouge des grenades. De nombreux ellagitanins sont aussi présents, tels que la punicaline, la punicalagine, la granatine A et la granatine B [37]. Ces tanins représentent jusqu'à 28% de l'épiderme du fruit [38] Comme on peut trouver avec un faible pourcentage la pelletiérine.

### **III.4. Utilisations de la peau de grenade**

L'écorce de grenade est employée en médecine humaine pour le traitement de maladies diverses, tels que les maladies de la peau, les vers parasites, les ulcères, la fièvre, les diarrhées et les infections microbiennes. Ces dernières années, le grenadier a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches scientifiques qui ont démontré ses effets antimicrobiens, antioxydants et même anti-cancers [39].

#### **III.4.1. Usages empiriques et traditionnels**

Les Egyptiens, au VII<sup>ème</sup> siècle avant J.C., connaissaient les effets vermifuges de l'écorce de grenade et mettaient à profit l'effet astringent du tanin contenu dans l'écorce, la fleur et le fruit du grenadier. Hippocrate (père de la médecine) recommandait l'usage de l'écorce sèche de grenade comme lavement pour la dysenterie, La pharmacopée et la médecine traditionnelles chinoise font aussi référence au grenadier, ainsi, la peau de la grenade séchée est reconnue pour ses propriétés astringentes pour l'intestin, pour « arrêter le sang » et pour « chasser les parasites ». Elle est ainsi indiquée en cas de diarrhée chronique, dysenterie chronique, prolapsus rectal, spermatorrhée, accumulation des parasites, douleurs abdominales. La peau séchée de la grenade est alors utilisée en décoction, à raison de 2,8 à 5 g par jour, ou en usage externe, en lavage local avec la décoction ou par application de poudre de peau de grenade séchée. Ainsi, au XIX<sup>ème</sup> siècle, les fleurs et l'écorce du fruit du grenadier sont reconnues pour être toniques et astringentes, on les emploie dans le traitement des hémorragies passives, les écoulements muqueux avec atonie. A la même époque, il semblerait que l'écorce du fruit du grenadier soit considérée, par les médecins perses et tibétains, comme remède des fièvres intermittentes [40].

#### **III.4.2. Usages thérapeutiques**

##### **III.4.2.1. Prévention des maladies digestives**

L'écorce, la peau et les feuilles sont utilisées pour calmer les perturbations gastriques et les diarrhées dus aux problèmes digestifs .Selon Al-Yahya, l'extrait aqueux de l'écorce de

grenade contient des substances qui réduisent la diarrhée par inhibition de la motilité intestinale ainsi que l'accumulation de fluides intestinaux. Les écorces du fruit sont utilisées aussi contre les parasites intestinaux, en particulier le vers solitaire (ténia) et la dysenterie amibienne. Elles contiennent des alcaloïdes, dont la pelletière, vermifuge efficace contre le ténia, inscrit au Codex de la pharmacopée française depuis 1937 [41].

#### **III.4.2.2. Propriétés anti-inflammatoires**

L'extrait de l'écorce de grenade possède aussi des propriétés anti inflammatoire et antiulcérogénique [42].

#### **III.4.2.3. Activité antioxydante**

L'extrait aqueux de l'écorce de grenade est caractérisé par un pouvoir antioxydant. Dans le jus de grenade, les principaux polyphénols antioxydants sont les ellagitannins et les anthocyanines. Les ellagitannins comptent pour 92% de l'activité antioxydante du jus de grenade et sont concentrés dans l'écorce, les membranes et les moelles du fruit [43].

#### **III.4.2.4. Activité antibactérienne**

L'écorce du fruit de *Punica granatum* possède, in vitro, une activité antimicrobienne remarquable sur des souches pathogènes. La combinaison unique des tanins et des alcaloïdes issus de cette écorce, ainsi que leur action synergique, explique probablement cette activité antibactérienne non retrouvée dans d'autres fruits également riches en tanins et en alcaloïdes [44].

#### **III.4.2.5. Propriétés antiseptiques**

Une autre étude publiée par Al-Saeed et al, a révélé l'efficacité de l'extrait éthanolique de l'écorce de grenade dans le traitement des plaies infectées par des champignons chez les lapins, prouvant la propriété antiseptique de l'écorce de grenade. Egalement, l'extrait iso flavonoïdes de l'écorce de grenade peut avoir un effet significatif sur l'amélioration des paramètres reproductifs chez les males des lapins.

### **III.4.3. Utilisations en agroalimentaire**

Nous citons ici quelques utilisations dans le domaine alimentaire.

### III.4.3.1. Conservation des produits carnés

Des études expérimentales ont montré que l'extrait de la poudre de la peau de grenade peut être utilisé comme conservateur naturel dans les produits carnés [45].

### III.4.3.2. Stabilisation de l'huile de tournesol

Une étude récente a démontré que l'extrait méthanolique de la peau de grenade améliore la stabilité oxydative de l'huile de tournesol, à différentes concentrations. L'extrait de la peau de grenade a une efficacité de stabilisation comparable aux antioxydants synthétiques classiques [46].

### III.4.3.3. Formulation d'un jus moins sucré

Une étude réalisée par Janeth et al a porté sur la formulation d'un jus et d'une gelée de jus de grenade additionné d'un extrait de l'écorce. Les résultats montrent que la additionnée de l'extrait de l'écorce présente des propriétés rhéologiques similaires à celles des gelées commerciales. Ainsi, un jus de grenade moins sucré, pauvre en calories a été fabriqué, par l'ajout de l'extrait de l'écorce de grenade, ce jus est riche en antioxydants tout au long de la période de conservation (08 semaines).

Son utilisation pour éliminer les polluants qui sont les colorants, est l'objectif de notre étude.

## IV.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé : Les Ecorces de grenade (EG). Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbant utilisé : le Jaune Bézacryl (JB) sur des Ecorces de Grenade (EG).

## IV.2.Matériel et produits chimiques utilisés

### IV.2.1.Matériel utilisés

Pour nos expériences, nous avons utilisé le matériel suivant :

- **Hachoir** : de marque Cobra electronic pour broyer les écorces de grenade ;
- **Tamiseuse**: L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque RETSCH AS400 équipée d'une série de tamis de marque RETSCH de différentes dimensions. La durée du tamisage est de 10 min ;
- **pH mètre**: La mesure du pH et de la température des solutions aqueuses du Jaune Bezacryl (JB), a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque BOECO BT-675, muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la lecture de la température. L'appareil est préalablement étalonné avant chaque utilisation avec des solutions tampons de pH 4, 7 et 9. Le pH des solutions aqueuses est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentrations égales à 0.1N ;
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (Solution de JB–Ecorces de grenade (EG) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20 dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 5000 trs/min pendant 3 minutes ;
- **Balance** : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision égale à  $\pm 0.0001$  g ;
- **Multimètre**: La conductivité de l'eau distillée a été mesurée avec un multimètre à affichage numérique de marque INOLAB WTW Séries Multi 720 ;
- **Plaque chauffante** : L'agitation et le chauffage des solutions, ont été réalisées sur une plaque chauffante de marque SI Analytics Gmbh ;
- **Spectrophotomètre** : Les absorbances des solutions de JB ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau de marque SHIMADZU équipé

d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la Transmittance T.

### IV.2.2. Produits chimiques

Nous donnons dans le tableau 4 quelques caractéristiques des produits chimiques utilisés.

**Tableau 4:** Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Nomenclature	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Chlorure d'hydrogène	HCl	36.46	36.5-38	Honeywell
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40.00	98-100.5	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de sodium	NaCl	58.44	99.0-100.5	PROCHIMA-SIGMA
Méthano	CH <sub>3</sub> OH	32.00	99.9	CARLO ERBA

## IV.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant

### IV.3.1. Préparation

Les Ecorces de grenade (EG), ont été lavées soigneusement sous agitation avec de l'eau de robinet puis avec de l'eau distillée chauffée, jusqu'à disparition totale de la coloration jaune et séchées dans une étuve à 90° C pendant 12 h. Nous avons ensuite procédé au broyage et au tamisage à l'aide d'une série de tamis de dimensions, 1, 1,4 et 2 mm. Les particules récupérées sont de diamètre en mm : < 1 ; (1,4-2) et > 2. L'adsorbant est ensuite stocké dans des flacons.

### IV.3.2. Caractérisation

Les échantillons préparés, ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que : La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), la Diffraction des Rayons X (DRX). Nous avons également déterminé quelques paramètres physico-chimiques tels que : les masses volumiques, réelle et apparente, le pH d'équilibre, le pH du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ), le taux de cendres et le taux d'humidité.

### IV.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse qui consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge. Les molécules organiques soumises à ce rayonnement absorbent ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration. Suivant les types de liaisons et de fonctions chimiques présentes dans le milieu, un spectre infrarouge caractéristique de l'échantillon ou de sa surface analysée est obtenu [47]. Elle utilise le domaine infrarouge moyen qui s'étend de  $4000\text{cm}^{-1}$  à  $400\text{cm}^{-1}$ . L'analyse de nos échantillons a été réalisée à l'Université A.MIRA de Béjaïa avec un spectrophotomètre de marque Agilent Technologies Cary 630 FTIR, piloté par un micro-ordinateur.

### IV.3.2.2. Analyse par Diffraction des Rayons X(DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés et la présence des cristallites dans l'échantillon analysé, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. Le principe est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg [48].

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Avec :

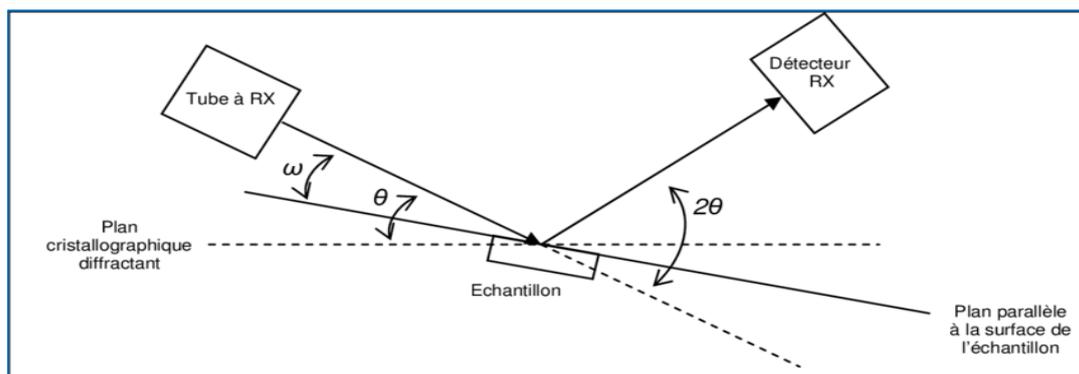
$d_{hkl}$ : Distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl) ;

$\theta$ : Angle d'incidence des rayons X ;

$n$  : Ordre de réflexion (nombre entier) ;

$\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X.

La figure 5, représente le principe de fonctionnement de la Diffraction des Rayons X.



**Figure 5:** Principe du fonctionnement de la DRX.

Nos échantillons ont été analysés à l'université A.Mira de Bejaïa dans un appareil de marque Rigakuminiflex.

#### IV.3.2.3. Détermination des paramètres physico-chimiques

- **Le volume poreux total :**

Les masses volumiques réelle et apparente permettent de déterminer le volume poreux total selon l'équation (2):

$$V. P. T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \quad (2)$$

- **Masse volumique apparente :**

Pour déterminer la masse volumique apparente, nous avons adopté le mode opératoire suivant : Nous avons introduit dans une éprouvette de 10 mL, 1g d'écorces de grenade puis complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

L'expression de la masse volumique apparente est donnée dans l'équation (3).

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_{app}} \quad (3)$$

Avec :

$\rho_{app}$  : Masse volumique apparente (g/mL) ;

$m$  : Masse de l'adsorbant (g) ;

$V_{app}$  : Volume d'eau distillée ajoutée (mL).

- **Masse volumique réelle**

Pour la déterminer, nous avons appliqué le mode opératoire suivant [49]:

Nous avons d'abord séché les écorces de grenade à 110°C dans une étuve de marque Binder pendant 24 heures. Après séchage, nous avons prélevé 1g de cet échantillon, nous l'avons introduit dans un pycnomètre et complété avec du méthanol jusqu'au trait de jauge.

La masse volumique réelle est calculée selon la relation (3):

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{m}{V_{\text{réel}}} \quad (3)$$

Avec:

$\rho_{\text{réelle}}$  : Masse volumique réelle (g/mL) ;

$m$  : Masse de l'adsorbant (g) ;

$V_{\text{réel}}$  : volume réel (mL).

#### • Taux d'humidité

La teneur en eau est l'un des facteurs importants qui influence la capacité d'adsorption d'un adsorbant et pour la déterminer nous avons appliqué la méthode suivante [49]: Nous avons introduit dans un creuset séché à 110°C et refroidi, une masse de 2 grammes d'écorces de grenade. L'ensemble est ensuite placé dans l'étuve chauffée à 110°C, pendant 24 heures. Après refroidissement, nous avons repesé l'échantillon et le creuset et déterminé le taux d'humidité selon la relation (4).

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} (\%) \quad (4)$$

Avec :

$m_1$  : Masse du creuset vide et sec (g) ;

$m_2$  : Masse du creuset et de l'adsorbant avant étuvage (g) ;

$m_3$  : Masse du creuset et de l'adsorbant après étuvage et refroidissement (g).

#### • Taux de cendres

C'est la fonction globale exprimée en pourcentage, des cendres restant après combustion de l'échantillon. Nous avons introduit 5g d'écorces de grenade dans un creuset en céramique. L'ensemble est placé dans un four réglé à 550°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et maintenu pendant 2 heures à la température finale de chauffe. Après refroidissement, l'échantillon est placé dans un dessiccateur puis pesé et le creuset vide est repesé. Le taux de cendres (%) est calculé selon l'équation (5).

$$\text{Taux de cendres} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (5)$$

Avec :

$m_1$  : Masse du creuset vide et sec (g) ;

$m_2$  : Masse du creuset et de l'adsorbant avant combustion (g) ;

$m_3$  : Masse du creuset et des cendres après refroidissement (g).

- **pH d'équilibre**

Nous avons chauffé sur une plaque chauffante 50 mL d'eau distillée à 80°C avec une vitesse d'agitation de 300 trs/min. Ensuite nous avons procédé au chauffage à reflux de cette eau avec 2 g d'adsorbant à 60°C pendant 30 minutes. Après refroidissement, nous avons mesuré le pH [48].

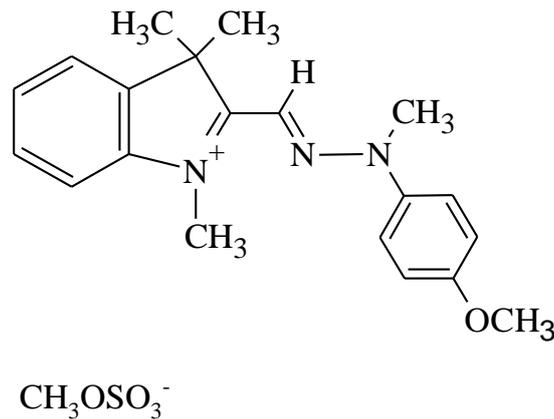
- **pH du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ )**

Il correspond à la valeur du pH, pour laquelle, la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle [50]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans le mécanisme. Pour déterminer le  $pH_{pzc}$ , des essais, ont été réalisés par une méthode simple et rapide. Nous avons préparé des solutions d'eau distillée à différents pH (2, 4, 6, 8, 10, et 12). Nous avons prélevé 50 mL de chaque solution à laquelle, nous avons ajouté 1 g d'écorces de grenade. Les suspensions ont été maintenues en agitation à une vitesse de 300 trs/min et à température ambiante, pendant 48h. A la fin de la manipulation, nous avons mesuré le  $pH_f$ . Le  $pH_{pzc}$  est le point d'intersection

( $pH_f - pH_i$ ) en fonction du  $pH_i$ .

#### IV.4. Caractérisation de l'adsorbat (JB)

L'adsorbat utilisé dans notre étude est un colorant textile basique qui est le Jaune Bézacryl (JB) fourni par l'entreprise de fabrication de divers textiles ALFADITEX (Remila, Bejaia, Algérie) dont la formule développée est représentée sur la figure 6 et les principales propriétés sont résumées dans le tableau 5.



**Figure 6 :** Formule développée du Jaune Bézacryl.

**Tableau 5:** Caractéristiques physico-chimiques du Jaune Bézacryl.

Nom usuel	Formule chimique	Type	Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Solubilité dans l'eau	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
Jaune Bézacryl	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	Basique	433,52	Elevée	412

#### IV.4.1.Spectrophotométrie UV-Visible

Cette technique est basée sur la mesure de la Transmittance T ou de l'absorbance A des solutions colorées contenues dans des cuves transparentes en verre ayant une longueur du trajet d'absorption égale à l. En général, entre la concentration d'un analyte absorbant et l'absorbance, il existe une relation linéaire qui s'exprime par l'équation de Beer-Lambert.

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C = - \log T \quad (6)$$

Avec :

**A** : Désigne l'absorbance ;

**I<sub>0</sub>**: Intensité du rayon incident (cd : candella) ;

**I** : Intensité du rayon transmis (cd : candella) ;

**ε**: Le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données (L/mol.cm);

**I** : Longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la cuve ou cellule en cm) ;

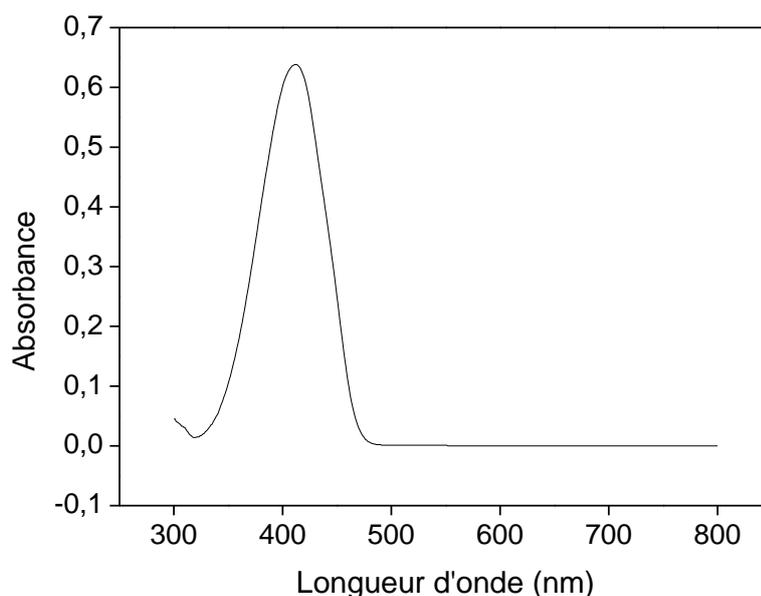
**C** : La concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/L) ;

**T** : Transmittance.

## IV.5. Protocole expérimental

### IV.5.1. Méthode de dosage

Les solutions du JB ont été analysées avec un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau. Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  correspondant au maximum d'absorption du colorant.  $\lambda_{\max}$  est déterminée après balayage des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de colorant à différentes concentrations. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 7.



**Figure 7** : Spectre d'absorption de JB.

### IV.5.2. Préparation des solutions

La solution mère de JB de concentration égale à 1g/L, a été préparée en faisant dissoudre 1g de JB dans un litre d'eau distillée de conductivité 1.1 à 2.6  $\mu\text{s/cm}$ . Des solutions de concentrations plus faibles (20,40, 60,80, 120 et 200 mg/L) ont été préparées par dilution

de la solution mère dans de l'eau distillée. Le pH des solutions est ajusté à l'aide de solutions de NaOH et HCl, de concentrations égales à 0,1N.

Les solutions étalons de concentration en JB variant de 1 à 10 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 100 mg/L à pH 2, 4, 6, 7,8 et 10, puis analysées à la longueur d'onde  $\lambda$  égale à 412 nm correspondant au maximum d'absorption du Jaune Bézacryl. La figure 8, représente les courbes d'étalonnage à différents pH.

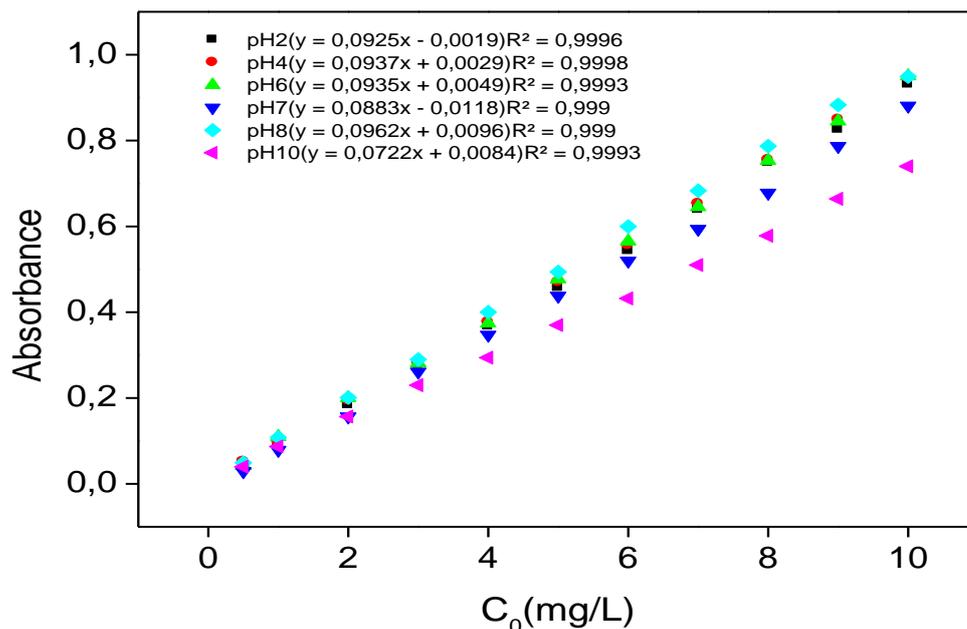


Figure 8 : Courbes d'étalonnage de JB à différents pH.

## IV.6. Essais d'adsorption du Jaune Bezacryl (JB) sur les Ecorces de grenade (EG)

Les Ecorces de Grenade lavées, ont été séchées à l'étuve à 100°C pendant 24 heures puis déposées dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation ultérieure dans des essais d'adsorption.

### IV.6.1. Protocole expérimental

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers couverts par de l'aluminium afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH. Une quantité EG est introduite dans un erlenmeyer avec 500 mL de la

solution de Jaune Bezacryl (JB) à une concentration donnée  $C_0$  (mg/L). Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'adsorbât et l'adsorbant.

Après un temps d'agitation donné, un volume de 5mL de solution de colorant est prélevé et centrifugé à 5000 trs/min pendant 3 minutes. La concentration résiduelle en adsorbât est suivie par spectrophotométrie UV-Visible après établissement d'une courbe d'étalonnage. Après avoir déterminé le temps d'équilibre, le même protocole expérimental a été suivi pour l'étude des autres paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la capacité d'adsorption :

- La granulométrie de l'adsorbant ;
- La masse de l'adsorbant ;
- La concentration initiale de l'adsorbât ;
- Le pH de la solution de colorant ;
- La vitesse d'agitation ;
- La température du milieu réactionnel.

#### IV.7. Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination :

Les pourcentages d'élimination à l'instant  $t$  et à l'équilibre  $t_e$  et La quantité adsorbée  $q_t$  sont calculées respectivement calculée à partir des relations suivantes [49] :

$$\text{Pourcentage d'élimination à l'instant } t \text{ (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (7)$$

$$\text{Pourcentage d'élimination à l'équilibre } t_e \text{ (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (8)$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale du colorant (JB) (mg/L) ;

$C_t$  : Concentration résiduelle du colorant (JB) à l'instant  $t$  (mg/L) ;

$C_e$  : Concentration résiduelle du colorant (JB) à l'équilibre  $t_e$  (mg/L) ;

## V.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons d'abord les résultats de la caractérisation de notre adsorbant (EG). Nous aborderons ensuite les résultats des tests d'adsorption d'un polluant textile qui est le Jaune Bezacryl (JB) par notre adsorbant (EG).

Il s'agit de proposer le schéma le plus approprié permettant d'éliminer le plus possible ce polluant qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental d'une part et la valorisation d'un déchet agricole (EG). Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des principaux paramètres du processus d'adsorption du système JB/EG tels que : la concentration en polluant, la concentration de la suspension des EG, la vitesse d'agitation, la température et le pH du milieu réactionnel.

## V.2. Caractérisation de l'adsorbant

### V.2.1.Caractéristiques physico-chimiques

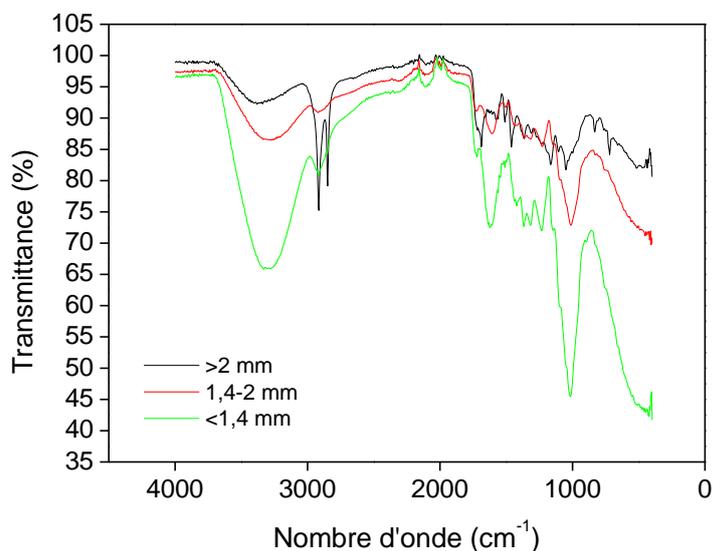
Les caractéristiques physico-chimiques des EG (1,4 - 2mm) sont rassemblées dans le tableau 7. Il ressort de ce tableau que notre adsorbant a un pH acide, de faibles masses volumique réelle et apparente, un volume poreux important et des taux d'humidité et de cendres modérés.

**Tableau 6:** Caractéristiques physico-chimiques des EG (1,4 –2mm).

Caractéristique	Valeur
pH	6,41
pH <sub>pzc</sub>	6.85
Masse volumique réelle (g/mL)	1,43
Masse volumique apparente (g/mL)	0,106
Volume poreux total (mL/g)	8.73
Taux d'humidité (%)	9,87
Taux de cendres(%)	22.44

## V.2.2. Analyse par spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Nous représentons sur la figure 9 les spectres Infra Rouge des EG de différentes granulométries.



**Figure 9 :** Spectres IR des EG de différentes granulométries.

Dans les tableaux 7 à 9, sont rassemblés les différents groupements présents sur ces spectres. L'identification des groupements fonctionnels présents a été faite à l'aide du logiciel panorama 3.1 (c'est un logiciel permettant l'analyse des spectres IR et l'identification des groupements fonctionnels présents sur ces spectres).

**Tableau 7 :** Bandes de vibration IR des EG de granulométrie <1,4mm.

Bandes observées (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
(3450-3225)	$\nu$ (O-H)
(2975-2845)	$\delta$ (-CH)
(1475-1415)	$\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
(1125- 1000)	$\nu$ (C-O)

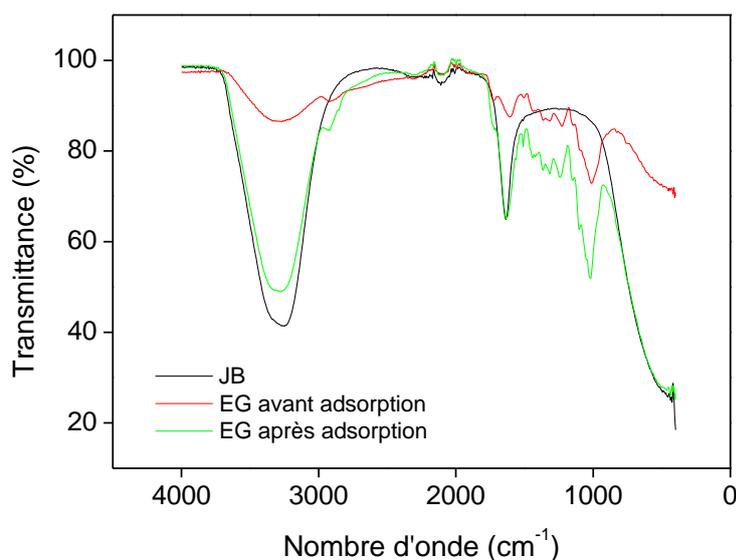
**Tableau 8 :** Bandes de vibration IR des EG de granulométrie (1,4–2) mm.

Bandes observées (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
(3450- 3225)	$\nu$ (O-H)
(2975- 2845)	$\delta$ (-CH)
(1475- 1415)	$\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
(1125- 1000)	$\nu$ (C-O)

**Tableau 9 :** Bandes de vibration IR des EG de granulométrie >2mm.

Bandes observées (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
(3450-3300)	$\nu$ (O-H)
(2975-2840)	$\delta$ (-CH <sub>2</sub> )
(1475-1445)	$\delta$ (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
(1400-1300)	$\nu$ (O-H)
(1070-1020)	$\nu$ (C-O)

Nous avons également analysé les EG après adsorption de granulométrie comprise entre 1,4 et 2 mm. Nos résultats sont représentés sur la figure 10.

**Figure 10 :** Spectre Infrarouge du colorant JB, des écorces de grenade avant et après adsorption de fraction 1,4-2mm.

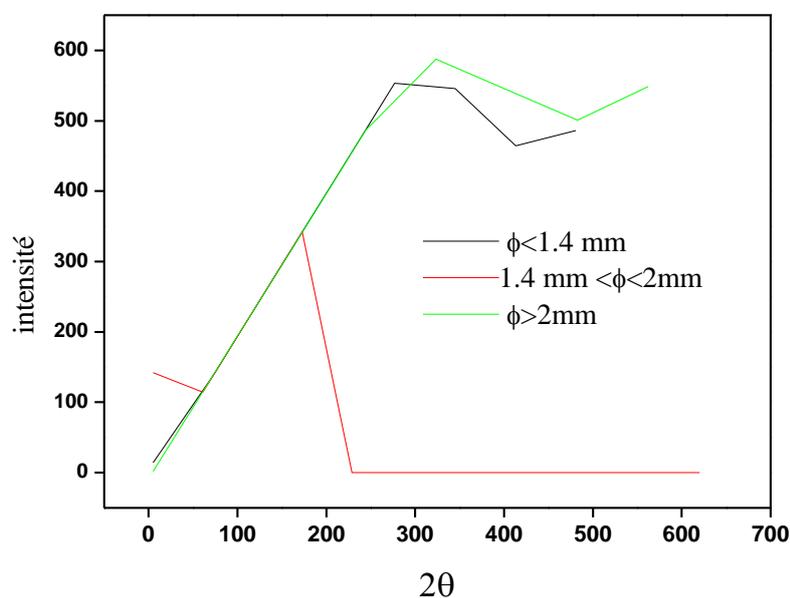
**Tableau 10:** bandes de vibration IR des écorces de grenade après adsorption de fraction 1,4-2mm

Bandes observées (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
(3450-3300)	$\nu$ (O-H)
(1400- 1300)	$\nu$ (O-H)
(1070- 1020)	$\nu$ (C-O)

L'analyse par spectrophotométrie Infrarouge effectuée sur les EG a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables à OH, CH et CO. Par ailleurs nous remarquons que l'intensité du pic caractéristique de la fonction OH diminue avec l'augmentation de la fraction de l'adsorbant, par contre l'intensité du pic caractéristique de C-H augmente avec l'augmentation de la fraction.

### V.2.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

Sur la figure 11 sont rassemblés les Diffractogrammes des Rayons X des EG de différentes granulométries.



**Figure 11:** Diffractogrammes des Rayons X des EG de différentes granulométries.

Il apparaît sur la figure 11 que les Diffractogrammes des Rayons X des EG ne présentent pas de pics et ce quelque soit la granulométrie. Nous pouvons donc conclure que notre adsorbant est amorphe.

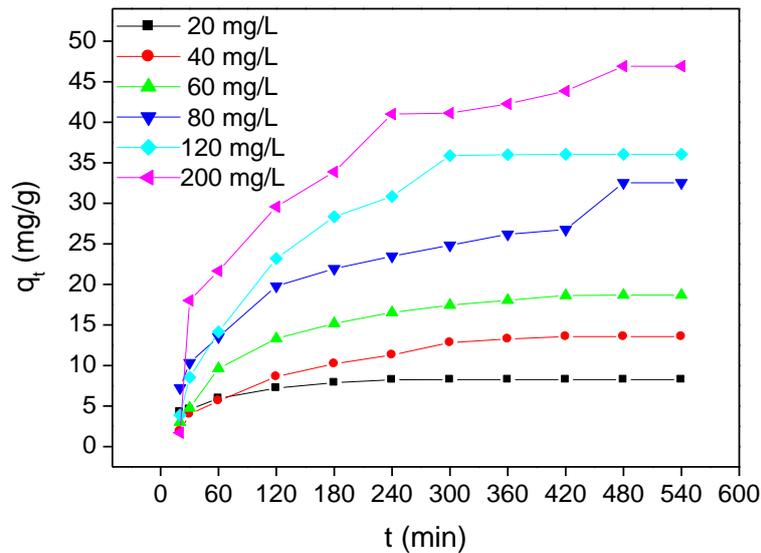
### **V.3. Résultats des tests d'adsorption du Jaune Bezacryl (JB)**

#### **V.3.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur le phénomène d'adsorption**

Dans cette partie nous nous intéresserons à l'influence des paramètres suivants : le temps de contact (JB/EG), la concentration de JB, la vitesse d'agitation, la granulométrie et la masse des EG, le pH et la température du milieu réactionnel sur la quantité de colorant adsorbée.

##### **V.3.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en JB**

Le but d'étudier l'influence du temps de contact JB/EG comme premier paramètre est de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Nous avons réalisé nos expériences dans les conditions suivantes : à une température de 20 °C, une vitesse d'agitation de 300 trs/min avec une masse d'adsorbant de 1g et une granulométrie comprise entre 1,4 et 2 mm, un volume de la solution de JB de 500 mL, à pH 7 et pour des concentrations en colorant de 20, 40, 60, 80, 120 et 200 mg/L. La figure 12 montre l'évolution de la quantité de colorant adsorbée  $q_t$  par les EG en fonction du temps de contact  $t$ .



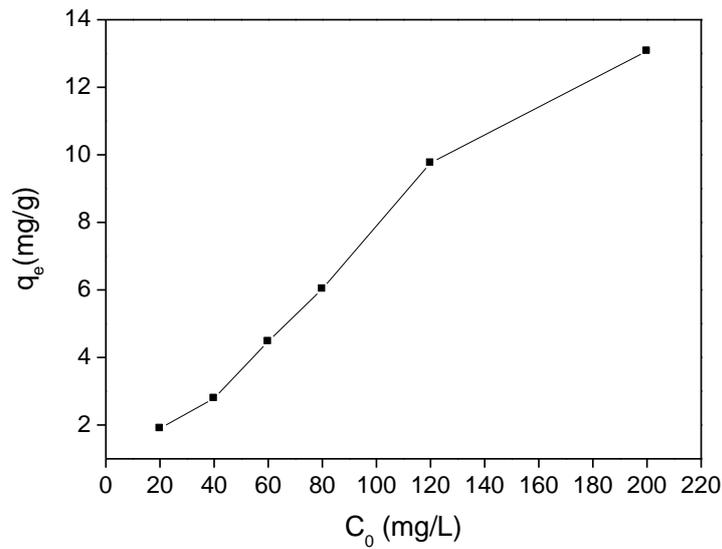
**Figure 12:** Evolution de la quantité de JB adsorbée par les EG en fonction du temps de contact.

(pH=7 ; V=500 mL ; m=1g ;  $\omega$ = 300 trs/min ;  $\phi$  = (1,4-2) mm et T=20°C).

L'analyse de la figure montre que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 8 heures pour la concentration la plus élevée en colorant (200 mg/L. Les cinétiques rapides du processus d'adsorption au début de la réaction peuvent être expliquées par le nombre important de sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant. Au fur et à mesure que le taux de recouvrement de la surface augmente, l'accessibilité aux sites vacants restants devient difficile, par conséquent, les vitesses d'adsorption deviennent.

Afin de s'assurer que l'équilibre d'adsorption est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, nous avons fixé la durée de contact JB/EG à 9 heures pour la suite des tests d'adsorption. L'adsorption de JB dépend fortement de sa concentration initiale. En effet, une augmentation de cette dernière conduit à un accroissement de la quantité de JB éliminée, ceci est due à l'augmentation de la force d'entraînement (gradient de concentration) [40].

La figure 13 représente l'influence de la concentration initiale en JB sur la quantité fixée à l'équilibre. Il ressort de la figure 13 que la quantité de JB adsorbée par les EG augmente avec la concentration initiale en JB en effet elle varie de 1.9 à 13.07 mg/g lorsque la concentration varie de 20 à 200 mg/L.

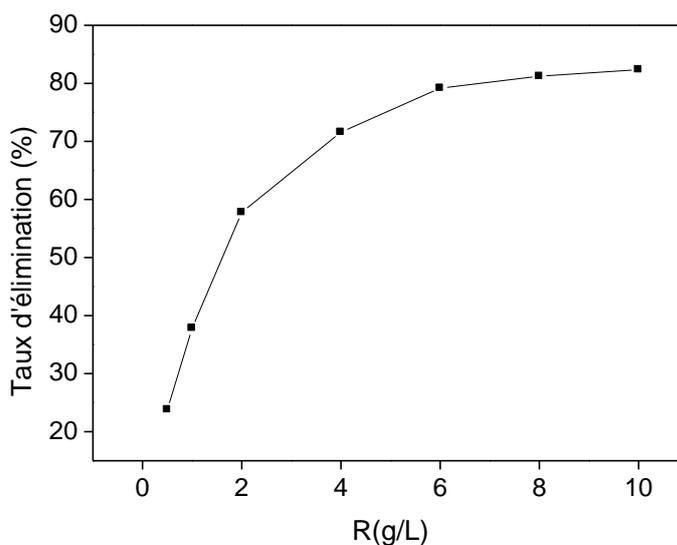


**Figure 13:** Évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale en JB.

(pH=7 ; V=500 mL ; m=1g ;  $\omega$ = 300 trs/min ;  $\phi$  = (1,4-2) mm et T=20°C).

### V.3.1.2. Influence de la concentration de la suspension des EG

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension des EG sur l'adsorption du colorant JB (figure 14), a été réalisée avec un volume de la solution de colorant de 100 mL, une concentration de 200 mg/L, à pH 6, une vitesse d'agitation de 300 trs/min, pour la fraction des EG comprise entre 1,4 et 2 mm et à une température d'environ 20°C. Nous constatons que le taux d'élimination de JB par les EG augmente avec l'accroissement de la concentration en EG en effet, il passe de 23,80 à 82,35% quand la concentration des EG en suspension passe de 0,5 à 10 g/L.



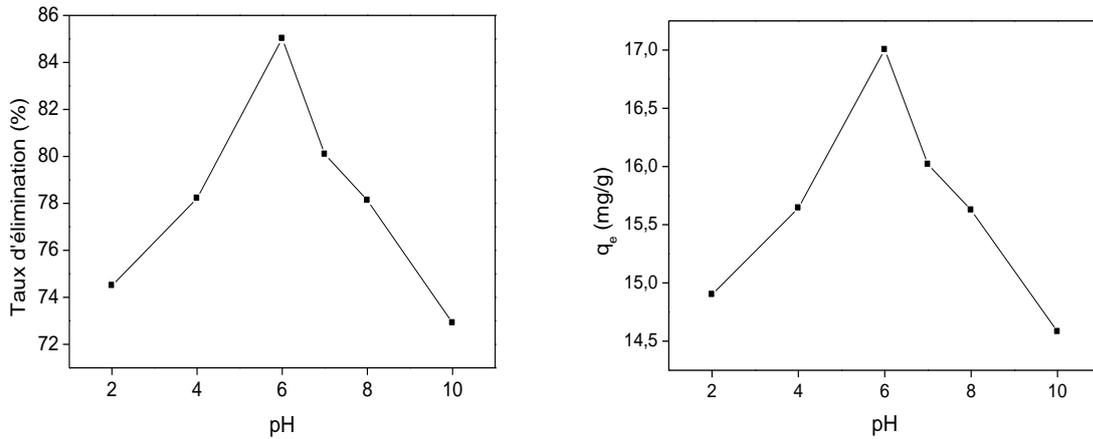
**Figure 14 :** Effet de la concentration de la suspension des EG (g/L) sur le taux d'élimination de JB.

(pH=7 ;  $C_0=200\text{mg/L}$  ;  $\omega=300\text{trs/min}$  ;  $T=20\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $V=100\text{mL}$  et  $\phi= (1,4 -2)$  mm).

### V.3.1.3. Influence du pH

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'effet du pH sur la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre. L'adsorption du colorant JB a été réalisée sur les EG de masse 1 g, dans un volume de 100 mL de la solution de colorant de concentration 200 mg/L, une vitesse d'agitation de 300 trs/min, une température de 20°C, pour la fraction des EG comprise entre 1,4 et 2 mm et des pH de 2, 4, 6, 7, 8 et 10. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 15.

L'analyse de la figure 15, montre que pour des pH variant de 2 à 6, le taux d'élimination passe de 74,50 à 85,02 et la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) de 14,90 à 17,00 mg/g ensuite ces grandeurs diminuent. La capacité d'adsorption de l'adsorbant utilisé dépend du pH de la solution. Pour  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , ( $\text{pH}_{\text{pzc}}=6,89$ ), l'adsorbant est chargé positivement et l'adsorbant se trouve sous deux formes moléculaire et cationique. L'adsorbant se fixe sur la surface de l'adsorbant grâce à une interaction électrostatique entre la forme moléculaire de l'adsorbant et la charge positive de l'adsorbant grâce aux liaisons de Van der Waals. Pour  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , la diminution de la rétention du Jaune Bezacryl peut s'expliquer par l'excès en ions  $\text{OH}^{-1}$  qui entourent les cations du colorant par attraction électrostatique, ce qui les empêchent d'être retenus sur les sites anioniques de l'adsorbant.

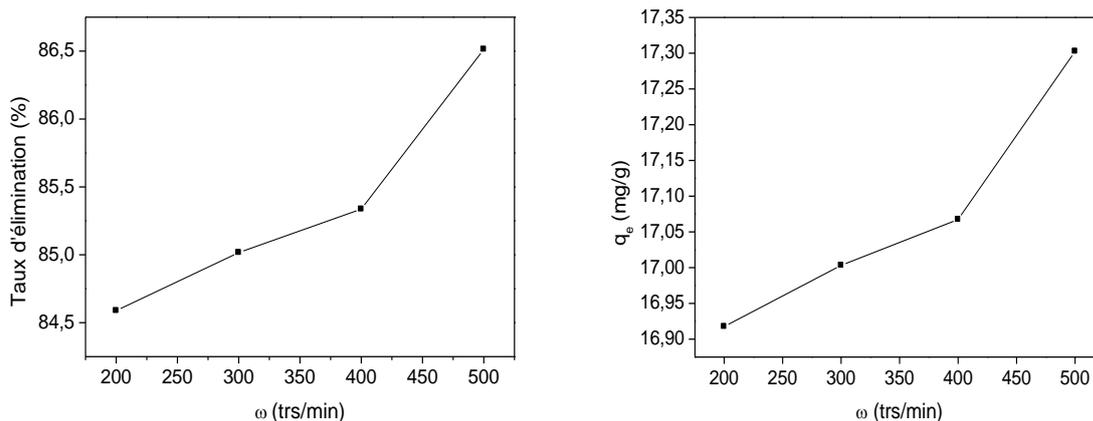


**Figure 15 :** Evolution de la quantité adsorbée en colorant JB en fonction du pH. (m=1g ;  $\omega=300$ trs/min ; V=100 mL; C<sub>0</sub>=200mg/L ;  $\phi=(1,4 -2)$  mm et T=20°C).

### V.3.1.4. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important, en effet, l'agitation permet d'homogénéiser la distribution des molécules du colorant dans la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite de diffusion qui entoure les grains d'adsorbant. Pour cela, nous avons mis en contact des solutions de concentration initiale de 200 mg/L à un pH égal à 6 avec 1 g d'adsorbant à des vitesses d'agitation de 200, 300, 400, et 500 trs/min. Nos résultats sont représentés sur la figure 19.

Les courbes de la figure 16, montrent que, le taux d'élimination du colorant JB augmente avec la vitesse d'agitation en effet il passe de 84,59 à 86,51 % et la quantité adsorbée q<sub>e</sub> varie de 16,92 à 17,30 mg/g pour les vitesses d'agitation respectivement égales à 200 et 500 trs/min. Ceci peut s'expliquer par une meilleure dispersion de JB à la surface des EG au fur et à mesure que la vitesse augmente.



**Figure 16 :** Évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction de la vitesse d’agitation.

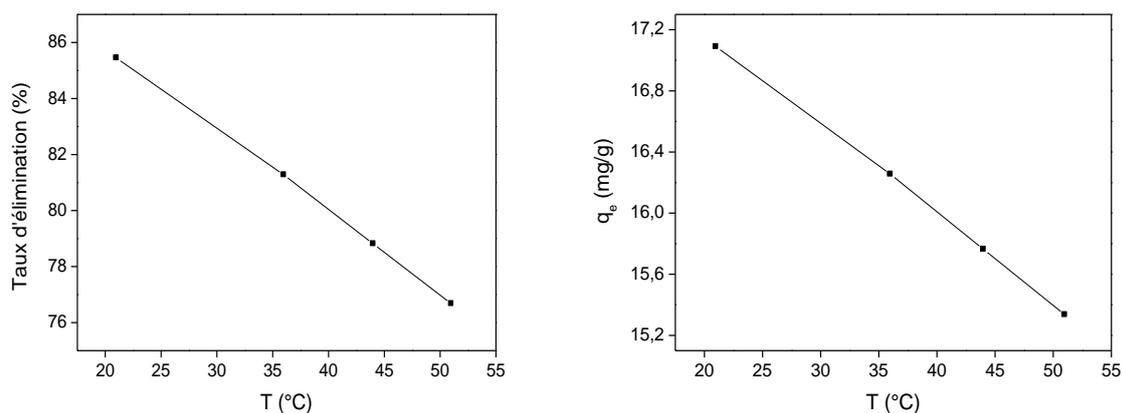
(pH=6 ;  $C_0= 200\text{mg /L}$  ;  $m= 1\text{g}$  ;  $V= 100\text{ mL}$  ;  $\phi = (1,4 -2)\text{ mm}$  et  $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ )

### V.3.1.5. Influence de la température

L’adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique [50]. Dans le cas de notre étude, nous avons travaillé à des températures de : 21, 36, 44 et 51 °C. Nos résultats sont représentés sur la figure 17.

**Tableau 11 :** Évolution du taux d’élimination et la quantité adsorbée en colorant en fonction de la température

T (°C)	R%	$q_e(\text{mg/g})$
21	85,4438	17,0887
36	81,2727	16,2545
44	78,8128	15,7625
51	76,6737	15,3347

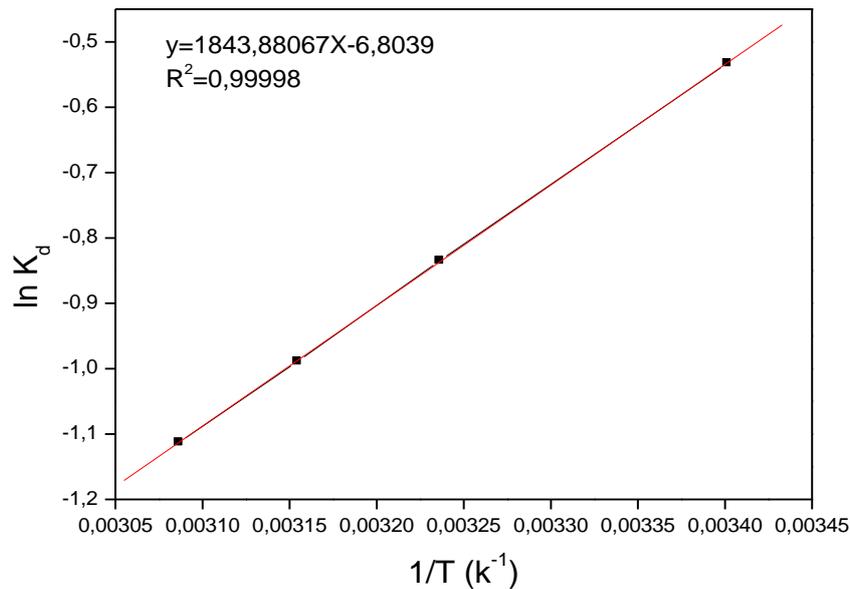


**Figure 17:**Évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction de la température.

(pH=6 ;  $C_0= 200\text{mg /L}$ ;  $m= 1\text{g}$  ;  $V= 100\text{ mL}$  ;  $\phi = (1,4 -2)\text{ mm}$  et  $\omega= 500\text{ trs/min}$ ).

L'observation de la figure 17, montre une diminution importante de la quantité et du taux d'élimination du colorant JB lorsque la température augmente. Cette diminution peut être due à l'endommagement des sites actifs de l'adsorbant et à l'affaiblissement des forces d'interaction entre les sites actifs de l'adsorbant et l'adsorbat. Il est également à rapporter que les espèces plus tôt adsorbées sur la surface de l'adsorbant ont tendance à se désorber à des températures élevées. [51]

La représentation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , (figure 18), est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement les variations standard de : l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ). Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la courbe, sont consignés dans le tableau 12.



**Figure 18:** Variation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

(pH=6 ;  $C_0= 200\text{mg /L}$ ;  $m= 1\text{g}$  ;  $V= 100\text{ mL}$  ;  $\phi = (1,4 -2)\text{ mm}$  et  $\omega= 500\text{ trs/min}$ ).

**Tableau 12:** Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de la température étudié.

T(K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
294	-15330,0183	56,5676	-31960.9
309			-32809.4143
317			-33261.9553
324			-33657.9287

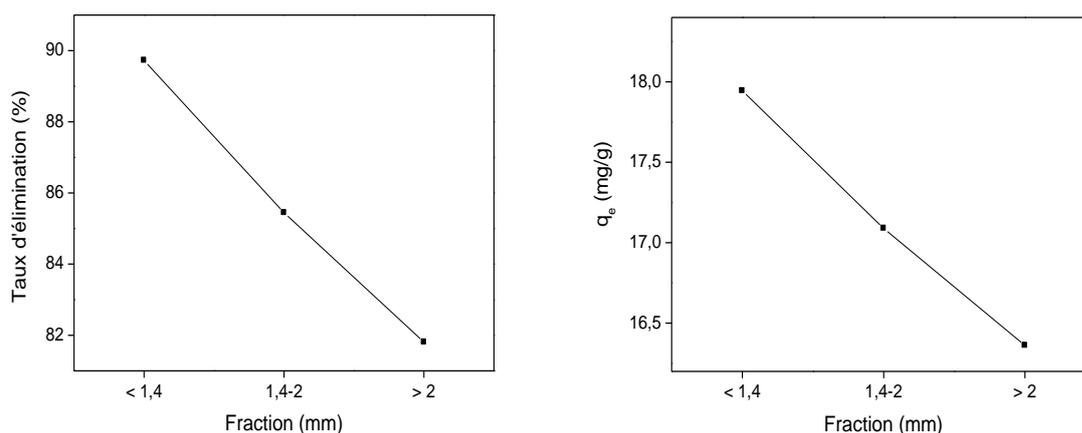
Il ressort des résultats obtenus que :

- La nature exothermique du processus d'adsorption est confirmée par le signe négatif de  $\Delta H^0$ . Cette dernière est inférieure à  $40\text{ kJ/mol}$ , ce qui implique que l'adsorption est de nature physique ;
- La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  signifie l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide ;

- Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que l'adsorption du Jaune Bezacryl sur les EG est spontanée.

### V.3.1.6. Influence de la granulométrie

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la granulométrie des EG sur la quantité de colorant JB adsorbée. Nos résultats sont représentés sur la figure 19. Il ressort des résultats de cette figure que la fraction  $< 1,4$  mm est l'adsorbant le plus efficace et que la capacité d'adsorption de JB par les EG croît dans l'ordre suivant :  $\phi > 2$  mm (% d'élimination = 81,81,  $q_e = 16,36$  mg/g);  $(1,4 < \Phi < 2)$  mm (% d'élimination = 85,44,  $q_e = 17,09$  mg/g) et  $\Phi < 1,4$  mm (% d'élimination = 89,72,  $q_e = 17,944$  mg/g). Nous pouvons donc conclure qu'une augmentation du diamètre des grains des EG, entraîne une diminution de la vitesse de transfert de matière et donne un taux d'élimination et une quantité adsorbée plus faibles.

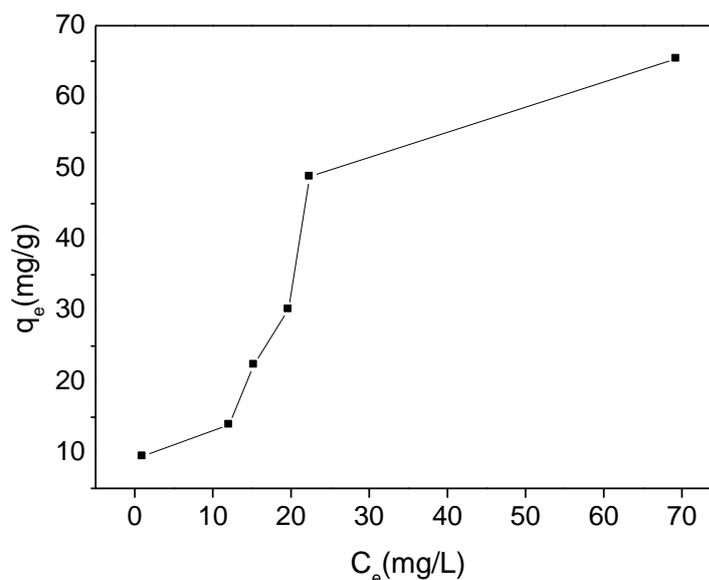


**Figure 19:**Évolution de la quantité adsorbée en JB en fonction de la fraction de l'adsorbant.

(pH=6 ; C<sub>0</sub>= 200mg /L; m= 1g ; V= 100 mL ; T = 20°C et  $\omega$ = 500 trs/min).

### V.4. Etude de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle très important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire pour un système adsorbat-adsorbant donné [16]. Elles sont obtenues à partir d'une représentation graphique de  $q_e$  en fonction de  $C_e$ . L'isotherme d'adsorption du colorant JB sur les EG est représentée sur la figure 20.



**Figure 20:** Isotherme d'adsorption du colorant JB sur les EG.

(pH=7 ; V= 100 mL ;  $\omega=300$ trs/min ; m= 1g ;  $\phi = (1,4 -2)$  mm et T= 20°C).

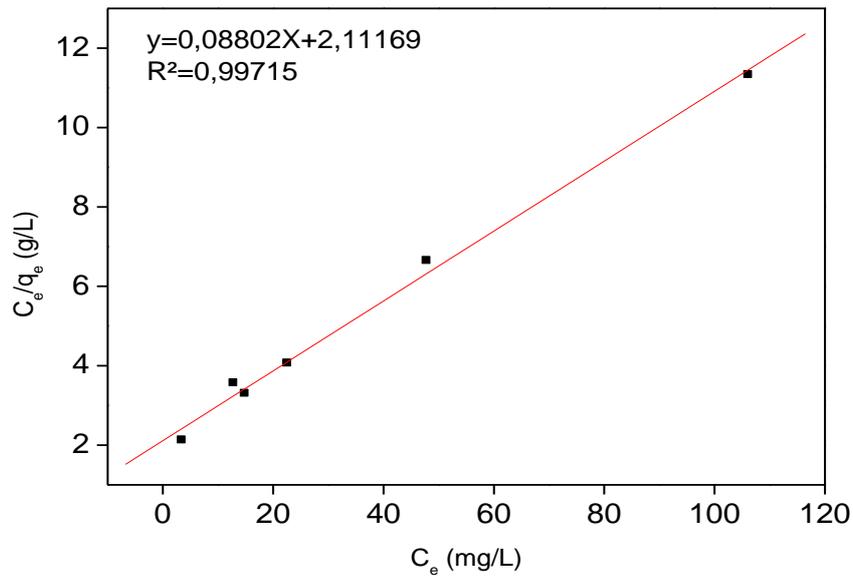
La comparaison de l'isotherme d'adsorption du colorant JB sur les EG avec celles établies par Gilles et al [19] montre que cette isotherme est de type L, ce qui est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules de solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

## V.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie, nous allons traiter la modélisation des isothermes d'adsorption du colorant JB sur les EG, par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

### V.5.1. Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ( $C_e/q_e = f(C_e)$ ) est représentée sur la figure 21.



**Figure 21 :** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir. (pH=7 ; V= 100 mL ;  $\omega=300$ trs/min ; m= 1g ;  $\phi = (1,4 -2)$  mm et T= 20°C).

Sur le tableau 13, sont consignées les valeurs des paramètres de Langmuir.

**Tableau 13 :** Valeurs des constantes de Langmuir.

$C_0$ (mg/L)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$R_L$	$q_m$ (mg/g)
20	0.4735	0.9971	0.0955	12.5
40			0.0501	
60			0.0339	
80			0.0257	
120			0.0172	
200			0.0104	

La valeur de coefficient de corrélation obtenue à partir de l'expression de Langmuir est proche de 1. Elle met en évidence que l'adsorption du colorant JB sur les EG obéit au modèle de Langmuir.

Ceci veut dire que l'adsorbant vérifie les hypothèses de Langmuir, à savoir :

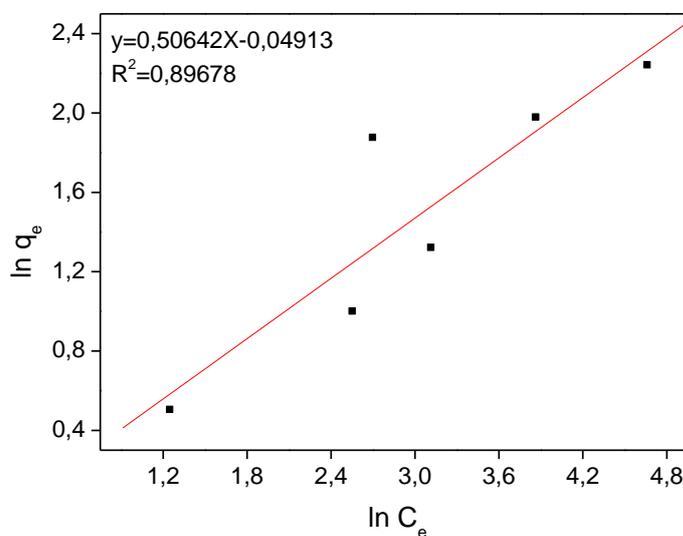
- Les sites d'adsorption à la surface sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Les valeurs de RL, sont comprises entre 0 et 1, ce qui nous permet de conclure que l'adsorption du colorant JB par les EG est favorable.

### V.5.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, appliqué aux résultats expérimentaux d'adsorption du colorant JB par les écorces de grenade est représenté sur la figure 22:



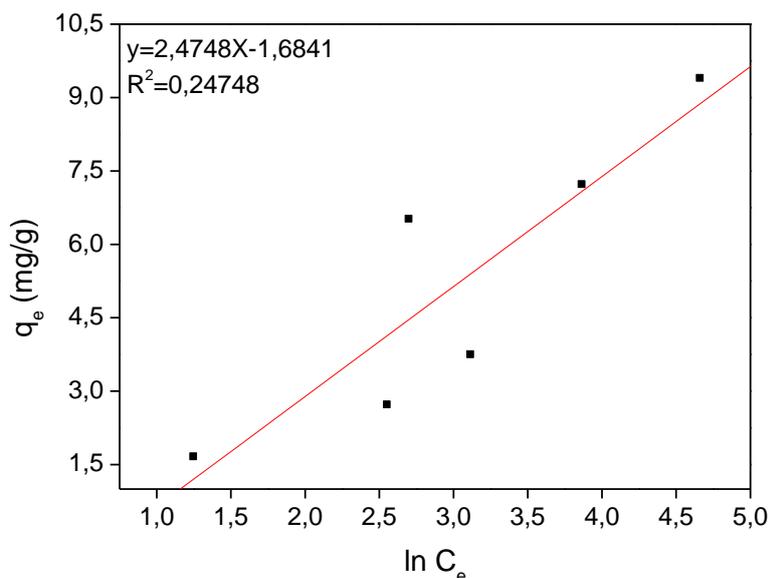
**Figure 22:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

(pH=7 ; V= 100 mL ;  $\omega$ =300trs/min ; m= 1g ;  $\phi$  = (1,4 -2) mm et T= 20°C).

La courbe  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  n'est pas linéaire ce qui explique que l'adsorption du colorant JB sur les EG n'obéit pas au modèle de Freundlich.

### V.5.3. Modèle de Temkin

Les résultats de l'application du modèle de Temkin sous sa forme linéaire ( $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ ) sont représentés sur la figure 23 :



**Figure 23:** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

(pH=7 ; V= 100 mL ;  $\omega=300$ trs/min ; m= 1g ;  $\phi = (1,4 -2)$  mm et T= 20°C).

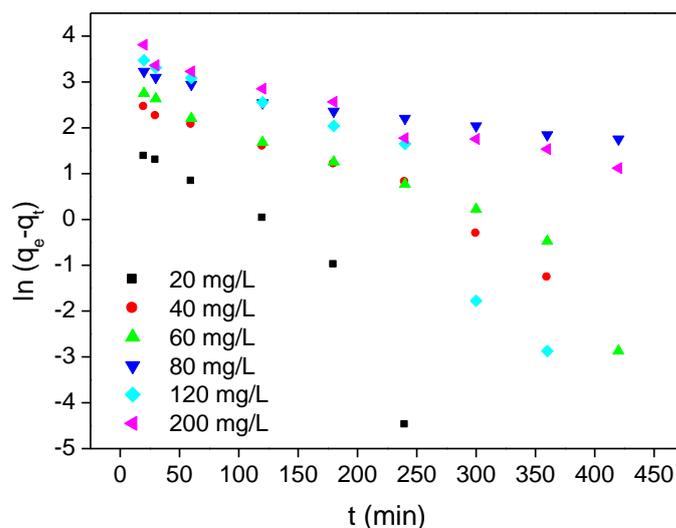
L'adsorption du Jaune Bezacryl par les EG n'obéit pas au modèle de Temkin puisque la représentation de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  n'est pas linéaire.

## V.6. Modèles cinétiques

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement, à l'équilibre, de l'adsorbant et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption. Pour cela, plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption tels que : les modèles cinétiques de premier, de second ordre et de diffusion interne.

### V.6.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

L'étude a porté sur la variation de  $\ln (q_e - q_i)$  en fonction du temps (t). Nos résultats sont représentés sur la figure 24.



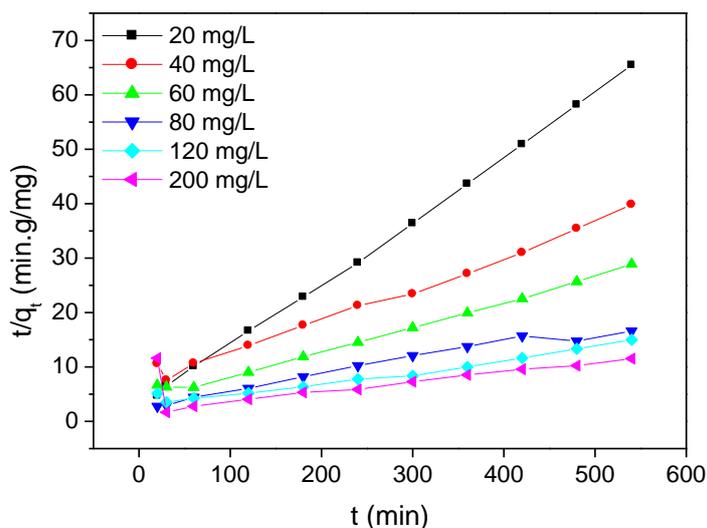
**Figure 24 :** Représentation graphique de la cinétique d’adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en JB.

(pH=7 ; V= 100 mL ;  $\omega=300$ trs/min ; m= 1g ;  $\phi = (1,4 -2)$  mm et T= 20°C).

Les points de ces courbes ne sont pas linéaires, par conséquent, la cinétique d’adsorption du colorant JB par les EG, n’est pas de premier ordre.

### V.6.2. Modèle cinétique de second ordre

Les paramètres de la cinétique d’adsorption de second ordre ont été déterminés à partir de la représentation de  $t/qt$  en fonction du temps. Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure 25 et consignées dans le tableau 14.



**Figure 25:** Représentation graphique de la cinétique d’adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en JB.

(pH=7 ; V= 100 mL ;  $\omega$ =300trs/min ; m= 1g ;  $\phi$  = (1,4 -2) mm et T= 20°C).

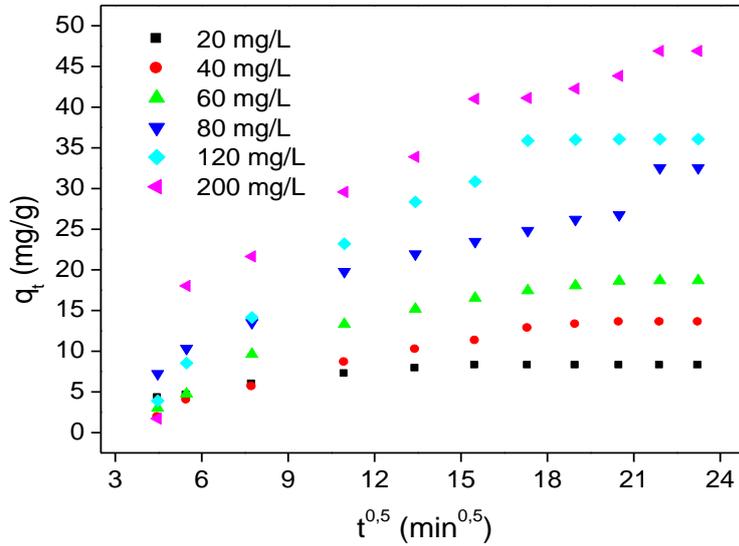
**Tableau 14 :** Constantes de vitesse  $K_2$  et quantités adsorbées à l’équilibre.

$C_0$ (mg/L)	$K_2$ (g/mg.min)	$q_e$ cal (mg/g)	$q_{eexp}$ (mg/g)	$R^2$
20	0,1152	4,6646	1,9005	0,9993
40	0,0581	11,0799	2,7905	0,9901
60	0,0439	9,9806	4,4734	0,9929
80	0,0277	10,1407	6,0317	0,9693
120	0,0204	12,3536	9,7599	0,9666
200	0,0121	18,4344	13,0736	0,9958

Il ressort du tableau que les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  sont proches de 1 sauf pour la concentration en colorant de 200 mg/L. Les quantités adsorbées expérimentale ( $q_{eexp}$ ) et calculée ( $q_{ecal}$ ) ne sont pas proches, ce qui signifie que la cinétique d’adsorption n’est pas régie par le modèle de second ordre.

**V.6.3.Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire**

Le modèle de diffusion intra-particulaire a été appliqué aux résultats expérimentaux. Il s'agit de tracer  $q_t$  en fonction de  $t^{0,5}$ . Nos résultats sont représentés sur la figure 26 et le tableau 15.



**Figure 26 :** Représentation graphique selon le modèle de diffusion interne pour les différentes concentrations en JB.

(pH=7 ; V= 100 mL ;  $\omega$ =300trs/min ; m= 1g ;  $\phi = (1,4 -2)$  mm et T= 20°C).

**Tableau 15 :** Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système étudié.

$C_0$ (mg/L)	$K_{d1}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$R^2$	$K_{d2}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$R^2$
20	0,4051	0,9844	0,2506	1
40	0,8502	0,9876	0,2326	0,9883
60	1,5802	0,9998	0,2142	0,8333
80	1,1399	0,9967	1,0385	0,8001
120	2,7579	0,994	0,0537	0,9727
200	4,3039	0,9444	1,0919	0,9997

Nous constatons que les constantes de vitesse enregistrées pour l'étape relative à la diffusion  $K_{d1}$  sont plus importantes que celles relatives à l'établissement de l'équilibre  $K_{d2}$ . Par conséquent, nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption du colorant JB par les EG est limitée par le transfert de matière par diffusion intra-particulaire.

## CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif l'élimination d'un colorant JB par les EG, en effet, le but est de valoriser les biosorbants pour le traitement des effluents aqueux contenant des polluants en cherchant le schéma le plus adéquat pour avoir un pourcentage d'élimination maximal.

La caractérisation physico-chimique sur l'échantillon d'adsorbant par les différentes méthodes d'analyse (DRX, IR) nous a permis de conclure que :

- L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a montré que notre échantillon est amorphe ;
- L'analyse effectuée par spectrophotométrie Infrarouge a mis en évidence plusieurs bandes, telles que O-H ; C-H ; C-O.

Les tests d'adsorption effectués en étudiant les différents paramètres ont montré que :

- La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation des concentrations initiales en colorant ;
- Le taux d'élimination atteint une valeur maximale de **82,35%** avec une concentration en adsorbant de **10g/L** ;
- Le pH de la solution le plus convenable est égal à 6 avec un taux d'élimination de **85.01%** ;
- La vitesse d'agitation qui nous a permis d'avoir un pourcentage d'élimination maximal est de **500 trs/min** ;
- Parmi les conditions idéales pour une meilleure adsorption c'est de travailler avec une température qui ne dépasse pas les **21°C** ;
- La fraction des grains d'adsorbant qui a donné le meilleur taux d'élimination qui atteint **89.72%** est celle qui est inférieure à **1.4mm** ;
- La nature exothermique du processus d'adsorption est confirmée par le signe négatif de  $\Delta H^0$ . Cette dernière est inférieure à **40 kJ/mol**, ce qui implique que l'adsorption est de nature physique ;
- La valeur positive de  $\Delta S^0$  signifie l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide ;
- Les valeurs négatives de  $\Delta G^0$  indiquent que l'adsorption du Jaune Bezacryl sur les EG est spontanée.

La modélisation des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a montré que la cinétique suit le modèle de diffusion intra-particulaire.

A partir des valeurs des différents paramètres des modèles mathématiques, nous constatons que le modèle le plus adapté à l'adsorption de notre colorant est le modèle de Langmuir.

L'isotherme d'adsorption est de type L, obtenue lorsque il n'y a pas de compétition entre les molécules de solvant et celles du soluté pour l'occupation de sites d'adsorption.

Après cette étude, nous pouvons juger que notre adsorbant EG est un bon adsorbant à faible cout qui possède une grande capacité d'élimination du colorant JB.

En perspective, il serait intéressant de :

- Réaliser des tests d'adsorption sur d'autres polluants organiques et inorganiques ;
- Activer chimiquement ou thermiquement notre adsorbant afin d'augmenter son pouvoir d'adsorption.

- [1] G. Crini, Non-conventionallow-costadsorbents for dyeremoval: A review. *BioresourceTechnology*, 97(2006)1061-1085.
- [2] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, L. Laanab, Y. Ait Ichou, Removal of textile dyesfromaqueous solutions by natural phosphate as a new adsobent, *Desalination*. 235 (2099)264-275.
- [3] A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Removal of Basic Red 46 dyefromaqueous solution by adsorption onto Moroccanclay, *J. Hazard Mat.* 168 (2009) 304-309.
- [4] A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Removal of Basic Red 46 dyefromaqueous solution by adsorption onto Moroccanclay, *J. Hazard Mat.* 168 (2009) 304-309.
- [5] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite,Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [6 ] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [7] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La StreptomycesRimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenuehassanbadi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [8] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique,Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [9] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques etInorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peauxd'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine,

- [10] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.
- [11] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [12] A. Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat (2006).
- [13] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [14] M. Bagane, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, Ann. Chim. Paris. 25 (2000) 615-625.
- [15] SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.
- [16] M. BELMOUDEN, thèse de doctorat, faculté des sciences d'Agadir, (2000).
- [17] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556, 09/2013.
- [18] S. Venkata Mohan, N. Chandrasekhar Rao, J. Karthikeyan, Adsorptive removal of directazo dye from aqueous phase onto coal based sorbents : a kinetic and mechanistic study. J. Hazard. Mater. B90 (2002) 189-204.

- [19] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [20] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-TiziOuzou, 15/11/2011.
- [21] Y. S. H, Review of second-order models for adsorption systems, J. Hazard. Mater B136(2006) 681-689.
- [22] A. Safa Özcan, Özer Gök, Adnan Özcan, Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxyquinoline-immobilized bentonite, J. Hazard. Mater. 161 (2009) 499-509.
- [23] F. Edline, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, Cebedoc SPRL, Liège (1992).
- [24] S. H. Lin, R. S. Juang, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite, J. Hazard. Mater. B92 (2002) 315-326.
- [25] Y. Önal, C. Akmil. Baçar, ç. Sarici. Ozdemir ; 'Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 194-203.
- [26] DELAVEAU P, Les Actualités Pharmaceutiques. Décembre 1994, n° 326.
- [27] Zawlotzki G E. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24/9/2004.
- [28] Yuzhu Fu, T. Viraraghavan. Fungal decolorization of dye wastewaters: A review. Bioresour Technol. 79 (2001) 251-262.

[29] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Maroc, (2008).

[30] Z. Elodie, Traitement des polluants organiques au milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).

[31] C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'environnement, De Boeck, France, (2001).

[32] (BROWN et DEVITO, 1993; CHEN, 2006; COMBES et HAVELAND-SMITH, 1982; DEPA, 2000; IARC, 1982; MEDVEDEV et al., 1988; PERCY et al., 1989; TSUDA et al., 2000).

[33] C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'environnement, De Boeck, France, (2001).

[34] Alain Damien GUIDE DU TRAITEMENT DES DÉCHETS 7eme édition.

[35] Calin et al., 2005.

[36] Wald, 2009.

[37] Lansky et al, 2007.

[38] Fournier, 1948.

[39] Al-Saeed et al., 2015.

[40] Elodie, 2009.

[41] Debjit et al, 2013.

[40] Al-Saeed et al. 2015, Prashanth, 2001 Ghazaleh et al., 2013.

[41] Cutray et al., 2010.

[42] Ghazaleh et al., 2013.

[43] Seeram et al, 2004.

[44] Prashanth, 2001.

[45] Hasmik, 2011.

[46] Shahid, 2007.

[47] Spectrophotométrie Infrarouge (IRTF). Consulte le 9 juin 2019.

<https://www.lrcpc.com/Fr/qui-sommes-nous/moyens-dessais/item/Spectrophometrie-Infrarouge-IRTF>.

[48] Fiche Diffraction Rayons X. Laboratoire Interdisciplinaire des Environnement Continentaux. S.D.Consulte le 9 juin 2019. <https://liec.univ-lorraine.fr/content/fiche-diffraction-rayons-x>.

[49] Amsseli N, Meziani.R (2018). Elimination d'un polluant organique (Rouge Azucryl) par adsorption sur le Marc de Café. Chimie analytique ? Université A. Mira Bejaia.

[50] Khelfaoui.A(2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganique par adsorption sur des matériaux naturels : application aux paux d'orange et de banane. Thèse de Doctorat en génie des procédés, université Mentourie de Constantine.

[51] Mushtaq, M., Bhatti, H. N., Iqbal, M., & Noreen, S. (2016). Eriobotrya japonicaseed bio composite efficiency for copper adsorption: Isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies. Journal of Environmental Management, 176, 21–33. doi :10.1016/ j.jenv man.2016.03.013.

## **RESUME**

Les colorants présentent un grand risque pour l'environnement et l'humanité. Pour cela, notre travail consiste à valoriser les écorces de grenade dans l'élimination d'un polluant qui est le Jaune Bezacryl par adsorption en étudiant l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.

Les conditions favorables pour l'obtention d'un taux d'élimination maximal sont : une concentration d'adsorbant de 10g/L, un pH égal à 6, une vitesse d'agitation de 500 trs/min, une température qui ne dépasse pas les 21°C, une fraction des grains d'adsorbant est inférieure à 1.4mm.

La modélisation de valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a montré que la cinétique est régie par le modèle de diffusion intra-particulaire.

A partir des valeurs des différents paramètres des modèles mathématiques nous concluons que le modèle le plus adapté à l'adsorption de notre colorant est le modèle de Langmuir. La valeur de  $\Delta H$  calculée est négative, ce qui signifie que l'adsorption est exothermique.

**Mots-clés** : adsorption, déchets agricoles, colorants, écorces de grenade.

## **ABSTRACT**

Dyestuffs pose a great risk to the environment and humanity. For this, our work consists in valuing pomegranate peel in the removal of a pollutant which is yellow Bezacryl adsorption by studying the influence of a few parameters on the adsorption capacity.

The favorable conditions for obtaining a maximum elimination rate are: an adsorbent concentration of 10 g / l, a pH equal to 6, a stirring speed of 500 rpm, a temperature which does not exceed at 21 ° C, a fraction of the adsorbent grains is less than 1.4 mm.

The modeling of experimental values by the different kinetic models has shown that the kinetics is governed by the intra-particle scattering model.

From the values of the different parameters of the mathematical models we conclude that the most suitable model for the adsorption of our dye is the Langmuir model. The value of  $\Delta H$  calculated is negative, which means that the adsorption is exothermic.

**Keywords**: adsorption, agricultural waste, dyes, pomegranate peel