



## Mémoire de Master

Présenté par :

BRAHMI Siham

MAMERI Sara

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

*Spécialité : chimie analytique*

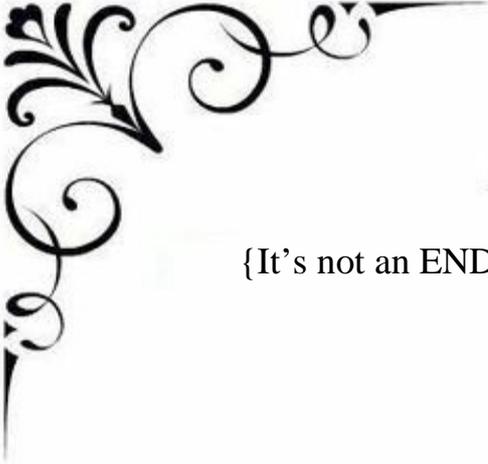
### Thème :

Elimination d'un colorant (Rouge Azucryl) 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
ISSAADI Hamida	Chimie	Examinatrice
BENKHODJA-GRABA Zahra	Chimie	Encadreur



{It's not an END but an AND} .

(Lee. T).

{It doesn't matter how much you cried; the most important thing is you still standing} .

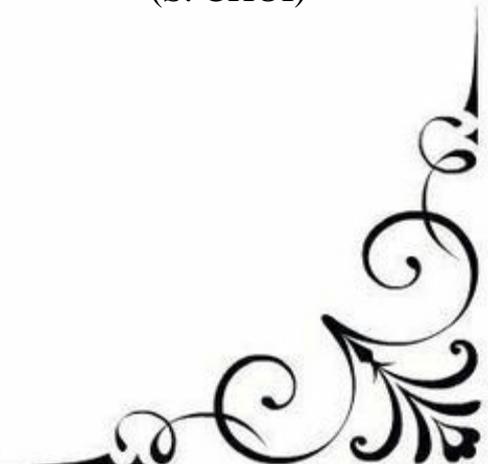
(lee. T).

{I don't fall; I just give earth the honor to see my face closer}.

(KIM. H).

{No matter if you fall down, just start again}

(S. CHOI)





# Remerciements

*En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant, qui nous a  
donnée la force de  
Mener à terme ce travail.*

*Nous remercions dans un premier temps notre promotrice et  
directrice de mémoire Mme BENKHODJA-GRABA Zahra,  
pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux  
conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.*

*Nous tenant aussi à remercier tous le personnel du  
laboratoire de génie des procédés de l'université A.Mira de  
Bejaïa spécialement Mme HABI, leurs conseils ont  
certainement amélioré nos connaissances et leur aide  
nous a été très précieux lors de cette expérience  
professionnelle.*

*Nos remerciements s'adressent également aux membres de  
jury qui ont  
Accepté d'évaluer notre travail.*

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

*Sans oublier tous nos camarades de classe et nos chères amies  
Enfin, nous tenons également à remercier toutes les  
personnes qui ont  
Participé de près ou de loin à la réalisation de ce  
modeste travail.*



A decorative border of black floral and scrollwork patterns surrounds the text. The border is composed of elegant, swirling lines with small leaves and circular motifs, framing the central content.

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes chers parents pour leur patience , leur amour , leur soutien et leur encouragements.*

*A mes adorables frères et sœurs spécialement mon très cher frère Yacine*

*A ma sœur, amie et binome Siham pour sa compréhension et son soutien*

*A tous mes camarades de classe*

*A mes chères amis : Wahiba , Imane, Ahlem (V) , Rebiha , Loli , Sara , Lydia , Ibtissem , Celina, Nassim , Zine eddine et Mabrouk .*

*Et a tous mes proches et amis que j'ai pas cité  
Thanks for been my Ever Lasting Friends  
And Family.*

.....SARA

A decorative border of black floral and scrollwork patterns surrounds the text. The border is composed of elegant, swirling lines with small leaves and circular motifs, framing the central content.

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes chers parents pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*A ma très chère grand-mère nanà Baya*

*A mes adorables frères et sœurs*

*A ma sœur, amie et binôme SARA pour sa compréhension et son soutien*

*A tous mes camarades de classe*

*A mes chères amis : Wāhibā, Imāne, Ahlem (V), Rebiā, Loli, Sara, Lydia, Siham, Mabrouk, et Zine eddine.*

*Et à tous mes proches et amis que je n'ai pas cité*

*Thanks for been my Ever Lasting Friends  
And Family*

*.....Siham*

# Liste des abréviations

---

## Liste des abréviations

**$q_e$**  : Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (**mg/g**).

**$q_t$**  : Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre à l'instant  $t$  (**mg/g**).

**$q_m$**  : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une mono-moléculaire (**mg/g**).

**$C_e$**  : Concentration du colorant adsorbée à l'équilibre (**mg/L**).

**$C_0$**  : Concentration initial du colorant (**mg/L**).

**$C_i$**  : Concentration molaire du composé  $i$  (**mol/L**).

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

**$R$**  : Concentration de la suspension de l'adsorbant (**g/L**).

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

**$\phi$**  : La granulométrie en (**mm**).

**$T$**  : Température en (**°C ou K**).

**$R$**  : Constante des gaz parfait (**8,314 J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>**).

**$R^2$**  : Coefficient de corrélation.

**$R_L$**  : Le facteur de séparation.

**pH** : Potentiel Hydrogène.

**pH<sub>pzc</sub>** : pH du point de charge nulle.

**pH<sub>i</sub>** : pH initial.

**pH<sub>f</sub>** : pH final.

**$K_1$**  : Constante de vitesse de premier ordre (**mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>**).

**$K_2$**  : Constante de vitesse de second ordre (**mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>**).

**$K_d$**  : Constante d'équilibre (**mg. g<sup>-1</sup>.t<sup>1/2</sup>**).

## Liste des abréviations

---

**K<sub>F</sub>** : Constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ).

**K<sub>D</sub>** : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ).

**K<sub>L</sub>** : Constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

**K<sub>T</sub>** : Constante de Temkin ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

**RA** : Rouge Azucryl.

**EG** : Ecorce de grenade.

**n** : Coefficient de Freundlich.

**m** : Masse du solide adsorbant (**g**).

**t** : Temps (**min**).

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

**%** : Taux d'élimination du colorant par l'adsorbant.

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

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

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

**$\epsilon$**  : Coefficient d'abondance (**L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>**).

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

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

**V.P.T** : Volume poreux totale (**mg/L**).

**UV-Vis** : Ultraviolet-Visible.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (**nm**).

**A** : Absorbance.

**I** : Intensité du rayon transmis.

**I<sub>0</sub>** : Intensité du rayon incident.

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

## Liste des abréviations

---

**T** : Transmittance.

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

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

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

**IRTF** : Infrarouge à Transformée de Fourier.

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

**P** : Pression (**atm**).

**P<sub>0</sub>** : Pression de vapeur saturation (**atm**).

**P/P<sub>0</sub>** : Pression relative.

# Liste des figures

---

## Liste des figures

<b>Figure1</b> : Représentation du phénomène d'adsorption.....	3
<b>Figure2</b> : Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain d'adsorbant.....	5
<b>Figure 3</b> : Principaux types d'isothermes (H, L, S etC).....	8
<b>Figure4</b> :Allure des isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C.....	8
<b>Figure 5</b> :Grenade, grain, grenadier.....	18
<b>Figure6</b> :La grenade et ses différentes parties.....	19
<b>Figure7</b> :Ecorce externe.....	20
<b>Figure8</b> :Cloisonnement interne.....	20
<b>Figure 9</b> :Structure chimique des principaux polyphénols de la grenade ainsi que de l'acide punique.....	21
<b>Figure 10</b> :Principe du fonctionnement de la DRX.....	30
<b>Figure 11</b> :Formule développée du Rouge Azucryl.....	33
<b>Figure 12</b> :Spectre d'absorption de RA.....	34
<b>Figure 13</b> :Courbes d'étalonnage de RA à différent.....	35
<b>Figure 14</b> : Dispositif utilisé dans le test d'adsorption.....	36
<b>Figure 15</b> : Diffractogramme RX des EG utilisés de différentes granulométrie.....	38
<b>Figure 16</b> :Spectre IR du Rouge Azucryl.....	39
<b>Figur17</b> :Spectre IR des EG avant adsorption .....	39
<b>Figure 18</b> :Spectre IR des EG après adsorption du Rouge Azucryl.....	42
<b>Figure 19</b> : Spectres des EG et du rouge Azucryl avant et après adsorption.....	42
<b>Figure 20</b> : Evolution de la quantité de colorant adsorbée (mg/g) par les EG en fonction de temps de contact (min).....	44
<b>Figure 21</b> : Influence de la concentration initiale en RA sur la quantité fixée à l'équilibre.....	45
<b>Figure22</b> : Effet de la concentration de la suspension des EG (g/l) sur le taux d'élimination de RA.....	46
<b>Figure 23</b> : Influence du pH sur le taux d'élimination de RA.....	47
<b>Figure 24</b> : Influence de la vitesse d'agitation $\omega$ (tr/min) sur l'adsorption du RA.....	48
<b>Figure 25</b> : Influence de la granulométrie sur l'adsorption du RA.....	49
<b>Figure 26</b> : Influence de la température sur l'adsorption du RA.....	49
<b>Figure27</b> : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ .....	50
<b>Figure 28</b> :Isotherme d'adsorption du RA.....	52

## Liste des figures

---

<b>Figure 29:</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	53
<b>Figure 30:</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	54
<b>Figure 31 :</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.....	55
<b>Figure 32 :</b> Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour la différente concentration de RA.....	57
<b>Figure 33 :</b> Représentation graphique selon le modèle cinétique du second ordre pour les différentes concentrations.....	58
<b>Figure 34 :</b> Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations de RA.....	59

## Liste des tableaux

---

### Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> :Différences entre adsorption chimique et adsorption physique.....	4
<b>Tableau 2</b> : Paramètres influant sur le phénomène d'adsorption.....	5
<b>Tableau 3</b> : Composition nutritionnelle de la partie comestible de la grenade.....	19
<b>Tableau4</b> : Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante .....	23
<b>Tableau 5</b> : Caractéristiques des produits chimiques utilisé.....	28
<b>Tableau 6</b> : Caractéristiques physico-chimiques du RA.....	33
<b>Tableau 7</b> : Caractéristiques physico-chimiques des EG.....	37
<b>Tableau8</b> : Bandes de vibration du Rouge Azucrylet groupements fonctionnels Identifie .....	40
<b>Tableau 9</b> : Bandes de vibration des EG avant adsorption et groupements fonctionnels identifier.....	41
<b>Tableau 10</b> :Bandes de vibration des EG après adsorption du rouge azucryl et groupements fonctionnels identifiés.....	43
<b>Tableau 11</b> : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.....	51
<b>Tableau 12</b> : Valeurs des constantes de Langmuir.....	53
<b>Tableau 13</b> : Constantes de vitesse $K_2$ et quantités adsorbées à l'équilibre de RA par les EG.....	57
<b>Tableau 14</b> : Constante de la vitesse de modèle intra-particulaire.....	59

**Liste des abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

## **Sommaire**

**Introduction .....1 1**

### **Partie théorique**

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

I.1. Définition de l'adsorption.....	3
I.2. Types d'adsorption.....	3
I.2.1. Adsorption physique .....	3
I.2.2. Adsorption chimique.....	4
I.3. Mécanisme de l'adsorption .....	4
I.4. Paramètres influant sur le phénomène d'adsorption .....	5
I.5. Les isothermes d'équilibre d'adsorption.....	6
I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	6
I.5.1.1. Classification de Gilles .....	6
I.5.1.2. Classification selon l'I.U.P.A.C.....	8
I.6. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption :.....	10
I.6.1. Modèle de Langmuir : .....	10
I.6.2. Modèle de Freundlich : .....	11
I.6.3. Modèle de Temkin .....	12
I.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	13
I.7.1. Cinétique de premier ordre.....	13
I.7.2. Cinétique de second ordre.....	14
I.7.3.2. Modèle de diffusion intra-particulaire ou interne: .....	14

#### **Chapitre II : généralités sur les déchets agricoles**

II.1. Définition d'un déchet .....	17
II.2. Les déchets agricoles .....	17
II.3. Composition chimique des déchets agricoles .....	17

II.4. les biosorbants.....	17
II.5. Généralités sur la grenade.....	18
II. 6. Valeur nutritionnelle de la partie comestible .....	19
II.7. Ecorces de grenade .....	20
II.8. Composition chimique d'écorce de grenade .....	20
II.9.Utilisation des écorces de grenade .....	21

### **Chapitre III : généralités sur les colorants**

III.1. Historique. ....	23
III.2. Définition d'un colorant. ....	23
III.3. Classification des colorants .....	24
III.3.1 Classification chimiques .....	24
III.3.2 Classification tinctoriale.....	24
III.4. Application .....	25
III.5. Toxicité des colorants synthétiques.....	25
III.6. les méthodes de traitements.....	25
III.6.1. Méthodes physiques. ....	25
III.6.1.1. Filtration sur membrane. ....	25
III.6.1.2. La coagulation –floculation.....	26
III.6.1.3 Adsorption sur un charbon actif et autres matériaux.....	26
III.6.2 Méthodes chimiques.....	26
III.6.3 Méthodes biologiques.....	26

### **partie expérimentale**

#### **chapitre I: matériels et méthodes**

I.1. Introduction .....	27
I.2. Matériel et produits chimiques utilisés .....	27
I.2.1. Matériel .....	27
I.2.2. Produits chimiques .....	27
I.3. Préparation et caractérisation de l'adsorbant .....	28
I.3.1. Préparation .....	28
I.3.2. Caractérisation.....	28

I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) .....	29
I.3.2.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) .....	29
I.3.2.3. Détermination des paramètres physico-chimiques.....	30
I.4. Caractérisation de l'adsorbant (RA).....	32
I.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	33
I.5. Protocole expérimental.....	34
I.5.1.Méthode de dosage.....	34
I.5.2. Préparation des solutions.....	34
I.6. Essais d'adsorption du Rouge Azucryl (RA) sur les Ecorces de Grenade.....	35
I.6.1. Protocole expérimental.....	35
I.7.Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination .....	36

## **chapitre II: résultats et discussions**

II.1. Caractérisation de l'adsorbant .....	37
II.1.1. Caractérisation physico-chimique.....	37
II.1.2.Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) .....	37
II.1.3.Analyses par spectrométrie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF).....	38
II.1.4.Interprétations des spectres des EG et du RA avant et après adsorption.....	43
II.2. Résultats des tests d'adsorption du Rouge Azucryl.....	44
II.2.1.Etude de l'influence de quelques paramètres sur d'adsorption.....	44
II.2.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en RA.....	44
II.2.1.2. Influence de la concentration de la suspension des EG .....	46
II.2.1.3. Influence du pH .....	47
II.2.1.4.La variation de la vitesse d'agitation .....	48
II.2.1.5.Influence de la granulométrie .....	49
II.2.1.6. Influence de la température.....	50
II.2.2. Les isothermes d'adsorption .....	52
II.2.3.Modélisation des isothermes d'adsorption .....	53
II.2.3.1.Modèle de Langmuir .....	53
II.2.3.2. Modèle de Freundlich .....	55
II.2.3.3.Modèle de Temkin .....	55
II. 2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	56

II.2.4.1 Modèle cinétique de premier ordre .....	56
II.2.4.2. Modélisation cinétique de second ordre .....	57
II.2.4.3. Modèle de diffusion intra particulaire.....	58
<b>Conclusion .....</b>	<b>60</b>

## **Références bibliographiques**

# Introduction

---

## Introduction

L'eau est l'élément essentiel et primordial à la vie de tout être vivant sur terre. Elle est aussi indispensable aux activités quotidiennes de l'homme (la consommation, l'agriculture, l'industrie...etc.), mais aussi pour le reste de l'écosystème. Malgré sa grande disponibilité, cet élément vital est menacé par les activités industrielles, agricoles et domestiques qui représentent une source de pollution très importante et contribuant d'une certaine façon à la détérioration de l'environnement.

L'industrie textile est l'une des industries la plus consommatrice d'eau (par exemple pour teindre quelques 30 milliards de kilogrammes de tissus/an, il faut consommer 4 milliards de tonnes d'eau) et génère des rejets constitués de molécules organiques récalcitrantes présentant généralement des problèmes de couleur, de concentration élevée de DBO, de DCO, de matières en suspension, ainsi que de toxicité et de conductivité élevées [1].

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement, en fait les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et 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 [3,4]. 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 [3,5]. Ainsi, l'élimination des colorants des effluents est importante pour la diminution des risques environnementaux [5].

De ce fait plusieurs procédés biologiques, physiques et chimiques sont appliqués pour le traitement des effluents industriels textiles, Ces méthodes englobent entre autres procédés la filtration sur membrane, la floculation, la précipitation, l'ozonation. La plupart de ces méthodes sont coûteuses [6].

Parmi les procédés de traitement des eaux polluées par les colorants organiques, l'adsorption s'avère être la plus efficace, la moins coûteuse, facile à utiliser.

Le but de notre étude est l'élimination d'un colorant organique basique le Rouge Azucryl (RA) par un déchet agricole les Ecorces de Grenades (EG). L'objectif principal de cette étude est la valorisation d'un déchet agroalimentaire, les Ecorces de Grenades (EG) pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles et d'étudier l'influence de

## Introduction

---

certaines paramètres opératoires (la concentration de la solution du Rouge Azucryl ; la vitesse d'agitation ; le pH, la température du milieu réactionnel et l'effet de la granulométrie et de la masse de l'adsorbant) sur le taux d'élimination de ce colorant.

Pour cette étude, nous adapterons le plan suivant :

**Partie théorique :** On y trouve une synthèse bibliographique, organisée autour de trois chapitres :

- ✓ Le premier est consacré à la théorie de l'adsorption.
- ✓ Nous donnons dans le deuxième chapitre, les généralités sur les déchets agroalimentaires.
- ✓ Le troisième chapitre traite l'utilisation des colorants, la pollution qu'ils engendrent et les différentes méthodes de traitement.

**Partie expérimentale :** Elle est composée de deux chapitres :

- ✓ Dans le premier sont présentés le matériel et les méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage et produits utilisés ainsi que le protocole expérimental utilisé.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, on y présente les résultats obtenus et leurs discussions qui concernent :
  - La caractérisation des Ecorces de Grenades.
  - La Diffraction des Rayons X (DRX).
  - La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
  - Les analyses physico-chimiques des écorces de Grenade (Masse Volumique réelle et apparente, le volume poreux totale, le pH d'équilibre, le pH du point de charge nulle  $pH_{pzc}$ , les taux de cendres et d'humidité, le gonflement et le pH d'équilibre).
  - Les tests d'adsorption du Rouge Azucryl sur les Ecorces de Grenade.

Nous terminerons cette étude par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives.

## Chapitre I : Théorie de l'adsorption

### I.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui consiste en l'accumulation d'une ou plusieurs substances fluide (atomes, ions, molécules) nommé adsorbat sur la surface d'un condensé qui est l'adsorbant, qui peut être un solide ou un liquide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface (adsorbant-adsorbat) et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [7]. Nous donnons sur la figure 1 une représentation du phénomène d'adsorption.

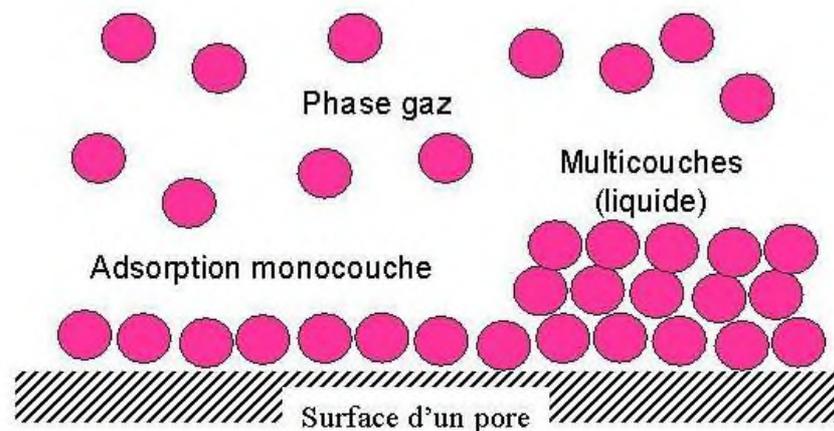


Figure 1 : Représentation du phénomène d'adsorption [7].

### I.2. Types d'adsorption

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

#### I.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption se produit à des basses températures. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [8]. Les forces de physisorption sont de trois types : Les forces de dispersion (Van der Waals,) toujours présentes ; les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores et les liaisons hydrogène dues aux

groupements hydroxyle ou amine [9]. La physisorption est rapide et réversible et conserve l'identité aux molécules adsorbées.

### I.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [7]. La chaleur d'adsorption est relativement élevée comprise entre 20 et 200 kcal/mol [9].

Dans le tableau 1, sont regroupées les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [10].

**Tableau1** : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique.

Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption basse	Chaleur d'adsorption élevée
Non spécifique	Très spécifique
Formation de monocouche ou de multicouches	Formation de monocouche seulement
Rapide, réversible	Peut-être lente et irréversible
Pas d'échange d'électrons	Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons

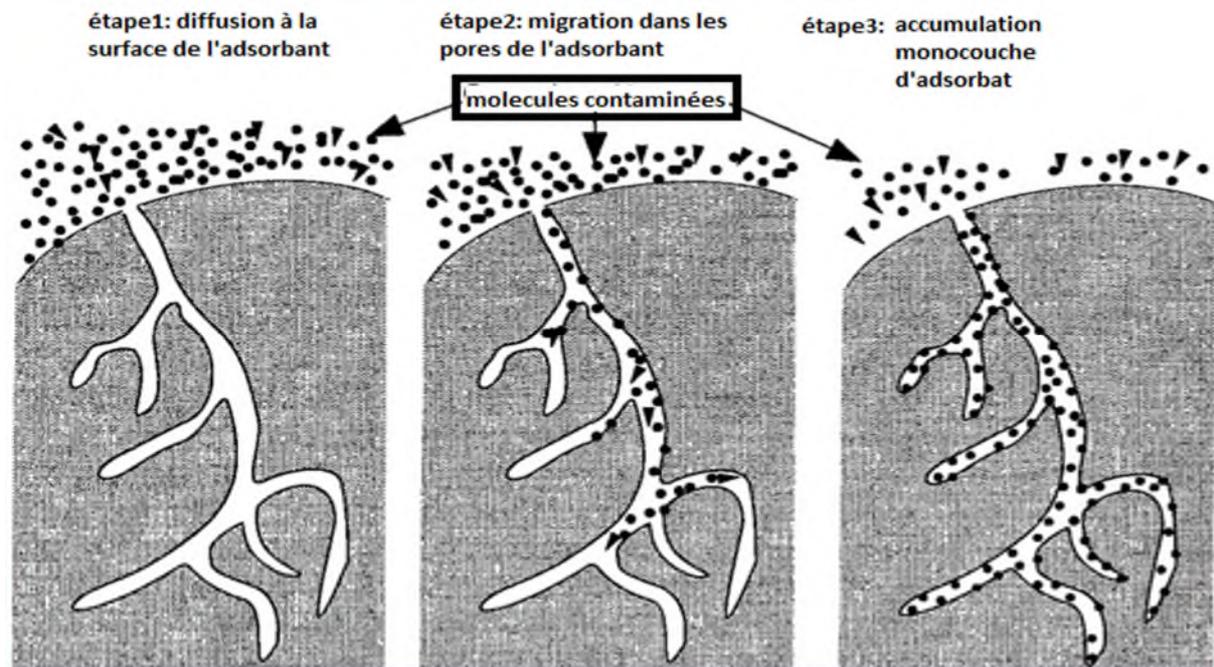
### I.3. Mécanisme de l'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules se fait de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en quatre étapes [10].

- Première étape : transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Deuxième étape : transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.
- Troisième étape : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
- Quatrième étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée,

la molécule est considérée comme immobile.

La figure 2, représente le mécanisme d'adsorption.



**Figure 2 :** Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain d'adsorbant.

#### I.4. Paramètres influant sur le phénomène d'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant à adsorber un soluté (adsorbant) dépend de plusieurs paramètres qui peuvent favoriser ou défavoriser l'adsorption ; ces facteurs sont liés à la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant et aux conditions opératoires.

Le tableau 2, résume ces paramètres [10 ,11].

**Tableau 2 :** Paramètres influant sur le phénomène d'adsorption.

Paramètres liés à l'adsorbant	Paramètres liés à la nature de l'adsorbant	Les conditions opératoires
La polarité La surface spécifique Le volume poreux La densité La nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à sa surface.	La polarité La solubilité La masse et la taille moléculaire La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).	La température Le pH La vitesse d'agitation La concentration en adsorbant et en adsorbant La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption.

## I.5. Les isothermes d'équilibre d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbé sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe émet des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interaction entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter.[12,13].

L'étude des isothermes d'adsorption nous permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption dont les caractéristiques les plus importantes sont [14].

- Vitesse d'adsorption.
- Existence de paliers sur les isothermes.
- Type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire).
- Orientation des molécules adsorbées.
- Influence de la température.
- Nature des interactions adsorbant-adsorbé.

### I.5.1. 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.5.1.1. Classification de Gilles

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 mono-moléculaire 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 [15].

**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 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 [16,17].

**Classe L**

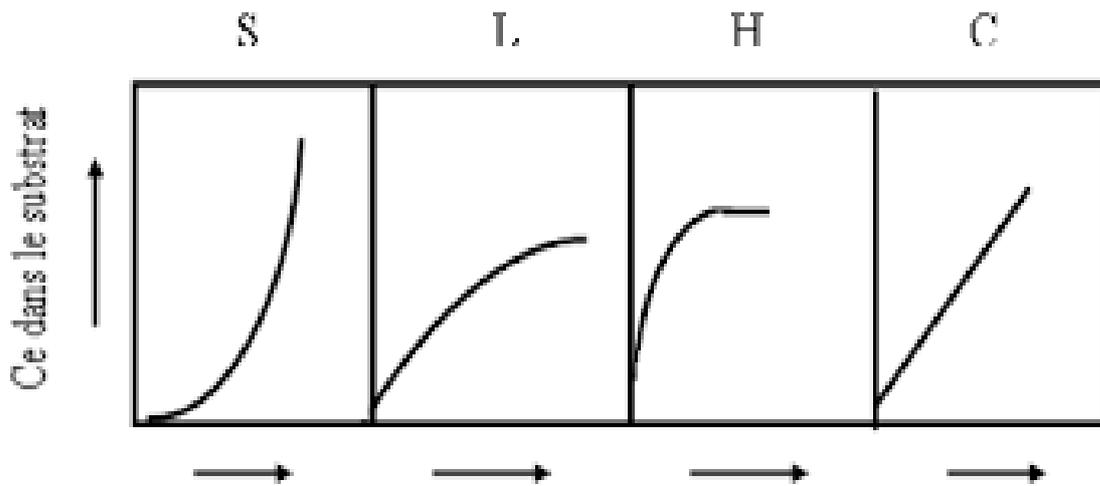
Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. 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 [18].

**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 [19].

**Classe C**

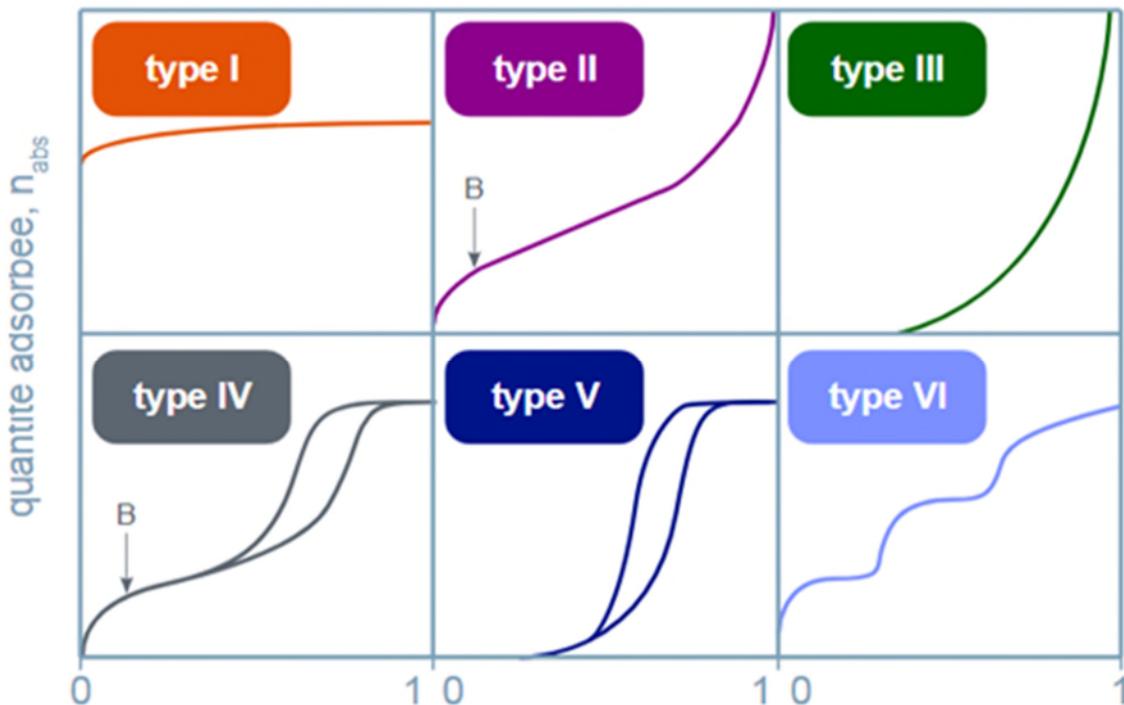
Cette classe est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre les molécules du solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant.[20,21].



**Figure 3:**Principaux types d'isothermes (H, L, S et C).

**I.5.1.2. 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 [22].



**Figure 4:** Allure des isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C.

**Type I**

Présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation  $P/P_0=1$ . Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir., il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement mono-moléculaire [23].

**Type II**

Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche), et une montée continue de la quantité adsorbée, est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouches [24].

**Type III**

Elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant [24].

**Type IV**

L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV, est associée aux adsorbants plutôt méso poreux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles des molécules de l'adsorbat entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée [24].

**Type V**

Il y' a remplissage de méso pores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles [23].

**Type VI**

Est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme [25].

**I.6. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption**

Beaucoup de modèles mathématiques ont été développés pour représenter les isothermes d'adsorption, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés car ils représentent correctement les isothermes d'équilibres en phase aqueuse. Il existe aussi des modèles complexes récemment développés pour prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés et décrire les interactions adsorbant-adsorbat.

**I.6.1. Modèle de Langmuir**

Le modèle d'adsorption de Langmuir suppose que l'adsorption se produit à 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 [26].

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

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

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

Avec :

$q_e$ : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$q_m$ : Quantité de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono-moléculaire (mg/g).

$C_e$  : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L).

$K_L$  ou  $b$  : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption (L/mg).  $q_m$  et  $K_L$ , sont déterminées à partir de la droite obtenue en traçant  $C_e / q_e$  en fonction de  $C_e$ .

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un nombre sans dimension appelé paramètre d'équilibre  $R_L$  (dit aussi facteur de séparation), défini par McKay et Coll. en 1989 par la relation (3) [27].

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

Où  $C_0$  est la concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).  $R_L$  est dit :

- Irréversible :  $R_L = 0$ .
- Linéaire :  $R_L = 1$ .
- Défavorable :  $R_L > 1$ .
- Favorable :  $0 < R_L < 1$ .

### I.6.2. 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 produit 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 [28].

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

Avec :

$q_e$  : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$K_F$  : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

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

$C_e$  : concentration de l'adsorbant 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 [28].

$1/n = 1$  : 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 [29] 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.6.3. 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) [30].

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

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 :

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

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

$T$  : Température absolue (K) ;

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

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

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

## I.7. 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.7.1. 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 :

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

Où :

$q_e$  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 suivante :

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

Avec

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

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

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

$C_t$ : 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) :

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

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  $K_1$  [31].

### I.7.2. 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

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

Où :

$K_2$  : 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  $K_2$  [32].

### I.7.3.2. 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.

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C' \quad (15)$$

Où :

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

$C'$  : 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 [33].

### I.8. Etude thermodynamique

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 sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide ( $\Delta S$ ), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption ( $\Delta H$ ) et elle permet de préciser la spontanéité du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ) [34]. 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 [34] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (16)$$

Avec :

$q_e$ : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g). Elle est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (17)$$

Où :

$C_e$ : Concentration en adsorbat dans le surnageant à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).

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

Ce qui donne :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (18)$$

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation (19) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (19)$$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (20)$$

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

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (21)$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (22)$$

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

La combinaison des équations(21) et (22), conduit à l'équation (23) correspondant à la loi de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (23)$$

La droite obtenue en portant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de déterminer les valeurs de  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  du processus d'adsorption.  $\Delta G^\circ$  est calculé à partir de la relation (23).

### **II.1. Définition d'un déchet**

Un déchet est défini comme tout résidu d'un processus de production de transformation, ou d'utilisation, toute substance, matériaux produit ou plus généralement, tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon [35].

Les déchets peuvent être sous forme liquide solide gazeuse, produits par les activités humaine ou industrielle et /ou les phénomènes naturelles (épuration volcanique, inondation etc.) En générale ils ont classé en fonction de différents critères comme leur source, leur composition et leur toxicité. Les déchets solides sont soit incinérés, soit traités et recyclés, soit mis en décharge après leur inertage. Pour les effluents liquides et gazeux, différents traitements physico-chimiques et/ou biologiques, ont été développés dans le cadre de leur dépollution afin de se conformer aux réglementations en vigueur [36].

### **II.2. Les déchets agricoles**

Déchet agricole désigne un déchet qui provient de l'agriculture de la sylviculture et de l'élevage, constitué de déchets organiques (résidus de récolte, déjection animales) et de déchets dangereux (produit phytosanitaire non utilisé, emballages vides ayant contenus des produits phytosanitaires [37].

### **II.3. Composition chimique des déchets agricoles**

Les déchets agricoles sont essentiellement composés de matières organiques issues de la Photosynthèse. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les quatre éléments principaux des composés organiques. Dans les matières organiques d'origine végétale, ils sont présents sous forme de polymères naturels comme la cellulose, l'hémicellulose, les lignines...etc. Les composés minéraux (Ca, K, Mg, Na, Si, certains métaux lourds) représentent une faible proportion dans les déchets agricoles. Leur présence est néanmoins nécessaire pour le développement des plantes [36].

### **II.4. les biosorbants**

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricole et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption ce sont des déchets végétaux tel que (écorce de pin, l'écorce d'hêtres, les fibres du jus, de noix de coco, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave, etc.) ou des déchets d'animaux comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses [38].

Ces biosorbants sont des squelettes organiques constitués de polysaccharides de formule brute générale  $C_x (H_2O)_y$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. L'utilisation de ces biosorbants en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé [39].

Dans notre étude on s'intéresse aux écorces de grenade comme un biosorbant.

## II.5. Généralités sur la grenade

Le grenadier est un arbre ou arbuste buissonnant de 2,5 m de haut, légèrement épineux, au feuillage caduc et au tronc tortueux. La grenade, est une baie ronde, de la taille d'une pomme ou d'une orange, de 2 à 12 cm de diamètre, très colorée, généralement de couleur rouge vif, à blanc jaunâtre, ou jaune foncé marbrée ou encore de violet très foncé, selon l'espèce et le degré de maturité du fruit. Les graines du fruit, qui constituent la partie comestible, sont enveloppées dans des loges séparées par des cloisons ténues et membraneuses de couleur blanche jaunâtre.

Le grenadier est originaire d'Iran et d'Afghanistan, où elle croit de façon spontanée depuis plus de 4000 ans. C'est grâce aux Perses que le grenadier fut implanté en Occident, sur les pourtours du bassin méditerranéen de l'Europe et de l'Afrique du Nord. Aujourd'hui, il est cultivé dans les zones climatiques chaudes et sèches sur tous les continents. (voir la figure 5 ) [40].



**Figure 5 :** Grenade, grain, grenadier [40].

## II. 6. Valeur nutritionnelle de la partie comestible

La partie comestible de la grenade représente environ 50% du poids total d'une grenade dont 80% sont les arilles (partie charnue) et 20% les pépins (partie ligneuse). (voir la figure6).



**Figure 6 :** La grenade et ses différentes parties [41].

La composition des graines de grenade est la suivante : eau (85%) ; sucres (10%), principalement fructose et glucose ; acides organique (1,5%) essentiellement acide ascorbique, citrique et malique ; composés bioactifs tels que les polyphénols et les flavonoïdes (essentiellement les anthocyanines).

En outre, les graines de grenade sont une source importante de lipide, car les pépins ont une teneur en acide gras qui oscille entre 12 et 20 % de leur poids total (poids sec). Dans le tableau suivant, se trouvent résumées les valeurs nutritionnelles de la grenade pour 100 g de portion comestible. Les valeurs indiquées sont issues du fichier canadien sur les éléments nutritifs de 2007 [40].

**Tableau 3 :** Composition nutritionnelle de la partie comestible.

<b>Grenade (valeur nutritive pour 100g)</b>			
Eau : 79% à 80%	Matière azotée : 1,2%	Mat. hydrocarbonnées : 16%	
Fibres : 3 à 3,5 g	Valeur énergétique : 52 à 60Kcal		
Protéines : 1g	Lipide : 0.5g	Glucide : 13g	
<b>Sels minéraux et oligo-éléments</b>			
Potassium : 250 mg	Phosphore : 22 mg	Calcium : 11mg	Magnésium : 5mg
Sodium : 5 mg	Fer : 1mg	Zinc : 200µg	Cuivre : 100µg
Manganèse : 10 µg			
<b>Vitamines</b>			
Vitamine C : 20 mg	Vitamine B1 : 30 µg	Vitamine B2 : 20 µg	B3/pp/Niacine : 20µg
Vitamine B5 : 50 µg	Vitamine B6 : 10µg		
Vitamine A : 30 µg			

## II.7. Ecorces de grenade

L'écorce du fruit du grenadier est également appelée « *malicorium* », il s'agit de la partie dure externe du fruit. Elle représente environ 50% du poids total de la grenade. 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 paroi minces, au milieu des quelles on distingue des groupes de cellules pierreuses et des faisceaux fibro-vasculaires. La saveur de l'écorce de grenade est amère et astringente. (voir les figure (7-8)) [40].



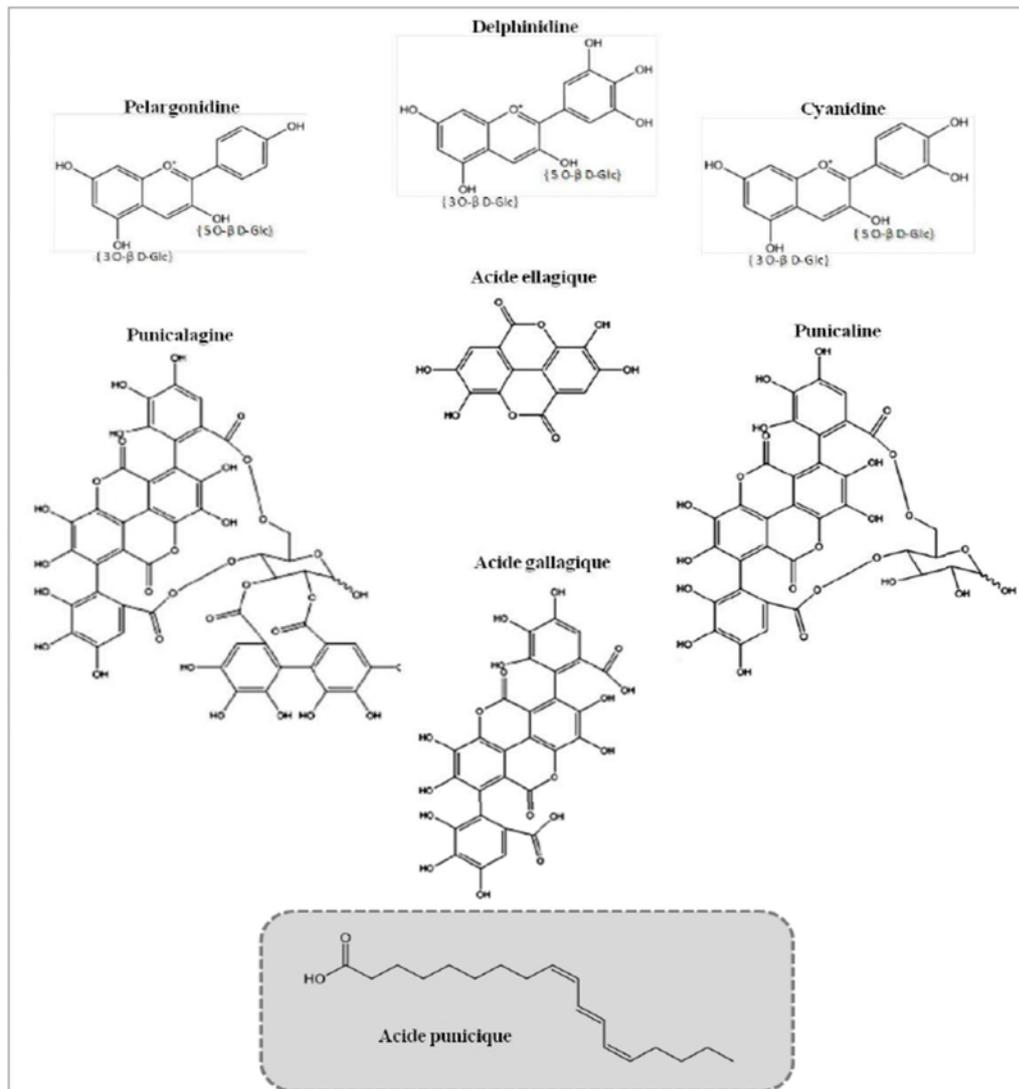
Figure 7 : Ecorce externe.



Figure 8 : Cloisonnement interne.

## II.8. Composition chimique d'écorce de grenade

La peau de la grenade est composée à 80% d'eau, de polysaccharides complexes ( $\approx 8\%$ ), dont des polysaccharides solubles ( $\approx 5\%$ ), représentés par des pectines et de l'hémicellulose. Elle contient aussi des minéraux, dont le potassium, calcium, magnésium, Phosphore et sodium. Sa particularité réside en sa richesse en polyphénols (entre 3 et 7%). C'est cette classe de molécules de la peau qui est la mieux décrite. Celle-ci est majoritairement composée d'ellagitannins (75 à 90% des polyphénols), notamment la punicalagine et la punicaline, mais elle contient également des tannins hydrolysables tels que les acides ellagique et gallagique, des anthocyanines (Figure 9), des flavan-3-ols et flavonoïdes (catéchine, épicatechine, lutéoléine, kaempférol, quercétine, rutine), des acides hydroxycinnamiques (les mêmes que pour le jus) et des proanthocyanidines .



**Figure 9 :** Structure chimiques des principaux polyphénols de la grenade ainsi que de l'acide punicique [42].

## II.9. Utilisation des écorces 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 anticancéreux [40].

les écorces de grenade sont très riche en antioxydants extrêmement efficaces pour éliminer l'oxydation du cholestérol LDL pour lutter contre les maladies cardiaque ,elles sont très riches en vitamine C qui aide a améliorer le système immunitaire, système

cardiovasculaire et de la prévention des complications de santé prénatale jusqu'aux rides et à la réduction de chance de développer des maladies oculaires, les écorces contiennent assez d'antioxydants pour une désintoxication naturelle parfaite, elles équilibrent le système digestif le thé préparé avec les écorces a la capacité à détruire les cellules pathogènes qui peuvent causer des ravages au sein de votre gastro-intestinal [43].

Les EG sont aussi utilisés dans les essais d'adsorption, beaucoup de recherches ont été effectuées sur ça tel que : l'élimination du plomb (II) et du cuivre (II) de la solution aqueuse réalisée avec une granulométrie de 0,3 à 0,6 mm (E-S. EL-Ashlouky. NK. Amin. O, Abdelwahab. université Alexandria Egypte. l'application de pulpe de grenade (*punica granatum*) comme nouveau biosorbant pour l'élimination d'un colorant basique (bleu de méthylène) avec une granulométrie de 500 µm, réalisée par Fuat Gruzeli, Onder AKsoy et Grulbahar AKKaya. université turkey. Et optimisation de la biosorption de l'élimination du nickel de l'eau à l'aide de la grenade réalisée par Amit Bhatnager, A.K. Minoucha. Université de Hamburg Allemagne.

## Chapitre III : Généralités sur les colorants

### III.1. Historique

Depuis le début de l'humanité les colorants appliqués dans pratiquement toutes les activités humaines, la teinture des papiers de la peau des vêtements etc. d'origine naturelle et végétale. Ces colorant sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Après la découverte de la "mauve", de nouveaux colorants ont commencé à apparaître sur le marché.

Au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an [44].

### III.2. Définition d'un colorant

Un colorant est un composé organique en générale de la structure aromatique conjugué, qui a la propriété de teindre ou de colorer durablement un support sur lequel ils ont appliqués, ils ont la capacité d'adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). Il possède un groupement qui lui donne la couleur appelé chromophore et un autre groupement qui assure sa fixation appelé auxochrome [45].

**Tableau 4 :** Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

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

### III.3. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leurs méthodes d'application on distingue deux catégories de classifications (chimique on tenants comptes de la nature du groupements chromophore et tinctoriales en tenants compte du groupement auxochrome) [46].

#### III.3.1 Classification chimiques

Cette méthode de classification repose sur la nature de groupement chromophore. Les familles des colorants les plus utilisés selon cette méthode de classification sont [46] :

- Les colorants azoïques.
- Les colorants anthraquinonique.
- Les colorants indigoïdes.
- Les colorants xanthines.
- Les colorants phtalocyanines.
- Les colorants nitrés et nitrosé.

#### III.3.2 Classification tinctoriale

Cette méthode de classification repose sur la nature de groupement auxochrome. Les familles des colorants les plus utilisés selon cette méthode de classification sont [46] :

- Les colorants acides ou anioniques.
- Les colorants basiques ou cationiques.
- Les colorants de cuve.
- Les colorants directs.
- Les colorants à mordants.
- Colorants à complexe métallifère type 1 :1.
- Colorants à complexe métallifère type 1 :2.
- Les colorants réactifs.
- Les colorants développés ou azoïques.
- Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles.
- Les colorants au soufre.

### III.4. Application

Les colorants synthétiques trouvent un domaine d'application très étendue, ils ont utilisé presque dans tous les domaines [46].

- L'industrie textile.
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie cosmétique.
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encres, vernis).
- L'industrie des matières plastiques.

### **III.5. Toxicité des colorants synthétiques**

Les colorants sont des composés organiques les plus utilisés dans les activités industrielles à cause de leur large domaine d'application, mais certains des colorants sont cancérigènes, mutagènes et tératogènes et sont susceptibles d'entraîner plusieurs affections comme les nausées, les hémorroïdes, les ulcères de la peau et de la muqueuse, des sévères irritations du système respiratoire, et il est porté que les eaux usées issues de l'industrie des colorants sont susceptibles de polluer les eaux, les espèces aquatiques notamment la faune et la flore.

Pour cela plusieurs techniques d'éliminations des colorants des eaux usées sont utilisées on cite les méthodes biologiques, physiques et chimiques, mais ces méthodes sont coûteuses exigent beaucoup d'énergie et produisent d'énormes quantités de boue ou génèrent des dérivés parfois plus toxiques que les produits initiaux eux-mêmes parmi les techniques les plus efficaces à utiliser est l'adsorption [6].

### **III.6. les méthodes de traitements**

#### **III.6.1. Méthodes physiques**

##### **III.6.1.1. Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [46].

##### **III.6.1.2. La coagulation –floculation**

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués [46].

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et Produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , l'aluminate de sodium  $NaAlO_2$ , le chlorure ferrique  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , le sulfate ferreux  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , le sulfate ferrique  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  [44].

### III.6.1.3 Adsorption sur un charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est l'une des techniques de traitement des eaux qui permet d'éliminer des polluants organiques ou minéraux, ce phénomène est basé sur le transfert de polluant de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif qui est un adsorbant le plus efficaces, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants du fait de la cherté du charbon actif seul les colorants cationiques, mordant, dispersés ou dits de cuve et réactif sont éliminer par cette méthode[47].

### III.6.2 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou Transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ce procédé emploie des oxydants fort tels que l'ozone  $O_3$ , le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , l'oxygène  $O_2$ , chlore  $Cl_2$  [44].

### III.6.3 Méthodes biologiques

C'est la technique la plus utilisée dans le traitement des effluents colorés. Il y a deux types de traitement biologique, aérobie et anaérobie. En mode aérobie les bactéries ont besoins de la présence de l'oxygène (eau) pour dégrader les colorants. A l'inverse, pour le mode anaérobie la dégradation des colorants a lieu en absence d'oxygène. Les boues activées détruisent environ 10 à 20% de la couleur [48].

## I.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 Fruits (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 Rouge Azucryl (RA) sur des Ecorces de Fruits (EG).

## I.2. Matériel et produits chimiques utilisés

### I.2.1. Matériel

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 Rouge Azucryl (RA), 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 RA – 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 RA 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.

### I.2.2. Produits chimiques

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

**Tableau 5** : 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
Méthanol	CH <sub>3</sub> OH	32.00	99.9	CARLO ERBA

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

### I.3.1. Préparation

Les Ecorces de Fruits (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) ; (1,4-2) et > 2. L'adsorbant est ensuite stocké dans des flacons.

### I.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.

### I.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 [4]. Elle utilise le domaine infrarouge moyen qui s'étend de 4000  $cm^{-1}$  à 400  $cm^{-1}$ . 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.

### I.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 [6].

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (24)$$

Avec :

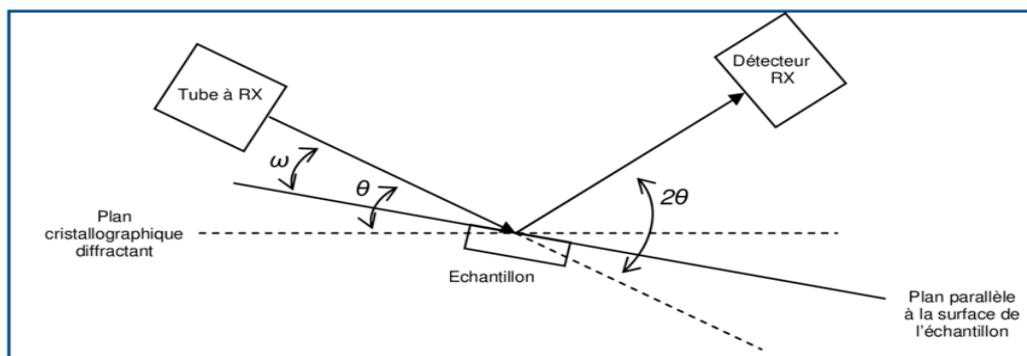
$d_{hkl}$  : Distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl) ;

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

n : Ordre de réflexion (nombre entier).

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

La figure 2, représente le principe de fonctionnement de la Diffraction des Rayons X.



**Figure 10** : Principe du fonctionnement de la DRX [6].

Nos échantillons ont été analysés à l'université A.Mira de Béjaïa dans un appareil de marque Rigaku miniflex.

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

#### 1) Le volume poreux total

Les masses volumiques réelle et apparente permettent de déterminer le volume poreux total selon l'équation (25):

$$V. P. T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \quad (25)$$

#### 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 fruits puis complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

L'expression de la masse volumique apparente est donnée dans l'équation (26).

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_{app}} \quad (26)$$

Où :

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

m : Masse de l'adsorbant (g).

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

### 3) Masse volumique réelle

Pour la déterminer, nous avons appliqué le mode opératoire suivant [1]. Nous avons d'abord séché les écorces de fruits 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 (27):

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{m}{V_{\text{réel}}} \quad (27)$$

Avec:

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

m : Masse de l'adsorbant (g).

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

### 4) 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 [1]: Nous avons introduit dans un creuset séché à 110°C et refroidi, une masse de 2 grammes d'écorces de fruits. 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 (28).

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \quad (\%) \quad (28)$$

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).

### 5) 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 fruits dans un creuset en céramique. L'ensemble est placé dans un four réglé à 550°C, avec une vitesse de chauffe de 5°Cet 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 (29).

$$\text{Taux de cendres} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (29)$$

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).

## 6) pH d'équilibre

Nous avons chauffé sur une plaque chauffante 50 mL d'eau distillée à 80°C avec une vitesse d'agitation de 300trs/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 [1].

## 7) pH du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Il correspond à la valeur du pH, pour laquelle, la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle [3]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans le mécanisme. Pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , 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 fruits. 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  $\text{pH}_f$ . Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le point d'intersection ( $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) en fonction du  $\text{pH}_i$ .

### I.4. Caractérisation de l'adsorbat (RA)

L'adsorbat utilisé dans notre étude est un colorant textile basique qui est le rouge Azucryl (RA) fourni par l'entreprise textile ALCOVEL d'Akbou (Algérie) dont la formule développée est représentée sur la figure 3 et les principales propriétés sont résumées dans le tableau 3.

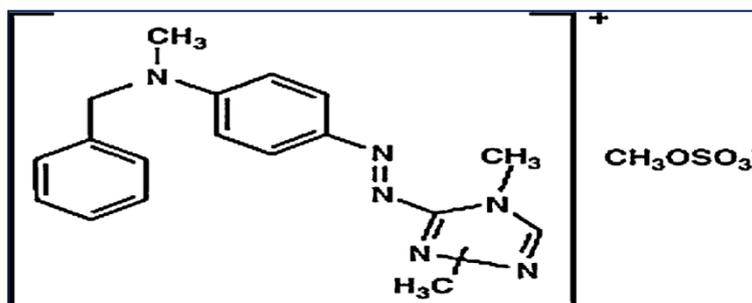


Figure 11 : Formule développée du Rouge Azucryl.

Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Azucryl.

Nom usuel	Formule chimique	Type	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau	$\lambda_{\max}$ (nm)	pKa	Indice de couleur I.C
Rouge azucryl	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	basique	432	Elevée	531	3.8	110825

#### I.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 1. 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.

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C = -\log T \quad (30)$$

Où:

A : Désigne l'absorbance.

$I_0$  : Intensité du rayon incident (cd : candella).

I : Intensité du rayon transmis (cd : candella).

$\varepsilon$  : Le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données (L/mol.cm).

l : 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.

## I.5. Protocole expérimental

### I.5.1.Méthode de dosage

Les solutions du RA on étés 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 12.

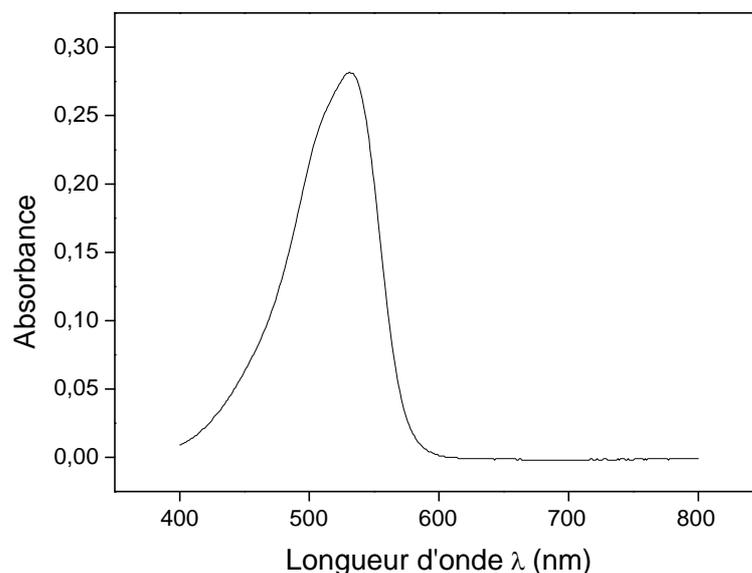


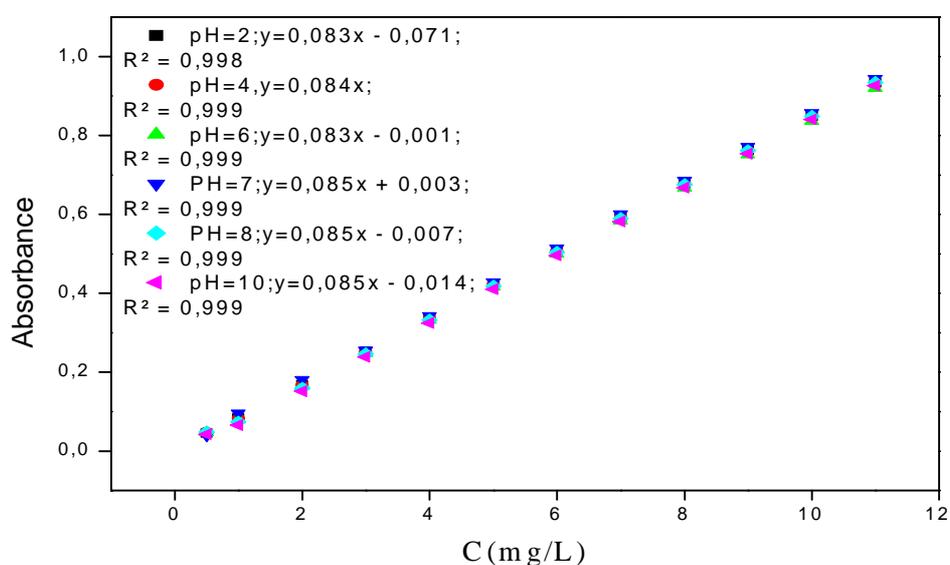
Figure 12 : Spectre d'absorption de RA.

### I.5.2. Préparation des solutions

La solution mère de RA de concentration égale à 1g/L, a été préparée en faisant dissoudre 1g de RA 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 RA 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 531 nm correspondant au maximum d'absorption du Rouge Azucryl. La figure 13, représente les courbes d'étalonnage à différents pH.



**Figure 13 :** Courbes d'étalonnage de RA à différents pH.

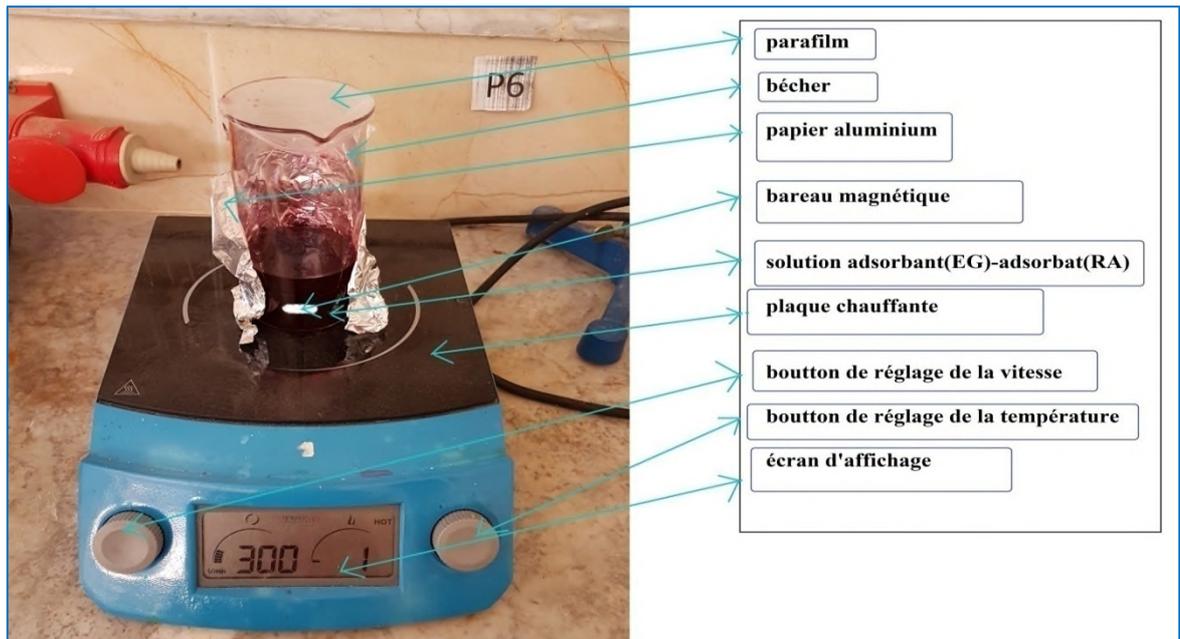
## I.6. Essais d'adsorption du Rouge Azucryl (RA) sur les Ecorces de fruits (EG)

Les Ecorces de grenade lavés, ont été séchés à l'étuve à 100°C pendant 24 heures puis déposés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation ultérieure dans des essais d'adsorption.

### I.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 rouge azucryl (RA) 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 (Figure 14). Après un temps d'agitation donné, un volume de 5 mL 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. Nous donnons sur la figure 14, le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption. 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.



**Figure 14 :** Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

### I.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 [1] :

$$\text{➤ Pourcentage d'élimination à l'instant } t \text{ (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (31)$$

$$\text{➤ Pourcentage d'élimination à l'équilibre } t_e \text{ (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (32)$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale du colorant (RA) (mg/L).

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

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

Dans cette partie, nous donnerons d'abord les résultats de la caractérisation de notre adsorbant (EG). Nous donnerons ensuite les résultats des tests d'adsorption d'un polluant textile qui est le Rouge Azucryl (RA) par notre adsorbant (EG). Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des principaux paramètres du processus d'adsorption du système (RA/EG) tel que : la concentration en RA, la concentration de la suspension de EG, la vitesse d'agitation, la température, la granulométrie et le pH du milieu réactionnel.

## II.1. Caractérisation de l'adsorbant

### II.1.1. Caractérisation physico-chimique

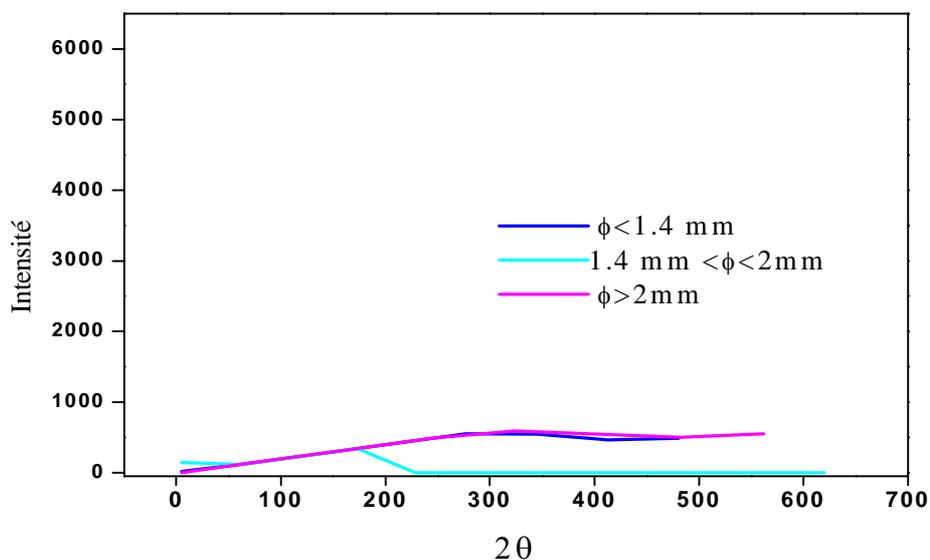
Nous avons rassemblé dans le tableau 7 les caractéristiques physico-chimiques de notre adsorbant. Il ressort de ce tableau que notre adsorbant a un pH acide, de faibles masses volumiques réelle et apparente, un volume poreux important et des taux d'humidité et de cendres modérés.

**Tableau 7** : Caractéristique physico-chimique des EG

Caractéristique	Valeur
pH	6,41
pH <sub>pcz</sub>	6.89
Masse Volumique réelle (g/mL)	1,428
Masse Volumique apparente (g/mL)	0,106
Volume poreux total (mL/g)	8,733
Taux d'humidité (%)	9,871
Taux de cendres (%)	22,44

### II.1.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

Le diffractogramme RX de la figure 15 n'ont pas montré de pics et ça qu'elle que soit la granulométrie. Nous pouvons donc conclure que notre adsorbant (EG) est amorphe. L'analyse de ce diffractogramme est obtenus a l'aide d'un logiciel qui s'appel Hight Score Plus.



**Figure 15 :** Diffractogramme RX des EG utilisés de différentes granulométries.

### II.1.3. Analyses par spectrométrie infrarouge a transformé de fourrier (IRTF)

Dans les figures suivantes nous présentons les spectres Infrarouges du Rouge Azucryl (figure 16) , des EG avant adsorption (figure 17) et des EG après adsorption (figure 18), ainsi que la les trois spectres regroupés (figure 19). Dans les tableaux 8 à 10 sont rassemblés les différents groupements présents sur ces spectres, L'identification des groupements fonctionnels présents sur les EG et le Rouge Azucryl ont 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).

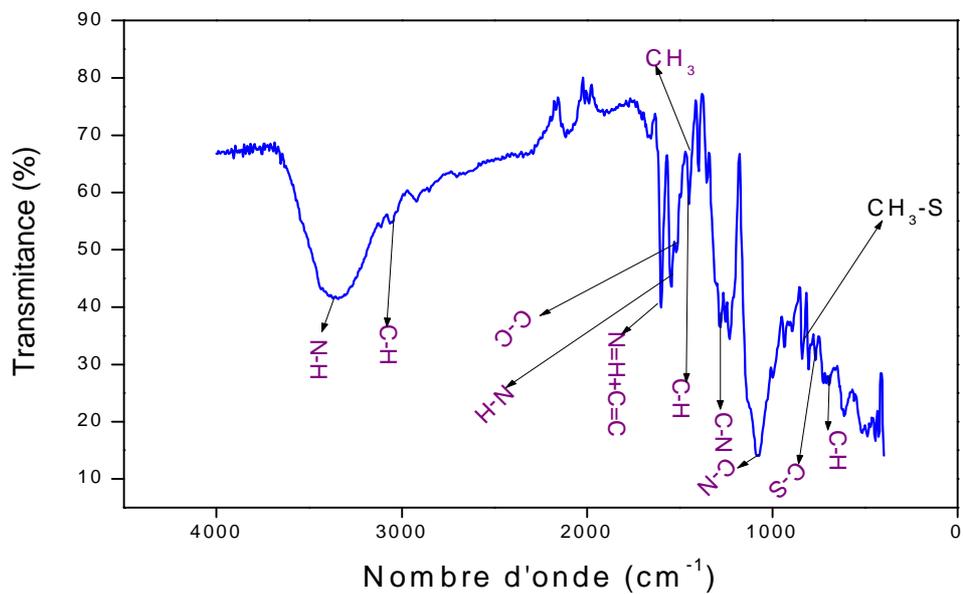


Figure 16 : Spectre IR du Rouge Azucryl.

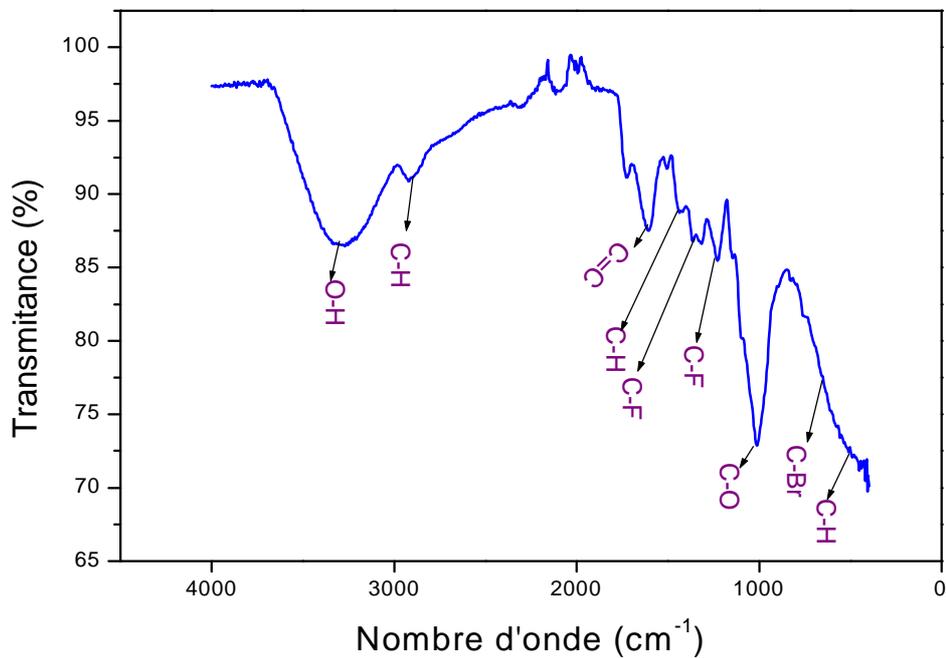


Figure 17 : Spectre IR des EG avant adsorption.

**Tableau 8 :** Bandes de vibration du Rouge Azucryl et groupements fonctionnels identifiés.

Bandes de vibrations	Attribution	Nature de la bande	Groupement fonctionnel
[3550-3270] [2950-2910] [1630-1590] [1475-1430] [1385-1340] [850-760]	v (N-H) $\delta$ asym (CH <sub>2</sub> ) v (N-H) v (CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> ) v (C-H) $\delta$ (N-H)	Intense et Large Faible et Large Fine et Intense Fine et Intense Fine et Intense Faible	Amine primaire
[1610-1575] [1505-1470] [1315-1260] [850-680] [3430-3360]	v (C-C) v (C-C) v (C-N) v (C-H) v (N-H)	Intense et fine Intense et fine Intense et fine Intense et fine Large intense	Amine aromatique
[1615-1570] [1450-1410] [1300-1200] [850-700]	v (C=C) et v (C=N) v (C=C) $\delta$ (C-H) plan	Intense et fine	Pyridine
[3030-2855] [1000-960] [1455-1405] [750-685]	v (CH <sub>3</sub> -S) v(CH <sub>3</sub> -S) v (C-H) v (C-S)	Faible et fine	Thioether aliphatique
[3090-3015] [1615-1580] [1520-1490] [835-690]	v (C-H) v(C-C) v(C-C) v(C-H)	Faible Intense et fine	Groupement aryl

**Tableau 9 :** Bandes de vibrations des EG avant adsorption et groupements fonctionnels Identifiés.

Bandes de vibrations	Attribution	Nature de la bande	Groupement fonctionnel
[3450-3225] [2975-2845] [1475-1415] [1125-1000]	$\nu$ (O-H) $\nu$ (C-H) $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) $\nu$ (C-O)	Large	Groupement hydroxyl
[3030-2900] [1245-1225] [730-560] [3000-2820]	$\nu$ (C-H) $\delta$ (C-H) $\nu_{\text{wag}}$ (C-H) $\nu$ (C-Br)	Large et faible	Composé aliphatique bromé
[1480-1435] [1450-1420] [1150-1070] [1105-1375]	$\nu$ (C-H) $\delta$ asym (CH <sub>3</sub> ) $\delta$ sym (CH <sub>3</sub> ) $\nu$ (C-O)	Moyennement large et faible	Ether aliphatique
[1650-1605] [1470-1430] [770-510]	$\nu$ (C-F) $\nu$ (C=C) $\delta$ (C-F)	Large et faible	Groupement fluorine
[3000-2900] [1650-1605] [1470-1430]	$\nu$ (C-H) $\nu$ (C=C) $\delta$ (C-H)	Faible et large Intense Faible	Hydrocarbure insaturé cyclique <C5

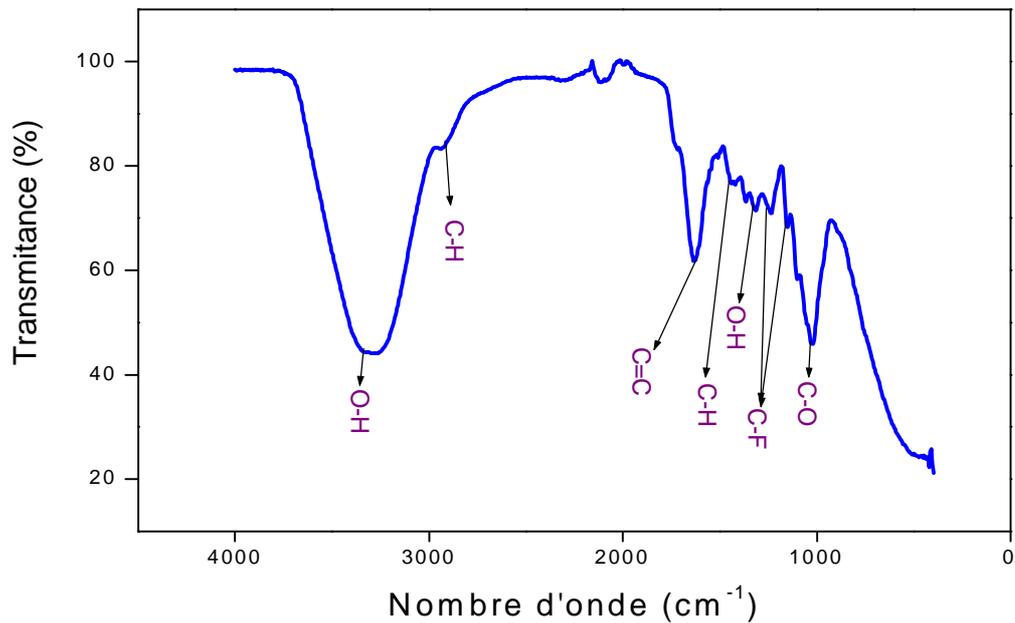


Figure 18 : Spectre IR des EG après adsorption du Rouge Azucryl.

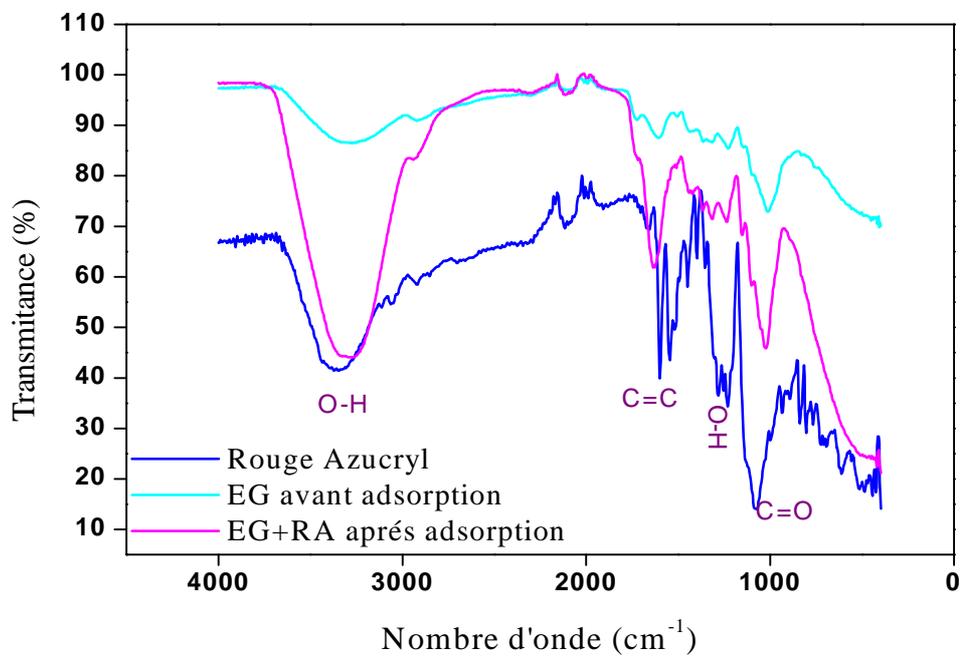


Figure 19 : Spectres des EG et du Rouge Azucryl avant et après adsorption.

**Tableau 10 :** Bandes de vibrations des EG après adsorption du Rouge Azucryl et groupements fonctionnels identifiés.

Bandes de vibrations	Attribution	Nature des bandes	Groupement fonctionnel
[1070-1020] [1400-1300] [1070-1020]	$\nu$ (C-O) $\delta$ (O-H) $\nu$ (O-C)	Fine et intense Large et intense Faible	Alcool aliphatique
[1375-1260] [1200-1105] [770-650] [620-510]	$\nu$ (C-F) $\nu$ (C-F) $\delta$ (C-F) $\delta$ (C-F)	Faible	Groupement fluorine
[1650-1605] [3090-3005] [3000-2900] [1470-1430] [750-665]	$\nu$ (C=C) $\nu$ (C-H) $\nu$ (C-H) $\nu$ (C-H) $\nu$ (C-H)	Fine intense Faible	Hydrocarbure insaturé cyclique <C5

#### II.1.4. Interprétations des spectres des EG et du RA avant et après adsorption

Nous remarquons qu'il n'y a pas de différences importantes entre les trois spectres et cela indique que l'adsorption physique est la plus dominante [54].

Nous observant également une augmentation de l'intensité des pics qui est probablement dû à l'augmentation de la concentration du colorant à la surface de l'adsorbant.

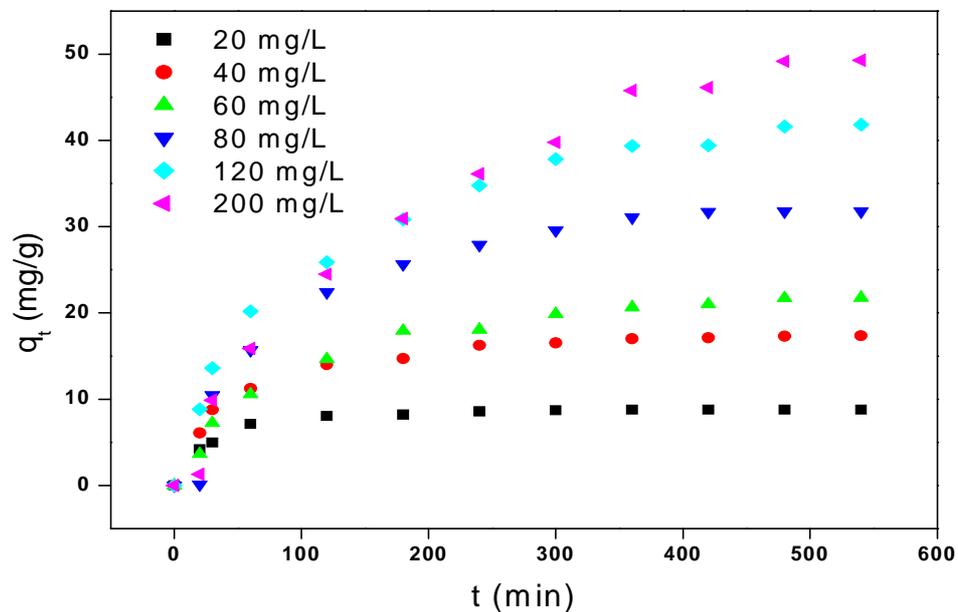
## II.2. Résultats des tests d'adsorption du Rouge Azucryl

### II.2.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur le phénomène D'adsorption

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

### II.2.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en RA

Le but d'étudier l'influence de temps de contact sur l'adsorption de RA/EG est de déterminer le temps d'équilibre, 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 300trs/mn avec une masse d'adsorbant de 1g, un volume de la solution de RA de 500 ml et à pH égal à 7, (La figure 20) montre l'évolution de la quantité de colorant adsorbée  $q_t$ (mg/g) par les EG en fonction du temps de contact  $t$ (min).



**Figure 20 :** Evolution de la quantité du colorant adsorbée par les EG en fonction de temps de contact.

(pH=7, m=1g,  $\omega$ =300trs/min, v=500ml, T=20 °C,  $\phi$ =1,4-2 mm)

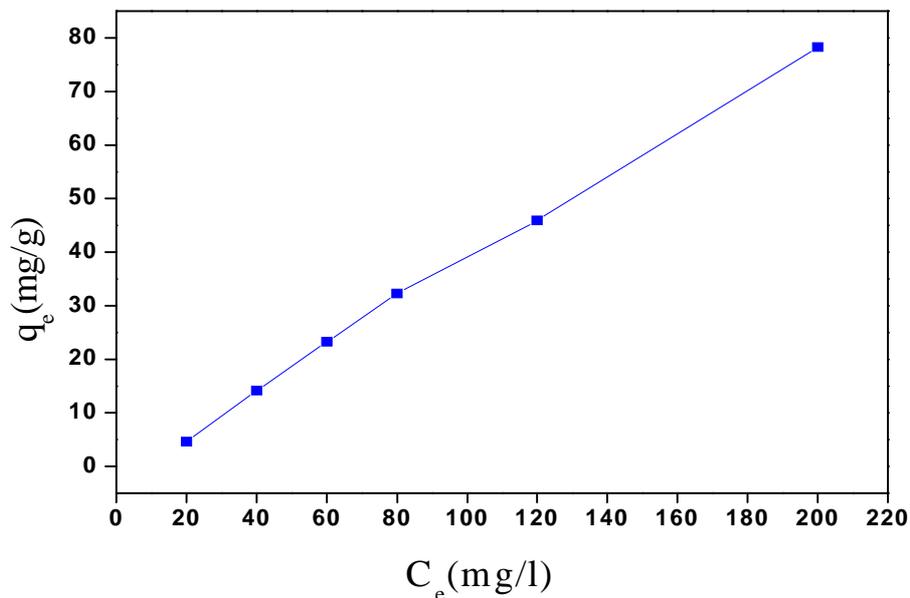
L'analyse de la figure montre que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 8 heures pour la concentration la plus élevée en colorant (200 mg/L). Les cinétiques rapides du processus d'adsorption au début de la réaction peuvent être expliquées par le nombre important de sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant [56]. 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 lentes [57].

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 RA/EG à 9 heures pour la suite des tests d'adsorption.

L'adsorption de RA dépend fortement de sa concentration initiale. En effet, une augmentation de ce dernier conduit à un accroissement de la quantité de RA éliminée, ceci est dû à l'augmentation de la force d'entraînement (gradient de concentration).

La figure 21 représente l'influence de la concentration initiale en RA sur la quantité fixée à l'équilibre.

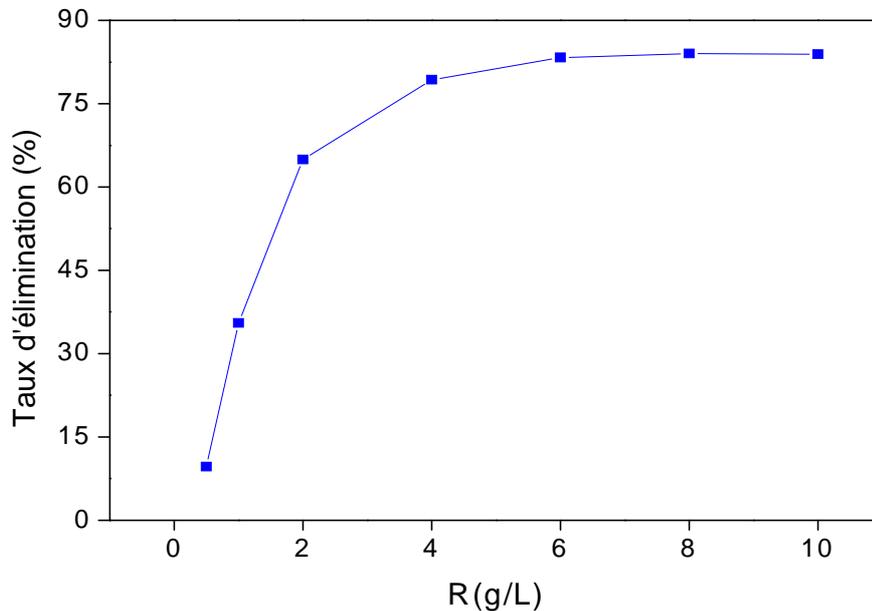


**Figure 21** : Influence de la concentration initiale en RA sur la quantité fixée à l'équilibre.

(pH=7, m=0,2g,  $\omega$ =300trs/min, V=100 ml, T=20°C,  $\phi$ =1,4-2 mm)

### II.2.1.2. 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 RA (figure 22), a été réalisée avec un volume de la solution de colorant de 100 ml, une concentration de 200 mg/L, à pH 7, 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.



**Figure 22 :** Effet de la concentration de la suspension des EG sur le taux d'élimination de RA.

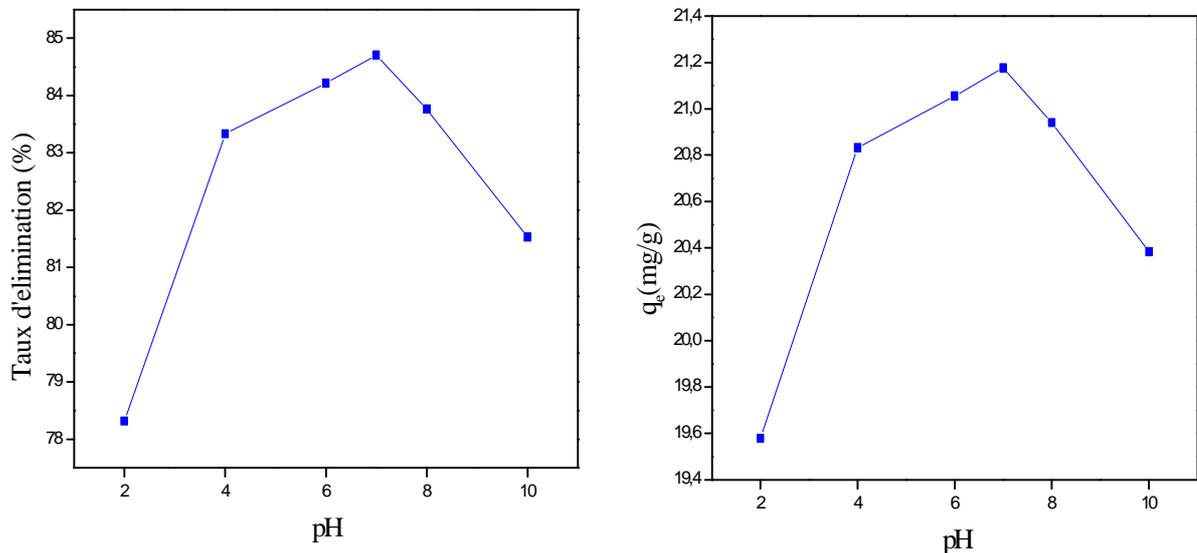
(pH=7, C=200mg/L,  $\omega$ =300trs/min, T=20 °C, v=100ml,  $\phi$ =1,4- 2 mm)

Nous constatons que le taux d'élimination de RA par les EG augmente avec l'accroissement de la concentration en EG en effet, il passe de 9 à 83% quand la concentration des EG en suspension passe de 0,5 à 8 g/L, ensuite il devient constant. L'augmentation de la masse des EG, engendre l'accroissement du nombre de sites actifs [58]. Ce qui entraîne l'accroissement du taux d'élimination des colorants. Quand la concentration de l'adsorbant dépasse une certaine valeur, le rendement devient constant car l'ajout des EG n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats.

### II.2.1.3. Influence du pH

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'influence du pH sur la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre. L'adsorption du colorant RA a été réalisée sur les EG de masse 0,8 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. Le PH a été ajusté par l'ajout de

l'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 N) , les résultats obtenus sont regroupés dans les Figure 23.



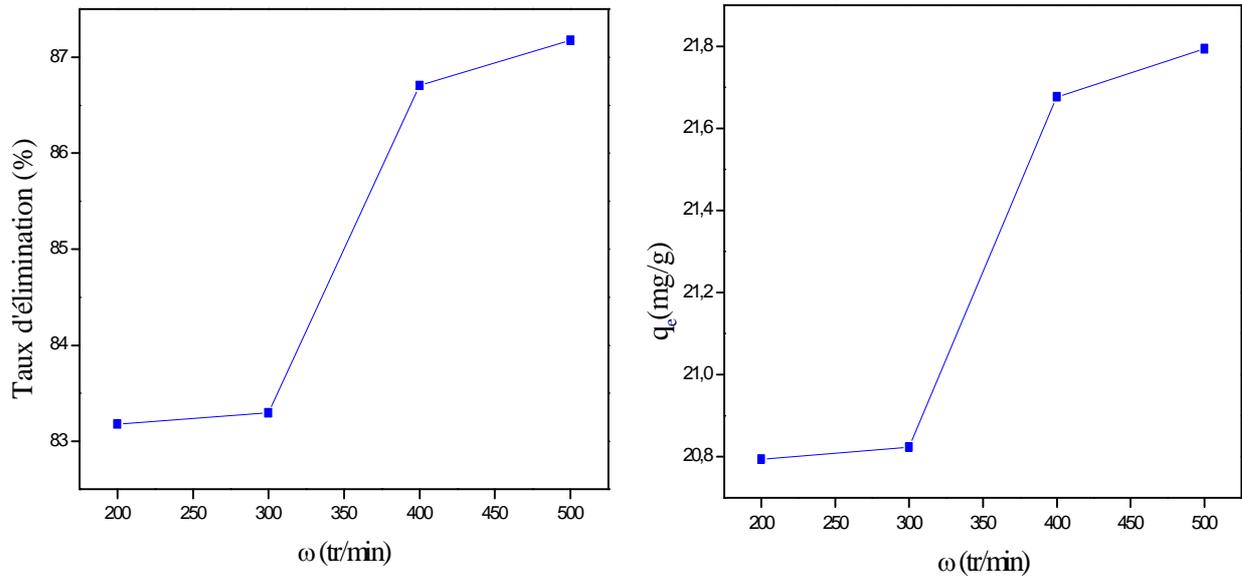
**Figure 23** : Influence du pH sur le taux d'élimination de RA.

( $m=0,8g$ ,  $\omega=300tr/min$ ,  $V=100 ml$ ,  $C=200mg/L$ ,  $T=20^{\circ}C$ ,  $\phi=1,4-2 mm$ )

A partir de la figure 23, on constate que le taux d'élimination de RA par les EG augmente avec l'augmentation du pH de la solution, le  $q_e$  est passé de 19,6 à 21,2 (mg/g) pour l'augmentation du pH de 2 à 7, et cela peut s'expliquer par : pour des  $pH > pH_{pcz}$  ( $pH_{pcz}=6,89$ ) la surface de l'adsorbant est chargée négativement et puisque notre colorant est cationique donc y'aura une bonne interaction entre les ions de colorant et la surface de l'adsorbant, et pour des  $pH < pH_{pcz}$  la surface de l'adsorbant sera chargée positivement donc l'adsorption sera défavorable en raison des interactions répulsive entre les ions de RA et la surface de l'adsorbant, on observe qu'à des  $pH > 7$  le  $q_e$  décroît car il y'aura une compétition pour la sorption sur les sites actifs entre les ions  $OH^-$  et les espèces anionique prédominante dans la solution [27].

#### II.2.1.4. Variation de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité du RA adsorbée par les EG, nous avons mis en contact une solution du colorant de concentration égale à 200 mg/L avec une masse d'adsorbant de 0,8 g en faisant varier la vitesse d'agitation de 200 à 500 tr/min. Les résultats de cette étude sont regroupés sur les figures 24.



**Figure 24 :** Influence de la vitesse d'agitation  $\omega$  (tr/min) sur l'adsorption du RA.

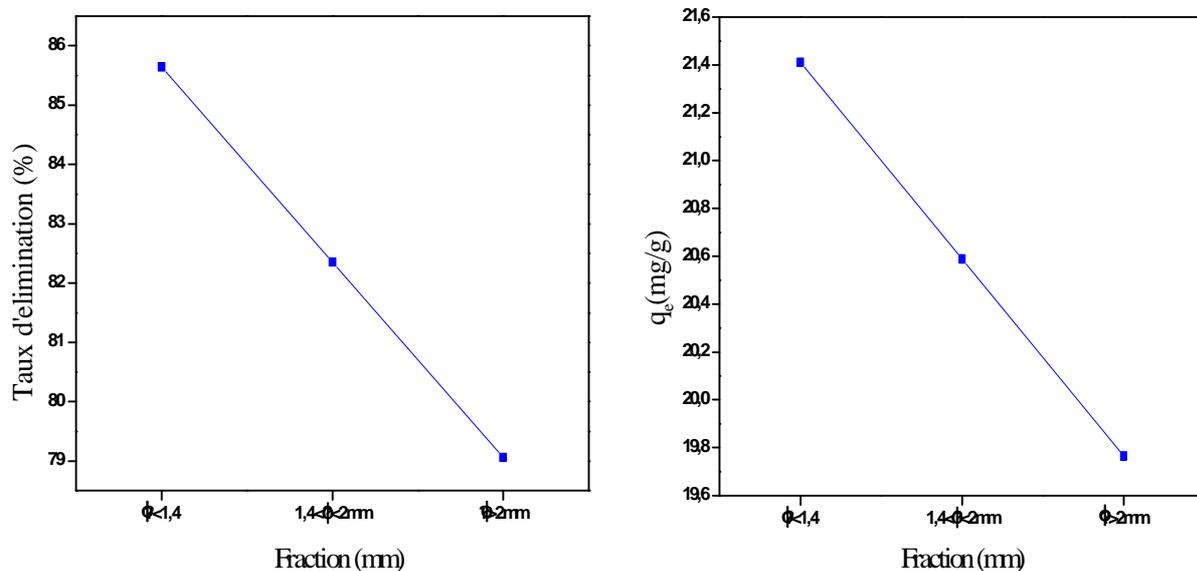
(pH=7, m=0,8g, v=100ml, T=20 °C,  $\phi=1,4-2$  mm)

Les figures 24 montrent qu'à des vitesses d'agitations faibles, le taux d'élimination du colorant est faible (83,17% à 200 tr/min et 83,29% à 300 (tr/min)) et ça est dû à une mauvaise dispersion des grains des EG (formation d'agglomérats) ce qui a pour conséquence la diminution de la surface totale d'échange entre les grains des EG et la solution de colorant, par contre on observe qu'à des vitesses d'agitation plus élevées, le taux d'élimination du colorant augmente (86,7% à 400 et 87,17% à 500(tr/min)) ceci peut s'expliquer par une meilleure dispersion de RA à la surface des EG au fur et à mesure que la vitesse augmente.

### II.2.1.5. Influence de la granulométrie

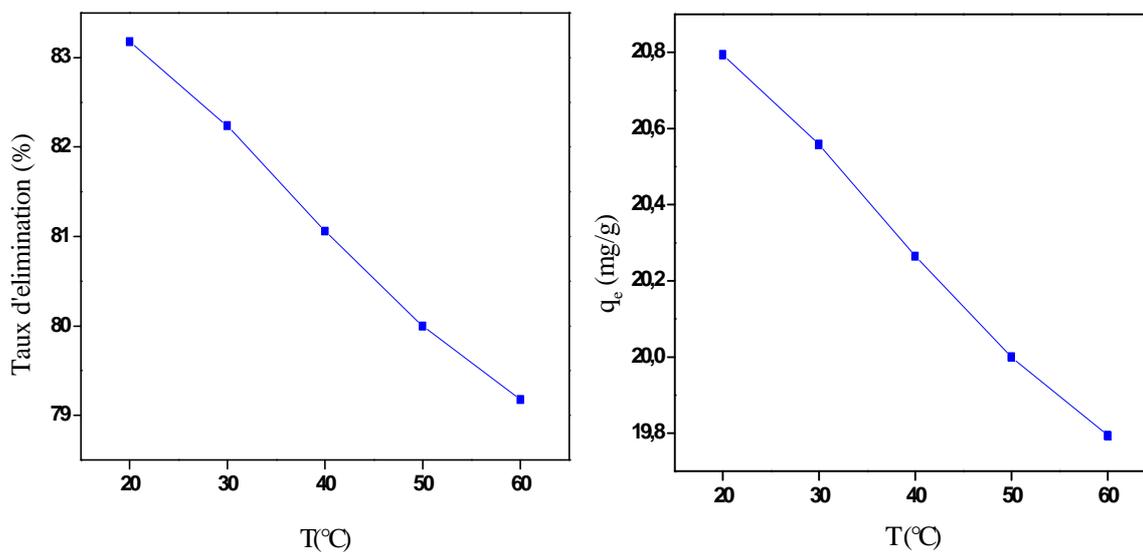
Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la granulométrie des EG sur la quantité de Rouge Azucryl adsorbée. Nos résultats sont représentés sur la figure 25.

Il ressort des résultats de cette figure que la fraction  $< 1,4$  mm avec un rendement de 85,64% est efficace et que la capacité d'adsorption de RA par les EG croît dans l'ordre suivant :  $\phi > 2$  mm (% d'élimination = 79,05,  $q_e = 19,76$ );  $(1,4 < \Phi < 2)$  mm (% d'élimination = 82,35,  $q_e = 20,58$ ) ce qui nous ramène à conclure qu'une augmentation du diamètre du grain de la particule entraîne une diminution de la vitesse de transfert de matière et donne un taux d'éliminations plus faible que dans le cas contraire[54].



**Figure 27 :** Influence de la granulométrie sur l'adsorption du RA  
(m=0,8g,  $\omega$ =500tr/min, V=100 ml, C=200mg/L, T=20°C)

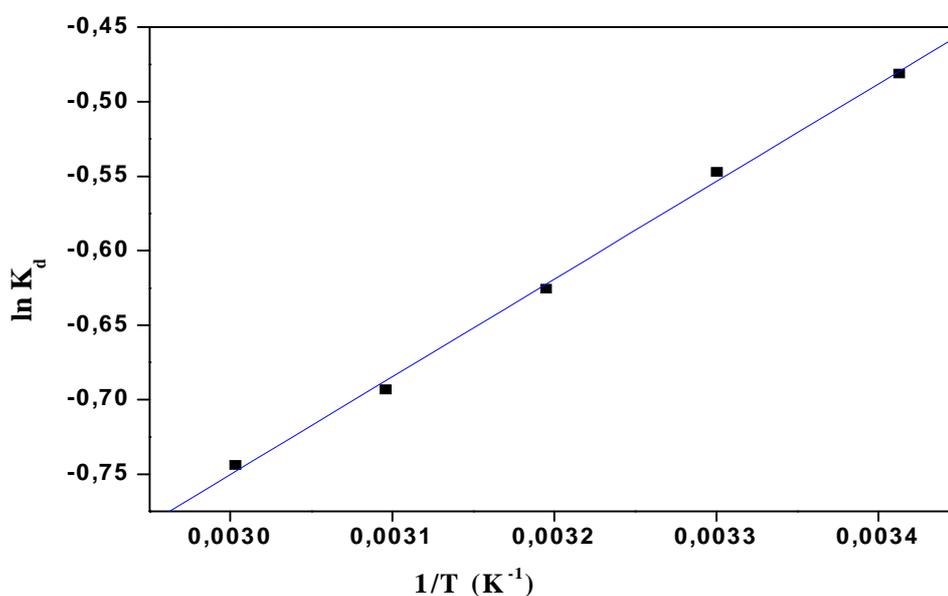
### II.2.1.6. Influence de la température



**Figure 26 :** Influence de la température sur l'adsorption du RA.  
(pH=7, m=0,8g,  $\omega$ =500trs/min, v=500ml,  $\phi$ =1,4-2 mm)

L'observation de la figure 26, montre une diminution importante de la quantité et du taux d'élimination du colorant RA lorsque la température augmente. Cette diminution peut

être dû 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'adsorbé. 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[27]. La représentation de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$ , figure 27, est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement les variations l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), 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 11



**Figure 27.** Variation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

(pH=7, m=0,8g,  $\omega$ =500tr/min, v=100ml,  $\phi$ =1,4-2 mm)

**Tableau 11.** Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.

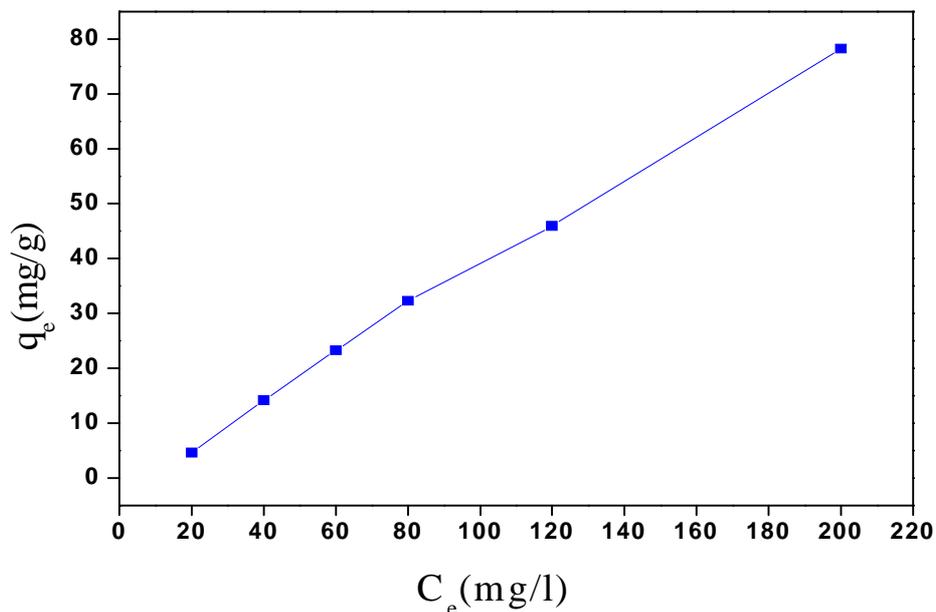
T(°C)	T(K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
20	293	-0,0225	5,4510	-1597,1889
30	303			-1651,6997
40	313			-1706,2105
50	323			-1760,7213
60	333			-1815,2321

Les paramètres thermodynamiques décrivent la variation ou la transformation d'un système. la norme standard du changement d'énergie libre  $\Delta G^\circ$  (KJ/mol) négative informe sur la spontanéité du processus et l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  (KJ/mol) exprime l'énergie d'interaction entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat tel que  $\Delta H^\circ < 0$  indique que le processus est exothermique et que  $\Delta H^\circ > 0$  indique que le processus est endothermique et si elle est inférieure à 20 kJ/mol donc l'adsorption est physique, l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  (KJ/mol) positive exprime le désordre du système et la disposition des molécules dans une phase liquide et à la surface [55].

- $\Delta H^\circ = -0,022$  KJ/mol  $< 0$  et inférieure à 20 kJ/mol donc le processus est exothermique et l'adsorption est physique.
- $\Delta G^\circ$  (Kj/mol) sont négatives donc le processus est spontané.
- $\Delta S^\circ$  positif donc il y'a augmentation du désordre à l'interface solide-liquide.

### II.2.2. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire pour un système adsorbat-adsorbant donné. Elles sont obtenues à partir d'une représentation graphique de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  qui sont respectivement la quantité d'adsorbat fixée et sa concentration à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption de RA sur les EG est représentée sur la figure 28.



**Figure 28 :** Isotherme d'adsorption du RA.

( $m=0,8g$ ,  $\omega=300tr/min$ ,  $V=100 ml$ ,  $C=200mg/L$ ,  $T=20^\circ C$ ,  $\phi=1,4-2 mm$ ).

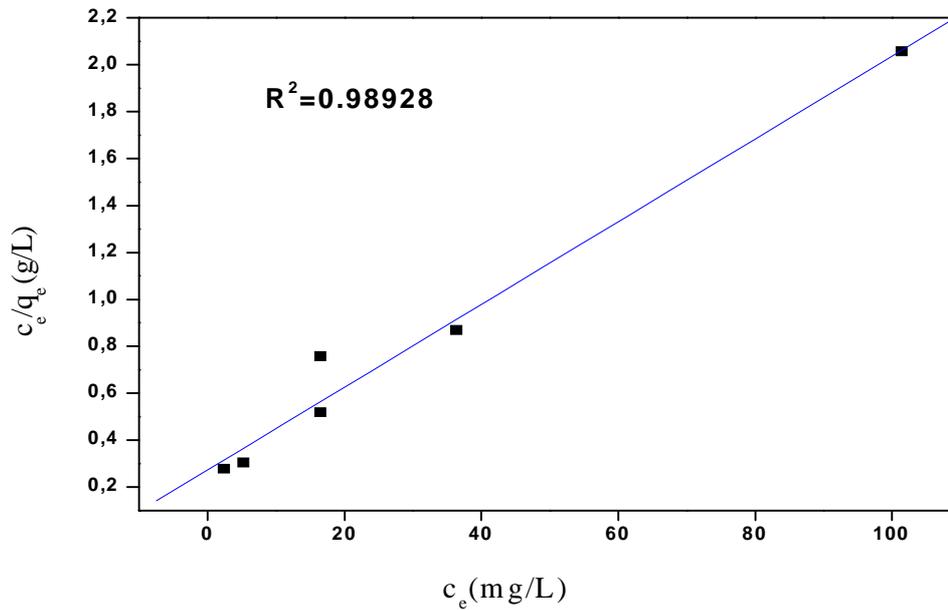
La comparaison de l'isotherme d'adsorption du colorant sur les EG avec celles établies par Giles [20] montre que cette isotherme est de type L. ce qui est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules de solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [23].

### II.2.3.Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous traitons dans cette partie la modélisation des isothermes d'adsorption du colorant RA par les EG par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

#### II.2.3.1.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 29.



**Figure29** : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

( $m=0,8g$ ,  $\omega=300tr/min$ ,  $V=100 ml$ ,  $C=200mg/L$ ,  $\phi=1,4-2 mm$ )

Cette dernière montré une bonne linéarité. Sur le tableau 12, sont consignées les valeurs des paramètres de Langmuir.

**Tableau 12** : Valeurs des constantes de Langmuir.

$C_0$ (mg/L)	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$R_L$	$Q_m$ (mg/g)
20	0.0176	0.9892	0,7393	56,7215
40			0,5864	
60			0,4859	
80			0,4148	
120			0,3209	
200			0,2209	

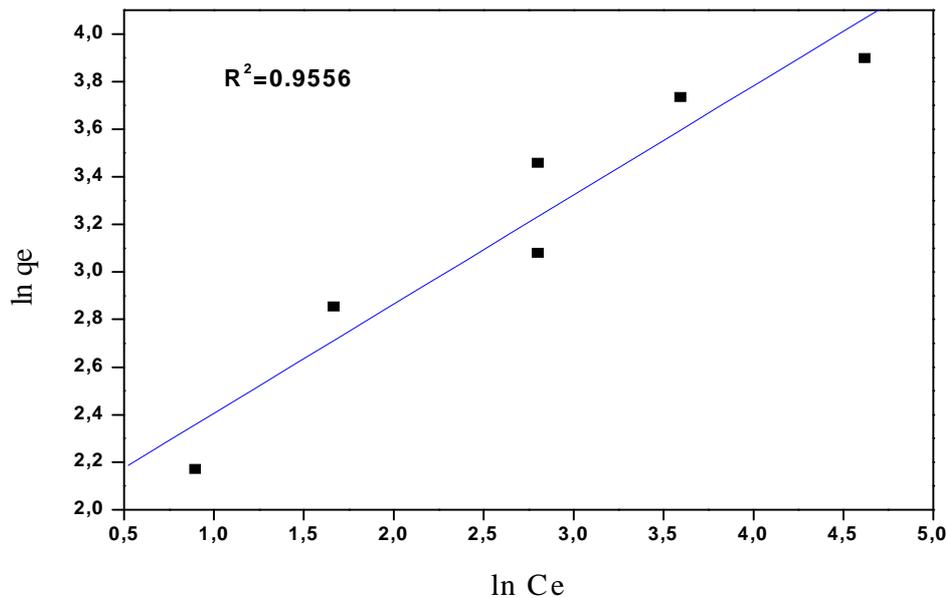
La valeur de coefficient de corrélation obtenue à partir de l'expression de Langmuir est proche de 1. Elle met en évidence que l'adsorption du colorant obéit au modèle de Langmuir.

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.

### II.2.3.2. Modèle de Freundlich

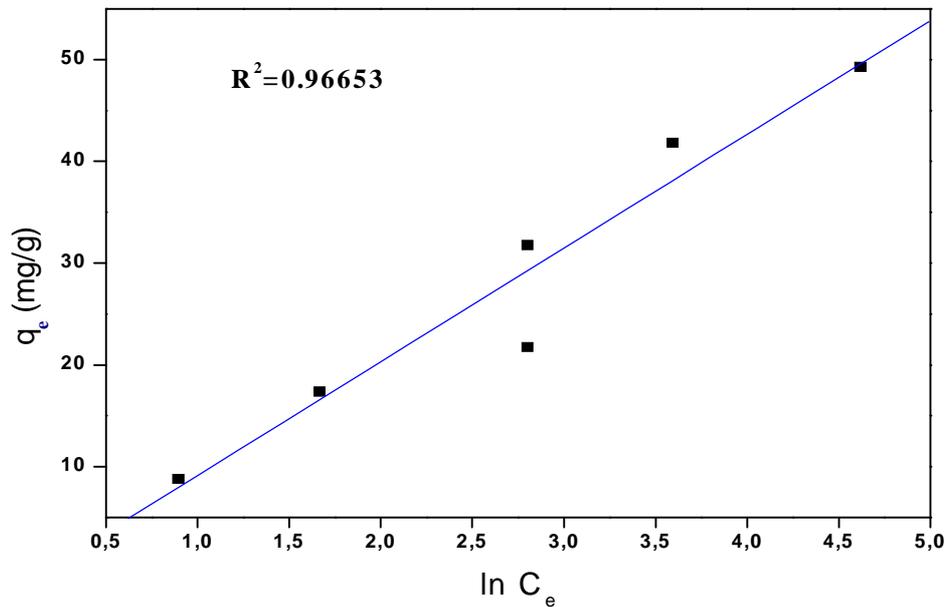


**Figure 30 :** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.  
( $m=0,8g$ ,  $\omega=300tr/min$ ,  $V=100 ml$ ,  $C=200mg/L$ ,  $T=20^\circ C$ ,  $\phi=1,4-2 mm$ )

L'application du modèle de Freundlich sous sa forme linéaire ( $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  figure 30 montre que la courbe ne présente pas de linéarité par conséquent l'adsorption du RA sur les EG n'obéit pas à ce modèle.

### II.2.3.3. Modèle de Temkin

L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéaire ( $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  figure 31 ne montre pas une bonne linéarité sur la courbe, donc on conclue que l'adsorption du RA sur les EG n'obéit pas à ce modèle.



**Figure 31 :** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

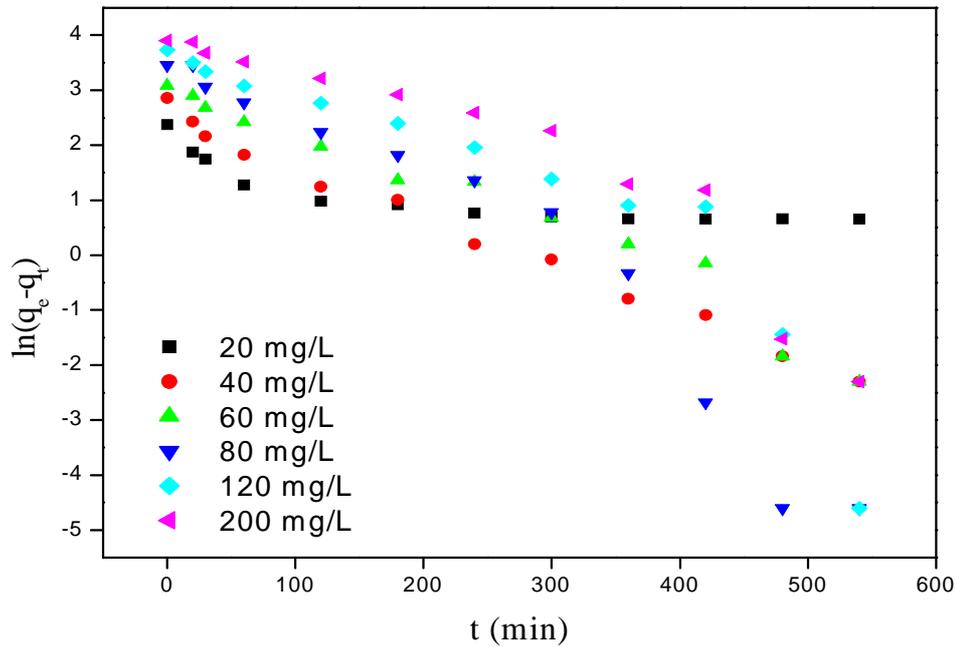
( $m=0,8g$ ,  $\omega=300\text{trs/min}$ ,  $V=100\text{ ml}$ ,  $C=200\text{mg/L}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\phi=1,4\text{-}2\text{ mm}$ ).

## II. 2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption les modèles cinétiques de premier, de second ordre et de diffusion interne.

### II.2.4.1 Modèle cinétique de premier ordre

L'étude a porté sur la variation de  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$ . Nos résultats sont représentés sur la figure 32. Les points de ces courbes ne sont pas linéaires, par conséquent, la cinétique d'adsorption du colorant RA par les EG, n'est pas de premier ordre.

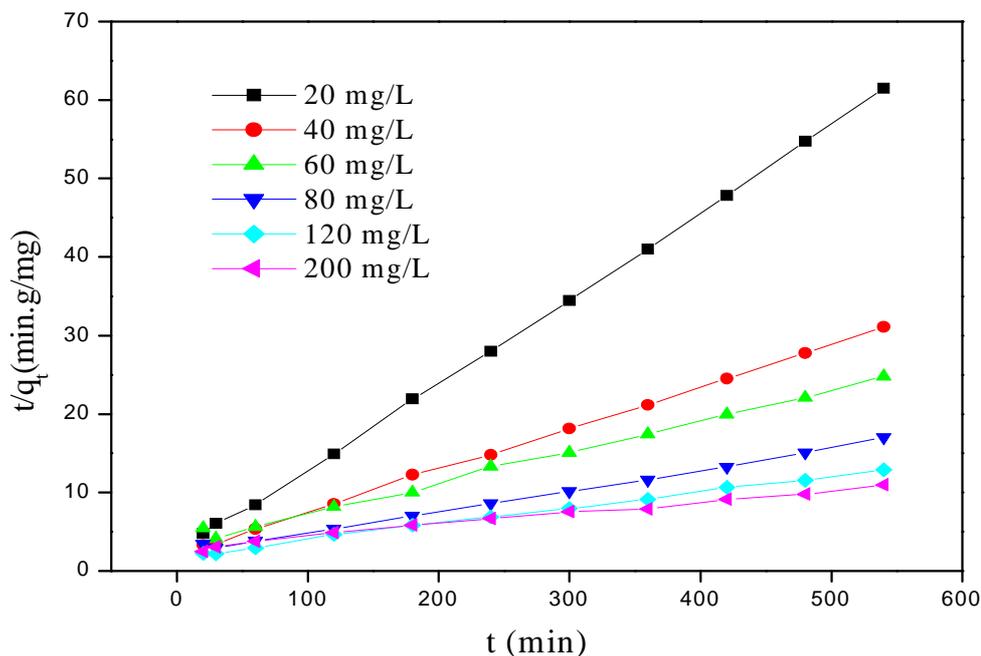


**Figure 31 :** Représentation graphique de la cinétique d’adsorption selon le modèle de premier ordre pour la différente concentration de RA.

( $m=0,8g$ ,  $\omega=300\text{trs/min}$ ,  $V=100\text{ ml}$ ,  $C=200\text{mg/L}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\phi=1,4\text{-}2\text{ mm}$ ).

#### II.2.4.2. Modélisation cinétique de second ordre

Les paramètres de la cinétique d’adsorption de second ordre ont été déterminés à partir de la représentation de  $t/q_t$  en fonction du temps. Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure 32 et consignées dans le tableau 13.



**Figure 32 :** Représentation graphique selon le modèle cinétique du second ordre pour les différentes concentrations.

( $m=0,8g$ ,  $\omega=300tr/min$ ,  $V=100\text{ ml}$ ,  $C=200mg/L$ ,  $T=20^\circ C$ ,  $\phi=1,4-2\text{ mm}$ ).

Il ressort du tableau 13, que les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  sont proches de 1. Cependant les quantités adsorbées expérimentale ( $q_{e,exp}$ ) et calculée ( $q_{e,cal}$ ) ne sont pas voisines, ce qui signifie que la cinétique d'adsorption du colorant RA par les EG n'est pas régie par le modèle cinétique de second ordre.

**Tableau 13 :** Constantes de vitesse  $K_2$  et quantités adsorbées à l'équilibre de RA par les EG.

C (mg/L)	$q_e$ calculé (mg/g)	$q_e$ expérimentale (mg/g)	$k_2 \cdot 10^{-2}$ (g.mg/min)	$R^2$
20	4,51	8,88	10,8	0,999
40	6,33	17,45	5,3	0,999
60	9,71	21,86	3,8	0,995
80	8,68	31,86	2,7	0,999
120	9,70	41,92	2	0,997
200	14,47	49,39	1,4	0,993

II.2.4.3. Modèle de diffusion intra particulaire

L'étude du modèle de diffusion intra-particulaire est définie par le traçage des  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$ . Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales en colorant RA, sont illustrées dans la figure 33.

La figure 33, montre que les courbes tracées présentent deux segments de droite. Le premier est relatif à la diffusion du soluté tandis que le second correspond à l'établissement d'un équilibre. Les pentes de ces droites nous permettent de calculer les constantes de vitesse  $K_{d1}$  et  $K_{d2}$  qui sont rassemblés dans le tableau 14. 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  $K_{d2}$  et que les coefficients de corrélation sont presque proches de 1 par conséquent, nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption du colorant RA par les EG est limitée par le transfert de matière par diffusion intra-particulaire.

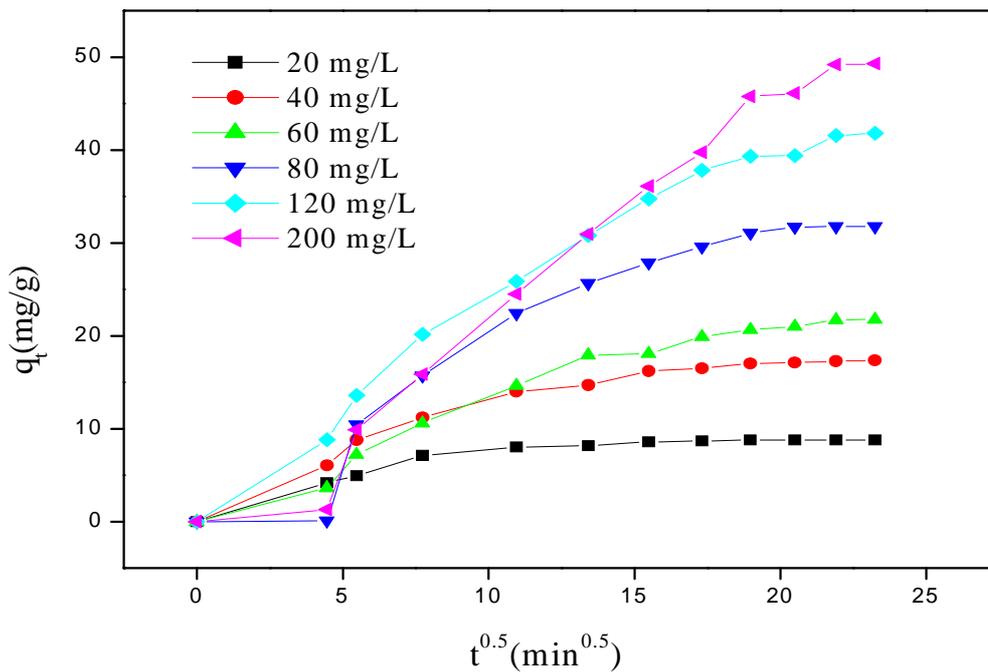


Figure 33 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations de RA.

( $m=0,8g$ ,  $\omega=300tr/min$ ,  $V=100 ml$ ,  $C=200mg/L$ ,  $T=20^\circ C$ ,  $\phi=1,4-2 mm$ ).

**Tableau 14** : Constante de la vitesse de modèle intra-particulaire.

$C_0$ (mg/L)	$K_{d1}$ (mg. g <sup>-1</sup> /t <sup>1/2</sup> )	$R^2$	$K_{d2}$ (mg. g <sup>-1</sup> /t <sup>1/2</sup> )	$R^2$
20	0.387	0.865	0.097	0.809
40	0.767	0.929	0.087	0.974
60	1.503	0.976	0.328	0.960
80	1.699	0.976	0.021	0.765
120	2.162	0.984	0.609	0.951
200	2.612	0.998	0.882	0.923

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

L'objectif visé par notre étude et d'une part la valorisation des déchets agricoles et d'autre part l'élimination des effluents et l'épuration des eaux de l'industrie textiles, qui sont concentrés en polluants organiques toxique (colorants) ayant un mauvais impact sur l'environnement, et d'exploiter leur utilisation dans le domaine d'adsorption pour éliminer le Rouge Azucryl par les EG.

L'ensemble des résultats obtenus par cette étude nous conduit à conclure que :

➤ L'étude de la caractérisation physico-chimique effectuée sur les EG, par différentes méthodes d'analyses nous a montré que :

- Les EG ont un pH acide, a volume poreux total important et des taux d'humidité et de cendre modéré.
- Les analyses par la DRX ont montré que les EG sont amorphes et ne présente pas de particules cristallines dans sa structure.
- L'analyse par l'IRTF nous a conduit à conclure que la présence des groupement hydroxyle sur les EG lui donne un caractère anionique tandis que la présence de la pyridine et les groupement amine sur le RA lui donne un caractère cationique ce qui aboutit à une bonne fixation des molécules du RA sur les EG. La comparaison des EG avant et après adsorption n'a pas montré une grande différence donc l'adsorption est physique.

➤ L'étude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption montrent que :

- L'augmentation du temps de contact augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant.
- Le pH est un paramètre important dans l'adsorption , pour notre cas l'adsorption est favorable à pH = 7 avec un taux d'élimination de 84 %.
- L'adsorption croit avec l'accroissement de la concentration de la suspension d'adsorbant.
- La vitesse d'agitation favorable est de 500 trs/min et c'est probablement dû à la taille des grains utilisé.
- L'adsorption du RA sur les EG est favorisée à température basse.
- Le rendement de l'adsorption augmente avec la diminution de la taille des grains, dans notre cas l'adsorption est maximale pour une granulométrie inférieure à 1.4 mm avec un rendement de 85.64%.

## Conclusion générale

---

➤ L'étude cinétique a montré que l'adsorption de RA sur les EG suit une cinétique de diffusion intra-particulaire.

➤ La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le plus adapté.

➤ L'étude thermodynamique du processus conduit aux résultats suivants :

$\Delta H^\circ = -0.022 \text{ kJ/mol} < 0$  et inférieur à  $20 \text{ kJ/mol}$  donc la réaction est exothermique et l'adsorption est physique.

$\Delta G^\circ$  est négatif donc le processus est spontané.

$\Delta S^\circ$  est positif, il y'a augmentation du désordre à l'interface solide-liquide.

A la fin de ce travail, on constate que les EG qui sont largement utilisés dans les domaines pharmaceutiques sont aussi naturellement de très bons biosorbants en raison de leurs disponibilités et leur bon rendement qui a atteint 84% pour une concentration de  $C=200 \text{ mg/l}$  et ça sans aucun traitement ni activation (économique).

## Références bibliographiques

---

- [1]. **Brigitte. Maba**, *Dégradation des effluents textiles « Cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène par procédé fenton en utilisant la latérite »*, mémoire de master, université de Burkina faso, 2014.
- [2]. **B. Hicham. M.Ouassini**, « *Etude des performances épuratoires d'une station d'épuration des eaux usées de l'industrie textile : cas de la STEP de Sebdo* », Université Abou Berk Belkaid , Master en hydraulique ,Technologies des eaux ,2016.
- [3]. **G. Crini**, « *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal* »: A review. Bio resource Technology, 97(2006)1061-1085.
- [4]. **N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, L. Laanab, Y. Ait Ichou**, « *Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent* », Desalination. 235 (2009) 264-275.
- [5]. **A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Bakasse, A. Yaacoubi**, « *Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay* », J. Hazard Mat. 168 (2009) 304-309.
- [6]. **K.M. KIFUANI et al.** « *Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles* » *Cucumeropsismanni Naudin* / *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 12(1) : 558-575, 2018.
- [7]. **A. NAMANE, A. MEKARZIA, K. BENRACHEDI, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, A. HELLAL.** « *DETERMINATION OF THE ADSORPTION CAPACITY OF ACTIVATED CARBON MADE FROM COFFEE GROUNDS BYCHEMICAL ACTIVATION WITH  $ZnCl_2$  AND  $H_3PO_4$* ». J. HAZARD. MATER. B119 (2005) 189-194.
- [8]. « *L'ADSORPTION ET L'ENVIRONNEMENT* ». CONSULTE LE 17 JUIN 2019.[HTTP://CULTURESCIENCES.CHIMIE.ENS.FR/LADSORPTION-ET-LENVIRONNEMENT](http://culturesciences.chimie.ens.fr/ladsorption-et-lenvironnement).
- [9]. **M.A. FERRO-GARCIA, J. RIVERA-UTRILLA, I. BANTISTA -TELEDD, A.C. MORENO-CASTILLA**, LANGMUIR 14 (1998) 1880-1886.
- [10]. **F. HUSSIN, M. K. AROUA, W. M. A. W. DAUD.** « *TEXTURAL CHARACTERISTICS, SURFACE CHEMISTRY AND ACTIVATION OF BLEACHING EARTH* »: A REVIEW. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. 170 (2011) 90 - 106.

## Références bibliographiques

---

- [11]. **S. ARRIS.** « *ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES PAR ADSORPTION SUR DES SOUS-PRODUITS* ». THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE CONSTANTINE (2008).
- [12]. **A. BOUCIF.** « *ETUDE DE LA CO-ADSORPTION DE DEUX PESTICIDES (DIURONET METRIBUZINE) SUR UN CHARBON ACTIF EN POUDRE* ». MEMOIRE DE MAGISTER, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE (2009).
- [13]. **I. BOUNOUR.** « *MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DANS LE CAS DE : PHENOL ET DE BLEU DE METHYLE SUR LE CHARBON ACTIF EN GRAIN* ». INGENIEUR D'ETAT, ECOLE NATIONAL SUPERIEURE POLYTECHNIQUE (2009).
- [14]. **C. E. CHITOUR.** « *CHIMIE PHYSIQUE DES PHENOMENES DE SURFACE* ». OPU ALGER (1979). (A MODIFIER REF).
- [15]. **M. A. SLASLI.** « *MODELISATION DE L'ADSORPTION PAR LES CHARBONS MICROPOREUX APPROCHES THEORIQUE ET EXPERIMENTALE* ». THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE NEUCHATE (2002).
- [16]. **N.MAUCHE,** « *MODELISATION ET OPTIMISATION DU PROCEDE D'ADSORPTION DU PHENOL DANS UN REACTEUR BATCH PAR LES PLANS D'EXPERIENCES* », THESE DE DOCTORAT, BEJAIA, (2012).
- [17]. **A.DABROWSKI, P.PODKOSCIELNY, Z.HUBICKI AND M. BARCZAK,** « *CHEMOSPHERE*», 58, P 1049, (2005).
- [18]. **C. CAVALIER, M. GIBERT, L. VIVIEN P. LAMBLIN,** « DETERMINATION DES PHENOLS DANS LES EFFLUENTS AQUEUX, REVUE DES SCIENCES DE L'EAU ». 3(1984)19-28.
- [19]. **G. LIMOUSIN, J.P. GUDET, L. CHARLET, S. SZENKNET, V. BARTHÈSE, M. KRIMISSA,** « *SORPTION ISOTHERMS* » : A REVIEW ON PHYSICAL BASES, MODELLING AND MEASUREMENT, APPL. GEOCHEM. 22 (2007) 249-275.
- [20]. **C.H.GILES, D.SMITH,** JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, VOL 47, PP 755-765, (1974).
- [21]. **F. ROUESAC, A. ROUESAC.** « *ANALYSE CHIMIQUE, METHODES ET TECHNIQUES INSTRUMENTALES MODERNES* ». ÉDITION DUNOD, PARIS (2000).

## Références bibliographiques

---

[22]. **A. BOIVIN.** « *DISPONIBILITE SPATIO-TEMPORELLE ET TRANSFERT DES PESTICIDES DANS LE SOL* », THESE DE DOCTORAT, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE (2003).

[23]. **R. B. MOULAY,** « *CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ADSORPTION PHYSIQUE DE GAZ SUR LES NANOTUBES DE CARBONE MONO- ET MULTIPAROIS* », THESE DE DOCTORAT, HENRI POINCARÉ, NANCY-I, FRANCE, (2004).

[24]. « *L'ISOTHERME D'ADSORPTION [SCIENCES ET TECHNOLOGIES DES POUDRES]* »..

[HTTP://NTE.MINES ALBI.FR/STP/CO/UC\\_ISOTHERMEADSORPTION.HTML.](http://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_isothermeadsorption.html)

[25]. **F. ROUQUEROL ET COLL,** « *TEXTURE DES MATERIAUX PULVERULENTS OU POREUX* », TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, P 1-24.

[26]. **M. RAO ET AL,** « *REMOVAL OF Cr (VI) AND Ni (II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING BAGASSE AND FLY ASH, WASTE MANAGE* ». 22 (2002) 821-830.

[27]. **MUSHTAQ, M., BHATTI, H. N., IQBAL, M., & NOREEN, S.** « *ERIOBOTRYA JAPONICA SEED BIOCUMPOSITE EFFICIENCY FOR COPPER ADSORPTION: ISOTHERMS, KINETICS, THERMODYNAMIC AND DESORPTION STUDIES* ». JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, 176, 21–33. (2016).

[28]. **H.M.F. FREUNDLICH,** « *OVER THE ADSORPTION IN SOLUTION* », J. PHYSICAL. CHEM. 57, 1906, 385-471. (**N. GANDHI, D. SIRISHA, K.B. CHANDRA SEKHAR.** « *ADSORPTION OF FLUORIDE (F-) FROM AQUEOUS SOLUTION BY USING PINEAPPLE (ANANASCOMOSUS) PEEL AND ORANGE (CITRUS SINENSIS) PEEL POWDERS* ». INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL BIOREMEDIATION & BIODEGRADATION. 2016; :55-67.

[29]. **R.E. TREYBAL,** « *MASS TRANSFERT OPERATION* », MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, THIRD EDITION (1981).

[30]. **Y. S. H,** REVIEW OF SECOND-ORDER, « *MODELS FOR ADSORPTION SYSTEMS* », J. HAZARD. MATER B136 (2006) 681-689.

[31]. **V.C. SRIVASTAVA ET AL,** « *ADSORPTIVE REMOVAL OF PHENOL BY BAGASSE FLY ASH AND ACTIVATED CARBON: EQUILIBRUM, KINETICS AND THERMODYNAMICS* », COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEM. ENG. ASPECTS, VOL 272, PP 89-104, (2006).

## Références bibliographiques

---

- [32]. **Y. S. AL - DEGS ET AL**, «*SORPTION OF ZN (II), PB (II) AND CO (II) USING NATURAL SORBENTS: EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES*», WATER RESEARCH, VOL 40, PP 2645-2658, (2006).
- [33]. **F. EDLINE**, «*L'EPURATION PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX, THEORIE ET TECHNOLOGIE* », CEBEDOC SPRL, LIEGE (1992).
- [34]. **Y. ÖNAL, C. AKMIL, K. BACAR, C.SARICI. OZDEMIR**, «*INVESTIGATION KINETICS MECHANISMS OF ADSORPTION MALACHITE GREEN INTO ACTIVATED CARBON*», JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, VOL 146, PP 194-203, (2007).
- [35]. **LACOUR, JOANESON**. «*VALORISATION DE RESIDUS AGRICOLES ET AUTRES DECHETS ORGANIQUES PAR DIGESTION ANAEROBIE EN HAÏTI* », 2012.
- [36]. **BENAISSA, ASMA**. «*ETUDE DE LA FAISABILITE D'ELIMINATION DE CERTAINS COLORANTS TEXTILES PAR CERTAINS MATERIAUX DECHETS D'ORIGINE NATURELLE* », 2012.
- [37] [HTTPS://WWW.DICTIONNAIRE-ENVIRONNEMENT.COM/DECHET\\_AGRICOLE\\_ID1191.HTML](https://www.dictionnaire-environnement.com/dechet_agricole_ID1191.html).
- [38]. **AOUMRIA, OULDMOUMNA**. «*ETUDE DE LA BIORPTION DE CERTAINS COLORANTS BASIQUES* », 2013.
- [39]. **KHALFAOUI, AMEL**. «*ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ELIMINATION DE POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANQUES PAR ADSORPTION SUR DES MATERIAUX NATURELS : APPLICATION AUX PEAUX D'ORANGE ET DE BANANE* ». THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, 2012.
- [40]. **BENYAHIA.HADJAR.HADBI.FAHIMA**, «*MICROENCAPSULATION DE LA POUDRE DE L'ECORCE DE GRENADE(PEG) PAR COACERVATION COMPLEXE (PECTINE/CASEINE): ESSAI D'INCORPORATION DANS LE YAOURT* », 2016.
- [41]. **LA SANTÉ, PROPRIÉTÉS ET BIENFAITS POUR**. «*PUNICALAGINE* », s. d.
- [42]. **MELANIE SPILMONT**. «*INTERET DE LA GRENADE DANS LA PREVENTION NUTRITIONNELLE DE L'OSTEOPOROSE : ROLE DES FRACTIONS LIPIDIQUES ET POLYPHENOLIQUES, APPROCHES PHYSIOLOGIQUES, CELLULAIRES ET MOLECULAIRES. MEDECINE HUMAINE ET PATHOLOGIE* ». UNIVERSITE D'Auvergne - CLERMONT-FERRAND I, 2013. FRANÇAIS.

## Références bibliographiques

---

- [43]. SITE WEB <https://www.santepiusmag.com/4-raisons-de-boire-une-infusion-de-pelures-de-grenade/>.
- [44]. **Samiha. Hammami.** « *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Sciences de l'environnement* ». Université de Marne la Vallée, 2008.
- [45]. **Harrelkas, Farida.** « *Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile* ». Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [46]. **Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, d., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L. & Mosrati,R.** « *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement* ». *Revue des sciences de l'eau*, 24, (3), 209–238(2011).
- [47]. **Lemlikchi. Wahiba.** « *Élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation* ». Université Mouloud Mammeri, 2012.
- [48]. **Dib, Ghania, et F. Aissani.** « *Étude de la dégradation d'un colorant synthétique par photocatalyse en présence de dioxyde de titane en suspension* ». Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2012.
- [49]. **AMSSELI. N, MEZIANI. R.** « *ÉLIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE (ROUGE AZUCRYL) PAR ADSORPTION SUR LE MARC DE CAFÉ* ». CHIMIE ANALYTIQUE UNIVERSITE A. MIRA BEJAIA. (2018).
- [50]. **Aziri.S** « *utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse* ». thèse de doctorat en Chimie de l'environnement université de Mouloud Mammeri tizi ouzou. (2018).
- [51]. « *SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE (IRTF)* ». CONSULTE LE 9 JUIN 2019. [HTTPS://WWW.LRCCP.COM/FR/QUI-SOMMES-NOUS/MOYENS-DESSAIS/ITEM/SPECTROPHOTOMETRIE-INFRAROUGE-IRTF](https://www.lrccp.com/fr/qui-sommes-nous/moyens-DESSAIS/ITEM/SPECTROPHOTOMETRIE-INFRAROUGE-IRTF).
- [52]. **MARIE-ALINE MARTIN-DRUMEL,** « *Spectroscopie dans l'infrarouge lointain de molécules d'intérêt astrophysique* », Thèse de doctorat, université de Paris Sud, France, (2012).

## Références bibliographiques

---

- [53]. « FICHE DIFFRACTION RAYONS X / LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE DES ENVIRONNEMENTS CONTINENTAUX ». S. D. CONSULTE LE 9 JUIN 2019. <https://liec.univ-lorraine.fr/content/fiche-diffraction-rayons-x>.
- [54]. *Fuat Güzel, I 2Önder Aksoy and IGülbahar Akkaya(2012)*. « *Application of Pomegranate (Punica granatum) Pulp as a New Biosorbent for the Removal of a Model Basic Dye (Methylene Blue)* ». IDOSI Publications, 2012.
- [54]. **Guiza, S., & Bagane, M.** « *Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite* ». Revue Des Sciences de L'eau, 26(1), 39. (2013).
- [55]. **Ben-Ali, S., Jaouali, I., Souissi -Najar, S., & Ouederni, A.** « *Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal* ». Journal of Cleaner Production, 142, 3809–3821 (2017).
- [56]. **E.-S.Z. El-Ashtoukhy, N.K.Amin, O.Abdelwahab,** « Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent.Desalination» **223 (2008) 162-173.**
- [57]. **L.Lian, L.Guo.** « Adsorption of Congo red from aqueous solution onto Cabentonite ». **Journal of Hazardous Material 161 (2009) 126-131**
- [58]. **B.H.Hameed,** « Spent tea leaves :A new non-conventional and low-coast adsorbent for removal of basic dye from aqueous solution » ,journal of Hazardous Material 161 (2009) 753-759

## Résumé

Les colorants présents dans les rejets de l'industrie textiles représentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en raison de leur faible biodégradabilité et de leur toxicité. Dans le cadre de notre étude nous nous sommes intéressés à valoriser un déchet agricole (écorce de grenade) pour l'élimination d'un colorant organique basique (Rouge Azucryl). L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du Rouge Azucryl par les écorces de grenade, a montré que les conditions favorables pour l'obtention d'un taux d'élimination maximal sont : concentration de la suspension en écorce de grenade  $R=8$  g/L, pH de la solution du colorant égale 7, vitesse d'agitation 500 trs/min, température du milieu réactionnel  $20$  °C, la granulométrie  $<1,4$  mm. La modélisation des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a montré que la cinétique d'adsorption est régie par le modèle de diffusion intra-particulaire. Les résultats obtenus ont révélé une bonne corrélation entre les points expérimentaux et les valeurs prédites par le modèle de Langmuir. La valeur de  $\Delta H$  calculée est négative et inférieure à  $20$  KJ/mol, ce qui signifie que l'adsorption est exothermique et de nature physique.

**Mots-clés** : Adsorption, écorce de grenade, colorant.

## Abstract

Dyes in the textile industry are a real danger to humans and their environment because of their low biodegradability and toxicity. In our study, we were interested in the removal of dyes (Azucryl Red) by pomegranate peels. The study of the influence of some parameters on the capacity of adsorption of Azucryl Red by pomegranate peels, showed that the favorable condition for obtaining a maximum elimination rate are: concentration of the suspension in pomegranate  $R=8$  g/L, pH of the dye solution equal to 7, stirring speed  $w=500$  trs/min and the temperature of the reaction medium  $20$  °C. The modeling of the experimental values by the different Kinetic models showed that the adsorption Kinetic models showed that the adsorption kinetics is governed by the intra-particle model. The result obtained revealed a good correlation between the experimental points and the values predicted by the Langmuir models. The value of  $\Delta H$  calculated is negative and less than  $20$  KJ/mol, which means that the adsorption is exothermic and of a physical nature.

**Keywords** : Adsorption, pomegranate Peel, dye