



## Mémoire de Master

Présenté par :

- **KACI Ilimas**
- **MIDOUN Sonia**

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

*Spécialité : Chimie Analytique*

**Thème :**

***Elimination d'un colorant (bleu de méthylène)  
par adsorption sur les noyaux de fruits de  
néfliers.***

Soutenu le : 02/10/2021

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
<b>BARKA Fatiha</b>	<b>Chimie</b>	<b>Présidente</b>
<b>AIT BRAHAM Laila</b>	<b>Chimie</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>BEZZI Nacer</b>	<b>Chimie</b>	<b>Encadrant</b>
<b>BOUAOUINA Kenza</b>	<b>Chimie</b>	<b>Co-encadrante</b>

# *Remerciement*

Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné la force, la volonté et la santé pour réaliser ce mémoire.

Ce travail a été effectué sous l'encadrement de **Mr N. Bezzi**. On le remercie vivement pour son encadrement brillant, pour l'opportunité qui nous a été donnée de travailler sur ce sujet et la confiance qui nous a été accordée, il nous a apporté l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral et pour ses conseils précieux et sa disponibilité tout le long de ce travail, on souhaite lui exprimer nos sincères et respectueuses reconnaissances.

Nous remercions aussi **Mlle K. Bouaouina**, qui nous a été un guide tout au long de ce travail. Nous voudrions également vous témoigner notre profonde gratitude pour votre aide et accompagnons.

Nous tenons également à remercier vivement les membres de jury **Mmes F. Barka** et **L. Ait Braham** qui ont accepté d'évaluer notre travail.

Nous remercions d'une façon particulière nos familles pour leur soutien et leur encouragement ainsi que nos amis.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de prêt et de loin à la réalisation de ce travail.

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

*A mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, pour leurs encouragements et leurs soutiens inconditionnels.*

*A mes sœurs et frères ainsi que leurs familles.*

*A tous ceux et celles qui nous sont chères.*



*ILIMAS*



# Dédicaces

Je dédie ce travail à :

A mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, pour leurs encouragements et leurs soutiens inconditionnels.

A mon grand frère et sa femme

A ma grande sœur et sa famille

A mes chères sœurs : Salima, Imane

A mes amis : Ryma, Asma, Menad

A mes tentes : Bahia et Meriem

A toute ma famille

A tous ceux et celles qui me sont chers...



Sonia



### Liste des figures

Figure.I.1 : répartition du bruit sonore par type de transport.....	6
Figur.I.2 : Le bleu de méthylène.....	20
Figure II.3 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	29
Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et Al.....	32
Figure II.5 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C.....	33
Figure III.6 : Eriobotryajaponica (arbre de néflier).....	44
Figure III.7 : Noyaux de fruit néflier.....	44
Figure III.8 : Etuve utilisée (Type MEMMERT) pour le séchage de l'adsorbant.....	45
Figure III.9 : Broyeur utilisée type FRITSCH.....	46
Figure III.10 : Tamiseur utilisée type ReTSch.....	46
Figure III.11 : Description de différentes granulométries obtenues de l'adsorbant NNB.....	46
Figure III.12 : Four utilisé pour l'activation physique (type SELECT – HORN) [1200°C].....	47
Figure III.13 : Description de l'adsorbant traitais par pyrolyse à 300°C.....	47
Figure III.14 : Spectre IRTF de NNB et NNT avant et après adsorption.....	51
Figure III.15 : Structure moléculaire de BM.....	52
Figure III.16 : Solution mère de BM.....	53
Figure III.17 : Spectromètre UV mini 1240.....	54
Figure III.18 : Description de la loi de B.L.....	54
Figure III.19 : Courbe de détermination de $\lambda_{\max}$ de BM.....	54
Figure III.20 : Courbe d'étalonnage de BM.....	55
Figure III.21 : Solution étalon de BM.....	55

## Liste des figures

Figure III.22 : Dispositif expérimental de BM par les NN.....	56
Figure IV.23 : Effet de la granulométrie sur l'adsorption de BM.....	58
Figure IV.24 : Effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de BM par NNB et NNT.....	59
Figure IV.25 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de BM par NNB et NNT.....	60
Figure IV.26 : Effet de l'influence de pH sur l'adsorption de BM/NNB et NNT.....	61
Figure IV.27 : Effet de la température de la solution sur l'adsorption de BM (brute et traité).....	62
Figure IV.28 : Représentation de modèle cinétique pseudo premier –ordre pour l'adsorption de BM sur NNB et NNT.....	63
Figure IV.29 : Représentation de modèle cinétique de pseudo second-ordre de l'adsorption pour l'adsorption de BM sur NN (brute et traité).....	64
Figure IV.30 : Représentation du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour les matériaux NNB et NNT.....	66
Figure IV.31 : Isotherme d'adsorption du BM/NN (brute et traité).....	67
Figure IV.32 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir. Pour les NNB et NNT.....	68
Figure IV.33 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich NNB et NNT....	69
Figure IV.34 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin pour les NNB et NNT.....	70
Figure IV.35 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (NN brut et NNT).....	71

## Liste des figures

### Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante (Zille, 2005) [33].....	14
Tableau I.2 :Classification chimique des colorants [35].....	16
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [41].....	20
Tableau I.4 : Types de traitement des colorants [44].....	23
Tableaux II.5 : Les différences entre l'adsorption physiques et l'adsorption chimique [51].....	28
Tableau III.6 : Caractéristiques Physico-Chimique de NNB et NNT.....	50
Tableau IV.6 : Valeurs des constantes de vitesse $K_2$ et les quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) de colorant BM sur les NNB et NNT.....	65
Tableau IV.7 : Valeurs des constantes de Freundlich.....	70
Tableau IV.8 : paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle des températures étudiées Pour les NN (brut et traité).....	72

## Liste des abréviations

BM : Bleu de méthylène.

DCO : Demande chimique en hydrogène.

COV : Composés organiques volatiles.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

PM10 : Particules en suspension.

PM2.5 : Particules en suspension.

BM : Bleu de méthylène.

NN : Noyau de nèfle.

NNB : Noyau de nèfle brute.

NNT : Noyaux de nèfle traités.

AOP : Procédés d'oxydation avancée.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

# *Sommaire*

SOMMAIRE

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des abréviations**

## **Sommaire**

Introduction.....1

### **Synthèse bibliographique**

#### **Chapitre I : Généralité sur la pollution et les colorants**

I.1. Généralités sur la pollution.....	3
I.1.1. Origine de la pollution.....	3
I.1.1.1. Origine naturelle.....	4
I.1.1.2 Origine humaine.....	4
I.1.2. Les types de pollution.....	5
I.1.2.1. La pollution atmosphérique.....	5
I.1.2.2. La pollution sonore.....	5
I.1.2.3. La pollution de l'eau.....	6
I.1.2.3.1. Les types de pollution de l'eau.....	7
I.1.2.4. La pollution du sol.....	9
I.1.3. Les polluants.....	9
I.1.4. Type de polluants.....	9
I.1.5. Les effets environnementaux de la pollution.....	11
I.2. Aperçu sur les colorants.....	12
I.2.1. Structure chimique des colorants.....	13
I.2.2. Nature des colorants.....	15
I.2.2.1. Les colorants naturels.....	15
I.2.2.2. Les colorants synthétiques.....	15

I.2.3. Utilisation des colorants.....	16
I.2.4. Classification des colorants.....	16
I.2.5. Le colorant étudié : le bleu de méthylène.....	19
I.2.5.1. Toxicité du bleu de méthylène.....	21
I.2.6. L'impact des colorants sur l'environnement.....	21
I.3. Traitement des colorants.....	22
I.3.1. Méthode de traitements biologiques.....	23
I.3.2. Méthodes de traitement chimique.....	24
I.3.3. Méthode de traitement physique.....	25

## **Chapitre II : Généralités sur l'adsorption**

II.1 Les différents Types D'adsorption.....	26
II.1.1 L'adsorption physique.....	27
II.1.2. L'adsorption chimique.....	28
II.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	29
II.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	29
II.3.1. La nature de l'adsorbant.....	30
II.3.2. La nature de l'adsorbat.....	30
II.3.3. Les conditions opératoires.....	30
II.4. Les isothermes d'adsorption.....	30
II.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	31
II.5.1. Classification de Gilles.....	32
II.5.2. Classification de l'I.U.P.A.C.....	33
II.6. Modélisation de l'adsorption.....	35
II.6.1. Le modèle de Freundlich.....	35
II.6.2. Le modèle de Langmuir.....	35
II.6.3. Le modèle de Temkin.....	36
II.7. La cinétique d'adsorption.....	37
II.7.1. Cinétique de premier ordre ou de Lagergren (1898).....	37
II.7.2. Cinétique de second ordre.....	38
II.8. Modèle basée sur la diffusion.....	39

II.8.1. Modèle de diffusion externe.....	39
II.8.2. Modèle de diffusion interne ou intra – particulière.....	39
II.9. Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	40
II.9.1. Energie d'activation.....	40
II.9.2. Détermination des paramètres thermodynamique.....	40
II.10. Les principaux adsorbants utilisés en industrie.....	41
II.10.1. Le charbon actif.....	41
II.10.2. Les alumines activées.....	41
II.10.3. Les argiles activées.....	42
II.10.4. Les zéolithes.....	42
II.11. Préparation de charbon active.....	42
II.12. Les adsorbants naturel (Bioadsorbants).....	43
II.12.1. Propriété physico-chimique et biologique des bioadsorbants.....	43

### **Chapitre III : Préparation et caractérisation des matériaux**

III.1. Fruit de néflier.....	44
III.2. Préparation de l'adsorbant (NN).....	45
III.2.1. Lavage et séchage.....	45
III.2.2. Broyage et tamisage.....	45
III.2.3. Traitement du matériau par activation physique.....	46
III.3. Caractérisation des adsorbants.....	47
III.3.1. Analyses physico-chimique des matériaux utilisés.....	48
III.3.1.1. Masse volumique réelle.....	48
III.3.1.2. Masse volumique apparente.....	48
III.3.1.3. Volume poreux total (V.P.T).....	49
III.3.1.4. Le taux d'humidité.....	49
III.3.1.5. Mesure du pH.....	49
III.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF).....	50
III.4. Préparation de l'échantillon de l'adsorbat (solution de Bleu de méthylène).....	52
III.4.1. Le bleu de méthylène (BM).....	52
III.4.2. Préparation de la solution mère.....	52
III.4.2.1. Analyse par spectrophotométrie UV-visible.....	53
III.4.2.2. Détermination de $\lambda_{\max}$ .....	54

III.4.2.3. La courbe d'étalonnage.....	54
--	----

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

IV. Les essais d'adsorption de BM sur les noyaux de nèfles.....	57
IV.1. Effet des paramètres influençant sur l'adsorption.....	57
IV.1.1. Effet de granulométrie.....	57
IV.1.2. Effet du temps de contact et la concentration initiale.....	58
IV.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	59
IV.1.4. Effet du pH.....	60
IV.1.5. Effet de la température.....	62
IV.2. Modélisation de l'adsorption du BM par NNB et NNT.....	63
IV.2.1. Etude de la cinétique de l'adsorption du BM sur les NNB et NNT.....	63
IV.2.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren).....	63
IV.2.1.2. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard).....	64
IV.2.1.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	65
IV.3. Etude des isothermes d'adsorption.....	66
IV.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	67
IV.4.1. Modèle de Langmuir.....	67
IV.4.2. Modèle de Freundlich.....	68
IV.4.3. Modèle de Temkin.....	69
IV.5. Etude thermodynamiques des résultats expérimentaux.....	71
Conclusion.....	73

Références bibliographiques

Résumé

# *Introduction générale*

INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Introduction générale

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal, vu les différentes menaces auxquelles est exposée, qui peuvent être naturelle mais aussi causé par notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. Et cela induit vers le fameux problème qui inquiète l'humanité «la pollution ».

Diverses activités humaines dans le domaine industriel, urbain ou agricoles provoquent la pollution de milieux aquatique. Le diversement de ces rejets dans la nature sans aucun traitement préalable constitue une grande menace pour l'environnement [1].

En effet, le développement considérable de l'activité industrielle s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets dont certains sont polluants. L'industrie du textile est reconnue comme l'une des sources les plus polluantes [2].

Les colorants synthétiques qu'elle utilise, dont 15% sont constitués de colorants azotés sont une des Principales sources de pollution des eaux. A ce jour, les industries textiles dont la production mondiale est de 800 000 t/an [3], connaissent une forte expansion, et avec surtout une forte proportion d'unités artisanales. Ces unités artisanales utilisent une variété de colorants chimiques dont une fois rejetés dans l'environnement, engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [4]. Généralement, les eaux résiduaires d'industries textiles se prêtent bien aux traitements biologiques. Cependant, certains composés organiques comme les colorants, sont réfractaires à la biodégradation et peuvent même être toxiques pour les microorganismes utilisés pour leur dégradation; entraînant ainsi une inhibition de la croissance microbienne et donc une baisse d'efficacité du procédé [5].

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques, pour traiter des effluents pollués, parmi ces méthodes on cite la coagulation, la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [6]. Qui fait l'objet de notre travaille.

Le processus d'adsorption a été testé et jugé fiable pour lutter contre cette menace causée par ces rejet industrielles (colorants, métaux lourds, ...), ou agricole (pesticides, engrais, ...), grâce à la facilité de sa mise en œuvre [7].

Le charbon actif commercial est principalement l'adsorbant le plus utilisé pour le processus d'adsorption grâce à son fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique. Sa nature coûteuse a également motivé les chercheurs à trouver d'autres adsorbants, à base de matériaux naturels [7].

L'objectif principal de ce modeste travail est d'une part, la valorisation des déchets d'origine agricoles (noyaux des fruits de néflier), et d'autre part la protection de l'environnement de ces déchets, en l'utilisant comme adsorbant dans le domaine du traitement des effluents liquide pollués.

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant organique (Le Bleu de méthylène), un colorant très utilisés dans l'industrie du textile, par les noyaux des fruits de néflier, brute et traiter par pyrolyse.

Pour ce modeste travaille, nous adopterons le plan suivant :

**Partie théorique :** On y trouve une étude bibliographique, qui a portés sur 2 chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur la pollution et un aperçu sur les colorants.
- Le deuxième chapitre porte sur la notion fondamentale de processus d'adsorption.

**Partie expérimentale :** porté sur le troisième et le quatrième chapitre ;

- Le troisième chapitre de ce travail est focalisé sur la préparation et la caractérisation de matériau NN et l'adsorbat (BM).
- Le quatrième chapitre présente les déférents résultats expérimentaux obtenus des tests de l'élimination du BM par les NNB et NNT on utilisant le processus d'adsorption. ainsi que leurs discussions.

En fin nous clôtureront par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus de cette étude.

# ***CHAPITRE I***

# Chapitre I : Généralités sur la pollution et les colorants

## I.1. Généralités sur la pollution

La pollution correspond à la modification défavorable et à la dégradation de la qualité d'un milieu naturelle. Elle est peut être liée à un évènement naturel telle qu'une inondation ou une éruption volcanique. Comme elle peut être aussi liée à la mauvaise gestion des déchets ou par les effluents (substance chimique, déchets industriels, eaux usée et ménagères...), des activités humaines [8]. Cette pollution représente un danger et une menace pour la santé publique. Elle perturbe les conditions de vie des végétaux et des animaux et compromet l'utilisation des éléments naturels tels que l'eau et les ressources biologiques... etc [9].

Une pollution peut affecter directement l'homme dans sa santé ou son environnement proche. Elle peut aussi l'affecter indirectement à travers la chaîne alimentaire ou l'environnement lointain. Polluer c'est salir, souiller, dégrader l'environnement... La pollution existe depuis que l'homme est apparu sur la terre mais s'est amplifiée avec la révolution industrielle. La production d'énergie, la chimie, les transports, qui se sont fortement développés pour satisfaire les besoins croissants de la population, sont devenus tous à la fois des sources de progrès et des sources importantes que la densité de population est grande [8].

### I.1.1. Origine de la pollution

D'une part la pollution provient de la nature à travers les inondations, éruption volcanique et autres. Mais les principales causes de pollution de l'environnement proviennent en premier lieu de la production et de l'utilisation des diverses sources d'énergie, puis des activités industrielles et de façon paradoxale mais néanmoins importante de l'agriculture.

À chacune de ces causes fondamentales de pollution entraîne d'innombrables sources de dispersion des agents polluants. Ces derniers prennent place depuis l'amont (industries extractives) jusqu'à l'aval, c'est-à-dire jusqu'aux usages domestiques, lesquels peuvent jouer dans certains cas (matières organiques fermentes cibles polluant les eaux par exemple). Ainsi, la consommation de substances chimiques commercialisées auprès du grand public intervient de façon non négligeable dans la contamination de l'environnement, sans oublier les masses considérables d'engrais et de pesticides dispersés dans l'espace rural par les activités agricoles [10]. Globalement, on peut retenir deux grands secteurs origine de pollution.

### **I.1.1.1. Origine naturelle**

La pollution d'origine naturelle est liée essentiellement aux éruptions volcaniques qui envoient dans l'atmosphère d'énormes quantités de gaz et de particules, aux plantes qui produisent des pollens, dont certains peuvent entraîner des allergies, à la foudre qui émet des oxydes d'azote et de l'ozone et aussi l'érosion qui produit des poussières transportées par le vent [11].

### **I.1.1.2 Origine humaine**

La pollution d'origine humaine, dite aussi anthropique présente de nombreuses formes : locales, culturelles, ponctuelles, accidentelles, diffuses, chroniques, génétiques, volontaires, involontaires, etc.

Cette pollution est une diffusion directe ou indirecte dans l'environnement de polluants, ce sont souvent des sous-produits involontaires d'une activité humaine, comme les émissions des pots d'échappement ou des installations de combustion. Les déchets de produits de consommation courante (emballages, batteries usagées) jetés sans précautions dans l'environnement biophysique et dans l'environnement humain, constituent également une source de pollution très fréquente. Il peut aussi s'agir de phénomènes physiques (comme la chaleur, la lumière, la radioactivité, l'électromagnétisme, etc.) [12]. Globalement les différents sites de la pollution humaines sont :

#### **a)- La pollution urbaine**

Dans ce secteur, on prend en considération les émissions de polluants inhérentes non seulement au transport routier, mais également aux transports aérien, ferroviaire, maritime ou fluvial.

Ces émissions de polluants sont le fait de la combustion des énergies fossiles, mais aussi de l'abrasion des pièces mécaniques, entre elles ou avec les supports avec lesquels elles sont en contact, comme la route [12].

#### **b)- La pollution industrielle**

La pollution industrielle désigne la part de la pollution de l'environnement directement induite par l'industrie telle que les altéragènes biologiques, physiques et chimiques qui affectant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème.

Cette pollution correspond à une contamination plus ou moins durable (selon le type de polluant, dégradable, biodégradable ou non-biodégradable) des compartiments, des écosystèmes qui sont l'air, l'eau et le sol ou le réseau trophique ou de l'être humain [13].

### **c)- La pollution agricole**

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou par des cours d'eau [14]. L'utilisation des pesticides peut également contribuer à la pollution atmosphérique par volatilisation des produits lors de leurs mises en œuvre. Ils sont alors adsorbés sur de fines particules et transportés à de grandes distances. Le caractère persistant de produits comme la simazine ou l'atrazine fait qu'on les retrouve, bien après leur application dans le milieu aquatique (mer, lacs, rivières...). Les sols fertilisés au moyen d'engrais azotés produisent des émissions d'oxydes d'azote qui peuvent être à l'origine de pluies acides ou participer au réchauffement de la planète [15].

## **I.1.2. Les types de pollution**

Les différentes formes et types de pollution selon que l'on s'intéresse au milieu pollué ou aux types de polluants sont nombreux, on cite particulièrement la pollution atmosphérique, sonore, de l'eau et la pollution de sol.

### **I.1.2.1. La pollution atmosphérique**

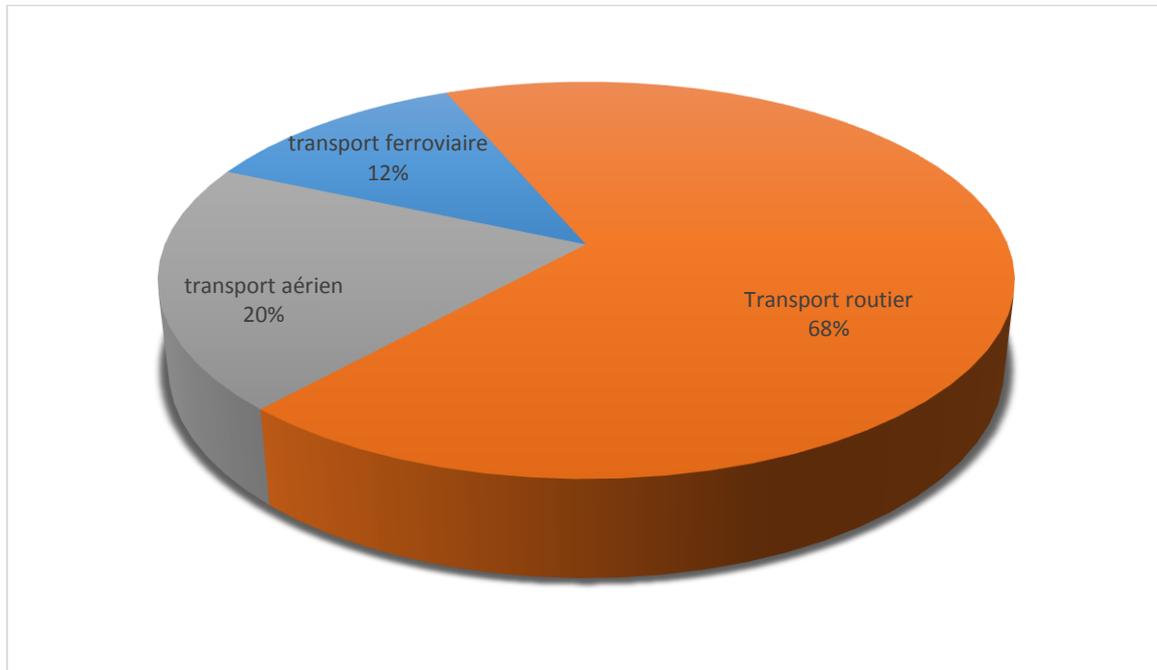
La pollution atmosphérique peut être définie comme, la présence de substances dans l'atmosphère, résultant des activités synthétiques ou des processus naturels, entraînant des effets nuisibles pour l'homme et pour l'environnement. La pollution atmosphérique est un terme employé pour décrire tous les produits chimiques non désirés ou d'autres matériaux qui contaminent l'air ayant pour résultat la dégradation de sa qualité, on cite à titre d'exemple : l'oxyde de carbone, de soufre et d'azote, les particules radioactives [16].

### **I.1.2.2. La pollution sonore**

C'est une nuisance liée à un phénomène acoustique (bruit) considéré d'une manière générale, le bruit et une pollution de plus en plus importante dans les sociétés modernes.

Les transports contribuent largement à celle-ci environ 80 %. A l'inverse de source fixe de bruit, comme peuvent l'être certaines usines, les transports routiers et aériens sont des

sources mobiles qui dispensent leur pollution sonore au fur et à mesure qu'elles se déplacent. De nombreuses études montrent que le bruit a un impact visible sur la santé (figure 1) [17].



**Figure.I.1** : répartition du bruit sonore par type de transport

### **I.1.2.3. La pollution de l'eau**

L'eau est un corps composé, constitué des éléments oxygène et hydrogène. La pollution de l'eau est généralement induite par l'homme, il résulte des actions humaines poursuivies pour s'améliorer. Celles-ci pourraient être traitées dans le cadre des diverses activités exercées par l'homme, qui entraînent une pollution. La croissance de la population humaine, des pratiques industrielles et agricoles sont les principales causes de pollution. Les eaux usées désignent les eaux altérées par les activités humaines à la suite d'un usage domestique, artisanal, industriel, agricole ou autre. Ces eaux sont considérées comme polluées et doivent être traitées [18].

#### **I.1.2.3.1. Les types de pollution de l'eau**

^ Il existe plusieurs types de pollutions de l'eau, on cite particulièrement la pollution (bactériologique, chimique et par les déchets aquatiques). [19]

**a) La pollution bactériologique :**

Il s'agit de bactéries qui proviennent principalement des rejets d'eaux usées (non traitées) contenant de la matière fécale et des déchets organiques, d'origine animale ou végétale.

**b) La pollution chimique :**

Elle provient généralement des rejets d'eaux usées contenant des produits d'entretien, des hydrocarbures, des métaux lourds et des colorants.

**c) La pollution par les déchets aquatiques :**

Elle est définie comme tout matériau ou objet fabriqué utilisé au profit de l'humanité qui est directement ou indirectement jeté ou abandonné dans les milieux aquatiques.

Ces pollutions peuvent avoir de nombreuses origines, on en distingue trois principales.

**1. La pollution domestique**

Elle est généralement liée aux rejets d'eaux usées, qui peuvent être de deux types :

- Les eaux usées issues de l'utilisation d'eau au quotidien (toilette, cuisine, douche...) contiennent des déchets organiques ou de la matière fécale. Les habitations males ou non raccordées au réseau d'assainissement collectif, peuvent ainsi engendrer une pollution bactériologique de l'eau.
- Les produits ménagers que nous utilisons sont chargés de polluants chimiques nocifs pour l'environnement. Mélangés à l'eau, ils terminent dans nos canalisations ou dans la nature et engendrent une pollution chimique. Difficilement traités par les réseaux d'assainissement, les résidus de ces produits viennent enrichir les cours d'eau en substances chimiques.
- **Les règles qui visent à réduire la pollution domestique sont :**
  - Les installations d'assainissement individuelles installées par les particuliers doivent respecter un certain nombre de normes et doivent être régulièrement contrôlées par les communes.
  - Il faut lutter contre la chaleur et l'humidité qui favorise la libération des composés organiques volatiles (COV) à l'intérieur des habitations.
  - Il est conseillé de préférer des produits bios aux produits surchargés de solvants, pour la peinture ou les produits d'entretien.

## 2. La pollution industrielle

L'industrie génère des pollutions différentes selon le secteur d'activité. Les usines de papier, par exemple, utilisent de grands volumes de produits chimiques dans leurs processus de fabrication. Malgré les réglementations imposant le traitement de leurs eaux usées, certaines substances restent difficiles à éliminer et se retrouvent dans l'environnement. Les activités agroalimentaires (conserveries, coopératives...) traitent de gros volumes de matière organique, qui vient enrichir le milieu en nutriments et contribue au phénomène d'eutrophisation.

- **Les règles qui visent à réduire la pollution industrielle sont :**

- Les industriels qui rejettent leurs eaux usées dans le milieu naturel (rivières, lacs, fleuves) doivent systématiquement contrôler leurs rejets afin d'évaluer la nécessité d'installer ou non une station d'épuration sur site.

- Le rejet d'effluents industriels dans le réseau d'assainissement collectif nécessite une autorisation préalable [20].

## 3. La pollution agricole

Les pesticides et les engrais engendrent une pollution chimique. L'utilisation massive d'engrais d'origine naturelle, tels que le fumier, peut constituer une source de pollution bactériologique. Ces substances, par le biais du cycle de l'eau, s'infiltrant ou ruissellent polluant les milieux aquatiques. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé [21].

- **Les règles qui visent à réduire la pollution agricole sont :**

- L'épandage est interdit par voie aérienne et réglementé par voie terrestre suivant un calendrier spécifique à chaque type de culture.

- Les agriculteurs doivent impérativement consigner leurs utilisations de produits phytosanitaires dans un registre mis à disposition des autorités de contrôle.
- Les produits phytosanitaires – pesticides, fongicides et herbicides, sont proscrits dans les lieux publics.
- La vente et l'utilisation de la plupart des produits phytosanitaires sont désormais interdites au grand public [21].

#### **I.1.2.4. La pollution du sol**

Les sols sont le lieu de passage de nombreux flux de matière. A la différence de l'air et de l'eau, les sols ne sont pas des milieux homogènes. Les flux de matière y sont lents, si de moins ils ne sont pas favorisés par les eaux d'infiltration ou les nappes phréatiques mobiles. De plus, souvent la contamination des sols vient de l'air par dépôt, du déversement de liquides, ou des eaux ruissellement (inondation...) [22]. Un sol pollué devient à son tour une source possible de diffusion directe ou indirecte de polluants dans l'environnement, via l'eau, les envols de poussières, émanations gazeuses ou via une reconcentrations et transfert de polluants par des organismes vivants (bactéries, champignons, plantes etc.) [23].

#### **I.1.3. Les polluants**

Les polluants sont des altéragènes biologiques, physiques ou chimiques, qui au-delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions (potentialisation), développent des impacts négatifs sur tout ou en partie d'un écosystème ou de l'environnement en général.

Ceci revient à définir, le polluant comme un contaminant d'un ou plusieurs compartiments des écosystèmes (air, eau, sol) et/ou d'un organisme (qui peut être l'être humain) ou ayant une incidence sur l'écosystème [24].

#### **I.1.4. Type de polluants**

##### **➤ Polluants De Sol**

En termes de surface ce sont d'abord l'industrie, l'agriculture et les guerres, mais de très nombreuses activités humaines ont pu être source de séquelles environnementales sur les sols. Parmi les différents types de polluants de sol on cite : [23].

- Les métaux lourds
- Les hydrocarbures
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
- Les composés organiques volatiles (COV)
- Les huiles minérales
- Les goudrons
- Les pesticides

### ➤ **Les polluants atmosphériques**

Les polluants atmosphériques se distinguent en deux grandes familles : les polluants primaires et les polluants secondaires [25].

#### ❖ **Les polluants primaires :**

Ils sont directement rejetés dans l'air par une source identifiée, la plupart du temps liés aux activités humaines (trafic routier, industrie, chauffage, agriculture,...). On retrouve, dans les polluants primaires, le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), le monoxyde de carbone (CO), les métaux lourds (plomb, arsenic, cadmium et nickel), les composés organiques volatils (COV) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP dont le benzo(a)pyrène).

#### ❖ **Les polluants secondaires :**

Les polluants secondaires se sont des substances qui causent un effet néfaste et une dégradation de la qualité de l'atmosphère. Les polluants observés dans l'atmosphère

Ils ne sont pas directement rejetés dans l'air. Ils se forment à partir des réactions chimiques entre différents polluants primaires, déjà présents dans l'air. C'est le cas par exemple pour de :

- L'ozone (O<sub>3</sub>), qui se forme lorsque les oxydes d'azote et les hydrocarbures réagissent sous l'influence des rayonnements ultra-violetts du soleil (c'est en partie pour cette raison que l'ozone est plus présent durant la période printemps et en été).

- Les pluies acides, qui sont le résultat de l'acidification de l'eau de pluie ayant capté différents polluants mais aussi les dépôts secs de ces polluants (SO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub>).

- Certains polluants comme le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et les particules en suspension (PM10 et PM2.5), sont à la fois des polluants primaires et secondaires.

### ➤ Les polluants de l'eau

Les eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [26].

### ➤ Les polluants Organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, issues des effluents domestiques ainsi des rejets industriels, aussi tous les déchets carbonés qui provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques. [27].

### ➤ Polluants Inorganiques

Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces présentes à l'état solide dans les sols, et sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou en suspension. Ils sont issues de nombreuses activités industrielles, qui utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement. [28].

## I.1.5. Les effets environnementaux de la pollution

Qu'elles soient chimiques, physiques ou biologiques, les pollutions entraînent des modifications du milieu. Suivant leurs natures, les pollutions affectent la physiologie et le comportement des organismes exposés ou les caractéristiques des biotopes et donc, in fine, la composition et la structure des populations [29].

Peu importe le type de pollution (Air, Eau et Sol), ce phénomène touche plusieurs domaines dont notamment :

### ➤ L'impact sur l'homme

Toutes ces formes de pollution affectent directement la santé de l'homme. Ainsi, on enregistre que les pollutions chroniques diminuent l'espérance de vie de l'homme à plusieurs dizaines d'années. On estime que 20 % des formes de cancers sont attribués à la pollution de l'environnement de l'homme. Même si le véritable mécanisme d'interaction entre la pollution et les maladies sont mal connues. Il est confirmé qu'il y a des fortes corrélations entre leur présence et l'état de santé de l'homme. Outre les impacts directs de la pollution de l'environnement sur l'homme, d'autres facteurs indirects peuvent aussi affecter la santé [30].

### ➤ L'impact sur l'environnement

La pollution est un aspect de la dégradation de l'environnement directement visible ressenti par les êtres vivants. Comme pour l'homme, la santé de la biodiversité floristique et faunistique peuvent être directement ou indirectement affecté par la pollution. Sur l'environnement physique, plusieurs aspects de la pollution peuvent être décrits : le réchauffement climatique, l'érosion, les pluies acides, les inondations et les sécheresses. Ces effets sur l'environnement se font directement sentir par la biodiversité et l'homme. La disparition de nombreuses espèces est attribuée à la pollution de l'environnement [30].

## I.2. Aperçu sur les colorants

L'Homme a mis des couleurs dans sa vie dès le début de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales [31].

Un colorant est un composé qui absorbe sélectivement de l'énergie électromagnétique dans la région du spectre visible ou en UV proche. Des atomes se retrouvent dans un état excité et redescendent à un état normal par une réémission de la lumière, soit par dissipation d'énergie thermique ou chimique [32].

Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques sont les plus largement utilisés (60 à 70 %). Ces colorants sont très stables et relativement peu biodégradables. En raison de leurs effets toxiques et/ou carcinogènes, les fabricants et les industries utilisant ces colorants tentent cependant de réduire l'incidence négative de ces molécules sur l'environnement. La stratégie générale consiste, d'une part, à améliorer le

pouvoir colorant intrinsèque des molécules et leur fixation chimique sur la matrice receveuse afin de réduire les doses employées, et, d'autre part, à augmenter leur dégradation. L'évaluation des risques liés à ces molécules colorantes repose sur une approche globale ne permettant pas de situer avec exactitude la nature des toxicités induites. Si les molécules colorantes ne sont pas elles-mêmes nécessairement toxiques à l'origine, leurs dérivés issus des processus de biodégradation pourraient l'être. Ce constat nous a amené à orienter cette revue sur les colorants : leur définition, leur classification, leurs propriétés chimiques et leur toxicité sur les méthodes de traitement des rejets de colorants.

La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve). Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive. Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces mêmes vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour les citoyens. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques.

Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [31].

### **I.2.1. Structure chimique des colorants**

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant [33].

#### **1. Le groupement chromophore :**

Il permet une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'anthraquinone [33].

## 2. Le groupement auxochrome :

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support. Si la fréquence d'absorption est diminuée, l'effet est dit bathochrome. L'absorption se déplace alors vers les grandes longueurs d'onde (vers l'infra-rouge). Cependant, l'effet est dit hypsochrome, si la fréquence d'absorption est augmentée et l'absorption se déplace alors vers les petites longueurs d'onde (vers l'ultra-violet). L'association, dans une molécule de colorant organique, entre des chromophores et des auxochromes donne un chromogène (tableau 1) [33].

**Tableau I.1 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante (Zille, 2005) [33].

Groupes chromophores	Groupes 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)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### I.2.2. Nature des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques [33] :

#### I.2.2.1. Les colorants naturels

Dès 1500 avant notre ère, les Egyptiens réalisèrent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu), la garance (rouge), l'indigo et la pourpre. Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine

animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes. Cependant, le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines. Les colorants naturels sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage ; Parmi l'ensemble de ces colorants naturels, on distingue deux catégories : les colorants à mordant et les colorants de cuve.

- **Les colorants à mordant :**

Ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupes hydroxyles, souvent en position voisine des groupes cétoniques, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques (le mordant) d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie.

- **Les colorants de cuve :**

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Ils appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière.

### **I.2.2.2. Les colorants synthétiques :**

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces derniers serviront à la fabrication du colorant final. Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptés à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché [34].

### **I.2.3. Utilisation des colorants**

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.

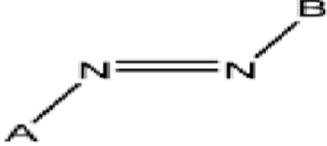
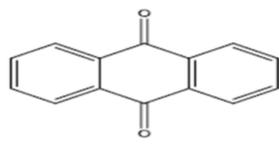
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiment.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.
- ...etc [35].

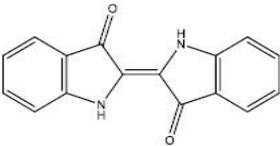
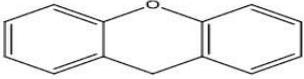
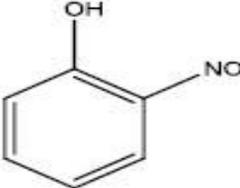
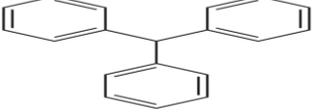
### I.2.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [35].

**1. Classification chimique :** La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore (Tableau 2) :

**Tableau I.2 :** classification chimique des colorants [35].

Colorants	Utilisations	Structures
<b>Azoïques :</b> Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (Azoïque systématiques et dissymétriques)	Teinture des fibres cellulosiques.	
<b>Anthraquinoniques :</b> Ce sont les dérivés de 9,10-antraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH <sub>2</sub> , NR <sub>2</sub> .	Teinture de textile	

<p><b>Indigoïdes :</b> l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.</p>	<p>Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.</p>	
<p><b>Xanthènes :</b> Composés hétérocycliques de formule <math>C_{13}H_{10}O</math>, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.</p>	<p>-Teinture de textile -fongicide.</p>	
<p><b>Nitrés et nitrosés :</b> leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (<math>-NO_2</math>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	<p>Coloration de papier.</p>	
<p><b>Colorants triphénylméthanes</b></p>	<p>industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton</p>	

## 2. Classification selon le domaine d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'utilisateur préfère le classement par domaines d'application [36]

- **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement) [36].

- **Colorants directs**

Ce sont des colorants à caractères anioniques. Ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [37].

- **Colorants dispersés**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques [36].

- **Les colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [37]

- **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau [38]. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [39].

- **Colorant thiazine**

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en parallèles par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [38]. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, de la médecine, de la pharmacie et de biologie et employés comme antihistaminiques, tranquillisants et comme des insecticides, des photo sensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens [39].

Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène. Le colorant thiazine le plus important est le « bleu de méthylène » découvert par Heinrich Caro (un chimiste allemand) en 1876 [39].

### I.2.5. Le colorant étudié : le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, appelé aussi chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phénazathionium.

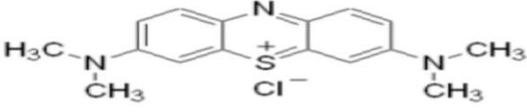
Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SO_2$ , violet de méthylène  $C_{14}H_{12}N_2SO$ , rouge de méthylène  $C_{16}H_{18}N_4S$ , 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène

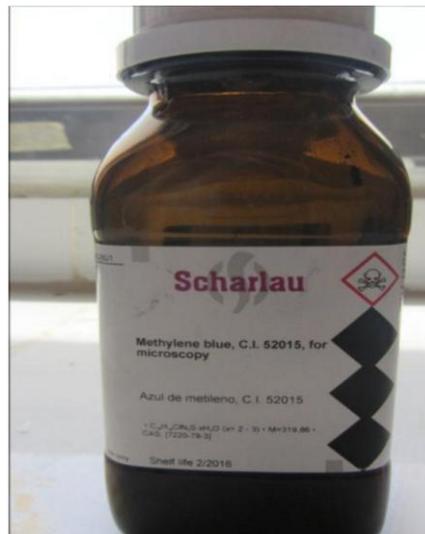
$C_{16}H_{18}N_3SOH$ . Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Parmi les usages du bleu de méthylène, en voici quelques-uns (tableau 3) (figure 2) [40] :

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- il accélère la réduction des méthémoglobines.
- un antiseptique, un antirhumatismal.
- coloration du coton, bois, soie et papier.
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique.
- ... etc.

**Tableau I.3** : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [41].

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire ( $mg.L^{-1}$ )	319,85
Solubilité dans l'eau ( $g.L^{-1}$ ) à 20°C	40

Point de fusion (°C)	190
pH	5,9
Pka	3,8
$\lambda_{\max}$ (nm)	665
Structure	



**Figur.I.2.** Le bleu de méthylène

### I.2.5.1. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg [42].

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [43].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

### **I.2.6. L'impact des colorants sur l'environnement**

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain [42].

#### **➤ Sur l'environnement:**

- Les colorants sont d'une composition chimique très hétérogène, et constituent un danger évident une fois évacués dans l'environnement. Les dangers rencontrés sont entre autre :
  - L'eutrophisation, liée à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse, dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes, dû à la prolifération anarchique des plantes aquatiques ayant consommées les eaux colorées.
  - La bioaccumulation, qui traduit l'absorption des substances chimiques, présentes dans l'environnement, et leur concentration dans certains tissus par les organismes vivants. A une certaine concentration, ces substances deviennent nocives pour les organismes.
  - La sous-oxygénation, causée par des apports de charges importantes de matière organique au milieu via des rejets ponctuels. Alors, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

#### **➤ Les impacts dangereux sur la santé:**

Ces impacts sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent:

- Etre mutagènes.
- Etre génotoxiques.

- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

### I.3. Traitement des colorants

Les rejets organiques émises par les colorants par les industries ou au cours des étapes de teinture représentent des quantités importantes, et cela à cause du manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou colorer, ces rejets sont toxiques avec des effets nocifs et nécessite une technique de dépollution spécifique qui leur est adaptée. Le traitement des colorants, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduit toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

En premier lieu ça consiste à l'élimination de la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ ou une séparation solide/liquide par des traitements physiques ou physico-chimiques. En deuxième phase y'aura des techniques de dépollutions les plus couramment utilisées en industries qui se divise en trois étapes, d'après Barclay et Buckley, Kurbus et al. , à savoir : traitement biologique, physique et chimique (tableau 4) [44].

**Tableau I.4 :** Types de traitement des colorants [44].

Traitement biologique	Traitement physique	Traitement chimique
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Traitement aérobique.</li> <li>- Traitement anaérobique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;</li> <li>- Adsorption (sur charbon actif),</li> <li>- Osmose inverse, filtration ;</li> <li>- Incinération.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaClO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ;</li> <li>- Résine échangeuse d'ions.</li> </ul>

### I.3.1. Méthode de traitements biologiques

C'est un processus qui consiste à éliminer les polluants organiques biodégradable qu'il soit soluble ou colloïdale, ainsi que l'élimination de composés contenant de l'azote et du phosphore. Ce traitement s'effectue grâce à une série de mécanismes importants qui ont en commun l'utilisation de microorganismes (parmi lesquels signalons les bactéries) pour effectuer l'élimination des composants solubles dans l'eau. Par ailleurs c'est une application traditionnelle la plus répandue, non seulement pour sa simplicité mais aussi pour son faible coût économique d'exploitation [45].

#### ➤ **Traitement aérobie**

C'est un mécanisme qui consiste à l'aération et décomposition des parties polluées par des bactéries aérobies et d'autres microorganismes, en utilisant des lits bactériens qui sont constitués d'une unité de boue activée. Ensuite la boue est séparée des eaux usées une fois l'épuration est fini par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Cette technique est le plus répandue dans un grand nombre des sites contaminés, de plus il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que : les azoïques, les acides et les réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation [46].

#### ➤ **Traitement anaérobie**

Contrairement à la biodégradation aérobie, dans ce procédé il y a une formation de dioxyde de carbone, méthane et eau à partir de la digestion anaérobie des composés organiques en absence d'oxygène. Cette technique a une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés en matière organique caractérisés par une DCO relativement élevée et le méthane formé par des quantités importantes est utilisé comme une source d'énergie essentiellement pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des recherches ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants, en outre la dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale. Les scientifiques Venceslau et al ont estimé la réduction de la coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. En effet les méthodes de

bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire [46].

### I.3.2. Méthodes de traitement chimiques

Généralement, les techniques chimiques d'oxydations sont appliquées pour [47] :

- Le traitement des composés organiques dangereux présents en faible concentration ;
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation ;
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés ainsi que les deux réactifs les plus souvent cités sont le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et le dichlore ( $Cl_2$ ). En effet l'application de peroxyde d'hydrogène pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien assurée vu que c'est un oxydant puissant. Néanmoins l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium ( $NaClO$ ). Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des tri-halométhanés comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [46].

### I.3.3. Méthode de traitement physique

Pour cette méthode, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. On discerne quatre types dans ce procédé la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano-filtration ou encore l'osmose inverse. Cependant la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques. En effet la nano-filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» . Pour l'ultrafiltration, elle ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés

restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [46].

➤ **La flottation**

La flottation est une technique de séparation fondée sur des différences d'hydrophobicité des surfaces des particules à séparer. C'est une méthode simple et efficace, appliquée sur la décoloration des effluents colorés. Son principe consiste à une création d'une mousse par addition d'un surfactant aux effluents à traiter et avec l'introduction de l'air comprimé dans le procédé de traitement résulte après quelques minutes, un taux de décoloration égal à 90 % et une réduction de DCO voisine de 40 %. Les colorants récupérés dans la mousse sont ensuite extraits avec un solvant approprié. Le colorant, le solvant et le surfactant sont réutilisés après recyclage [48].

➤ **L'adsorption**

C'est une technique très efficace qui consiste à éliminer les polluants organiques ou minéraux qui sont présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux, utilisée dans le traitement des eaux contenant des colorants, le processus se fait par transformation du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, néanmoins cette technique est très limitée pour l'élimination de tous les colorants et n'est efficace que sur des colorants cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent [48].

# ***CHAPITRE II***

## Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par le physicien allemand Heinrich Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse, en fin, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommée adsorbant.

Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat sur une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption [49].

### II.1 Les différents Types D'adsorption

L'adsorption peut être spécifique et elle est due à des sites chargés à la surface de l'adsorption exerçant des forces importantes sur les molécules. Elle est liée au nombre de sites par unité de surface. Elle peut être aussi non spécifique et dans ce cas les forces de liaison sont faibles. Le phénomène d'adsorption peut constituer la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène joue alors un rôle prédominant dans la cinétique de la réaction chimique.

Généralement les phénomènes d'adsorption sont divisés en deux grandes familles, en fonction de la nature des liaisons entre la molécule à adsorber et le solide [50].

#### II.1.1 L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) sur un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction qui sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou van der Waals.

L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible ( $<10\text{kcal}$ ) avec une température basse et une réversibilité parfaite, c'est-à-dire une augmentation de

température ou diminution de la pression engendre l'apparition de phénomène de désorption [50].

### II.1.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique, encore appelée chimisorption, est un phénomène exothermique lent qui implique des énergies de liaisons parfois importantes. Il s'agit de redistribution des électrons sur de nouvelles orbitales. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électronique des molécules adsorbées. Les forces mise en jeux sont du même type que celles qui sont appliquées lors de la formation des liaisons chimique. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), est engendre une couche mono moléculaire. Elle génère de fortes énergies d'adsorption de l'ordre de 200kj/mol et elle est favorisée par les températures élevées [50].

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau 4 :

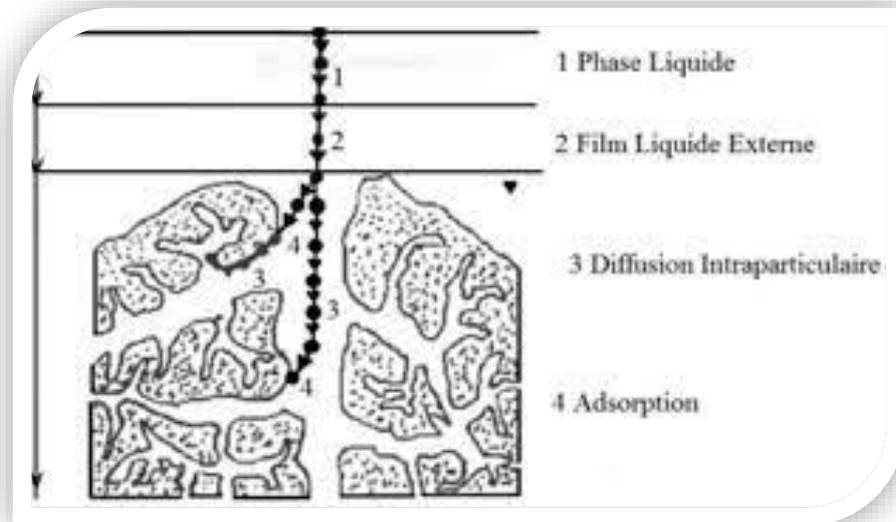
**Tableaux II.5** : Les différences entre l'adsorption physiques et l'adsorption chimique [51].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	< 50 KJ/mol	> 50 KJ/mol
Température de processus	Favoriser par un abaissement de température	Favoriser par un accroissement de température
Nature de liaison	Liaison faible (forces de Van der Waals)	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant/adsorbât (forces ioniques)
Energie d'activation	non appréciable	Importante
Vitesse d'adsorption	Rapide sauf s'il ya diffusion dans des micropores	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie
Quantité adsorbée	Possibilité de superposition de plusieurs couches de molécules adsorbées (multicouches)	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents du point de vue énergétique

## II.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure représente un matériau (adsorbant) avec le différent domaine dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide Avant sont adsorption (figure 3) [52]. L'adsorbat passe par plusieurs étapes qui sont :

- 1)- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert de soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure II.3.** Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

## II.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, nous citons particulièrement quelque paramètres [53].

### II.3.1. La nature de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est liée à plusieurs caractéristiques de l'adsorbant. On peut citer particulièrement :

- Surface spécifique.
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à la surface.
- La distribution de la taille des pores.
- Le taux de cendres.

### II.3.2. La nature de l'adsorbat

La qualité d'un fluide adsorbée par un solide adsorbant dépend des conditions expérimentales, notamment :

- Sa masse moléculaire.
- Sa polarité.
- Sa solubilité.
- La taille des molécules.
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

### II.3.3. Les conditions opératoires

La qualité d'un fluide adsorbée par un solide adsorbant dépend des conditions expérimentales, notamment :

- La concentration en adsorbant et en adsorbat.
- La température de la solution.
- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges).
- Le pH du milieu.
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.

## II.4. Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ( $Q_e$ ) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre ( $C_e$ ). L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gazeuse [54]. Tandis que Giles et Smith (1974) ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type L, S, C et H [55]. Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin Redushkevich, Temkin, Frumkin,.... etc.

$Q_e$  est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un matériau. Compte tenu de ce modèle de Langmuir ; l'un des plus utilisés,  $Q_e$  a été retenu dans cette étude en tant que paramètre indicateur de la performance épuratoire des biosorbants. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C$ . La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre  $Q_e$  est donnée par l'équation suivante [56] :

$$q_e = \frac{v.(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{II. (1)}$$

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou mmol/L),

$C_e$  : concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L ou mmol/L),

$V$  : volume de la solution (L),

$m$  : masse d'adsorbant (g).

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont

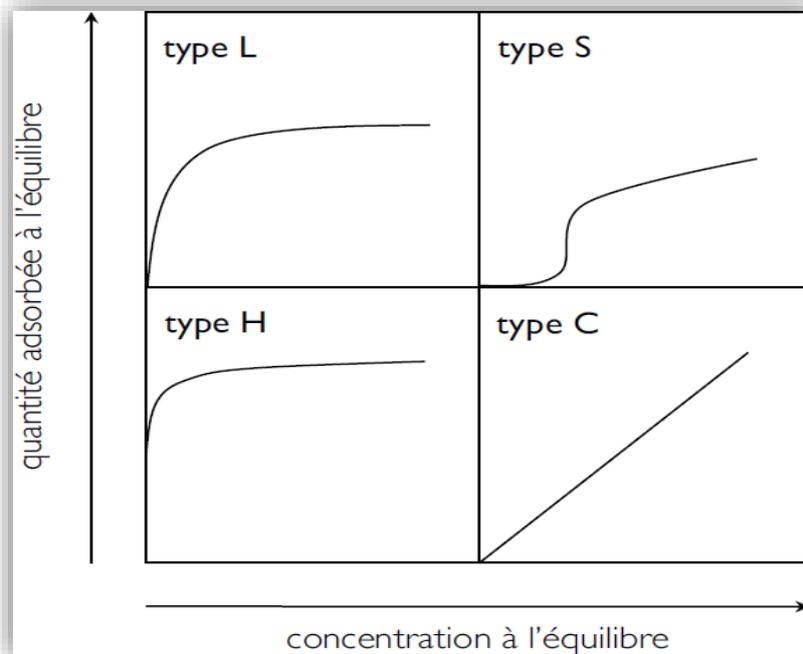
les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller) [57].

## II.5. Classification des isothermes d'adsorption

Les classifications des isothermes les plus connues sont : Celles de Gilles et de l'IUPAC.

### II.5.1. Classification de Gilles

Elle a été proposée par Gilles et Al en 1974 pour des solutés à solubilité limitée. Les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales appelées S, L, H, C, basées sur la forme de la partie initiale de la courbe (figure 4) [58].



**Figure II.4.** Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et Al.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [59] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

**Classe S :** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, d'une forme convexe. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [60].

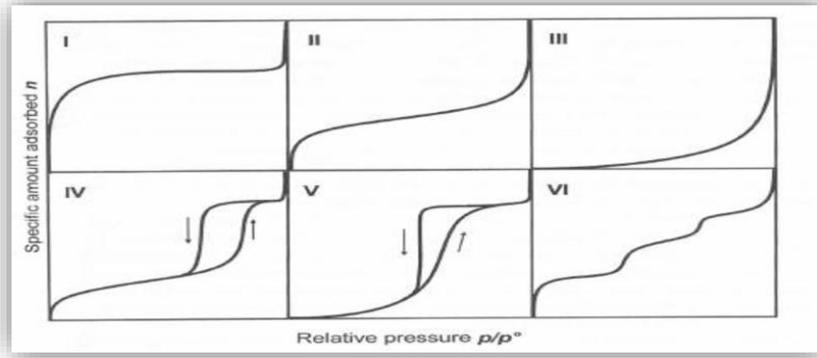
**Classe L :** Les courbes de type L dites de « Langmuir » sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [61].

**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. L'isotherme de classe H est aussi observée lors l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté [62].

**Classe C :** Ce type d'isotherme indique qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant. Avec ce type d'isothermes, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat [60]

### II.5.2. Classification de l'I.U.P.A.C

Selon la classification de l'I.U.P.A.C, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six types rassemblées sur la figure 5. 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 V [63].



**Figure II.5.** Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C.

### a) Isotherme de type I

Il représente la formation d'une couche mono moléculaire adsorbée sur un solide microporeux ou non poreux de diamètre inférieure à  $25 \text{ \AA}$ , caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivi par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). L'adsorption peut être de nature chimique ou physique.

### b) Isotherme de type II

Dans ce cas il y a apparition d'une couche poly moléculaire, une fois que la couche mono moléculaire est formée, II est observée dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à  $200 \text{ \AA}$ .

### c) Isotherme de type III

Il indique la formation d'une couche poly moléculaire dès le début de l'adsorption et avant que la couche mono moléculaire ne soit formée, c'est le cas où la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels.

### d) Isotherme de type IV et V

Ils se produisent sur des gaz facilement liquéfiables et sur des solides ayant un diamètre de pore supérieur à  $25 \text{ \AA}$  et  $< 200 \text{ \AA}$ , ceci traduit une condensation capillaire donc un chemin de

désorption différent de celui d'adsorption. A une haute pression y a la formation d'une boucle d'hystérésis.

### e) Isotherme de type VI

Cas très rare a observé, 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, généralement pour des systèmes gaz rare / méthane ou graphite.

## II.6. Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, nous citons : (Le modèle de Freundlich, Langmuir et temkin).

### II.6.1. Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faible concentration car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (2).

La constante  $K_F$  est égal à la valeur de  $Q_e$  lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Ce modèle ne suppose pas que, lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète.

La représentation de  $\log Q_e$  en fonction de  $\log C_{qe}$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ .  $K_F$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à une température donnée.

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{1/n} \quad \text{II. (2)}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad \text{II. (3)}$$

$q_e$  : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.

$C_{qe}$  : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.

$K_F$  et  $1/n$  sont des constantes de Freundlich, reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

La représentation de  $\log(Q_e)$  en fonction de  $\log(C_{eq})$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log(K_F)$  [64].

### II.6.2. Le modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composé d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{II. (4)}$$

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg / l).

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

$q_{\max}$  : capacité maximale d'adsorption du solide (mg / g) ou capacité maximale de sorption du solide.

$K_L$  : constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (L / g) ou (dm<sup>3</sup> / g).

Cette isotherme peut être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou à plusieurs sites d'adsorption. L'ajustement de points expérimentaux avec une relation de type Langmuir ne signifie pas forcément que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites.

Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité de sorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad \text{II. (5)}$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mmol.g<sup>-1</sup>).

$C_e$  : Concentration de substrat en adsorbat à l'équilibre (mmol.L<sup>-1</sup>).

$K_L$  : Constante d'équilibre de Langmuir (L.g<sup>-1</sup>).

qm : Quantité de substrat adsorbée au maximum par unité de poids de l'adsorbant capacité d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) [65].

### II.6.3. Le modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew 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 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 [66].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante

$$q_e = \frac{Rt}{b} \ln (K_T C_e) \quad \text{II.6}$$

Sa linéarisation donne

$$Q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e = B_T \ln A + B_T \ln C_e \quad \text{II.7}$$

Où :

$$B_T = \frac{RT}{b} \text{ et } A = K_T \quad \text{II.8}$$

R : constante des gaz

T : température

absolue (K)

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

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

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

## II.7. La cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [67].

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales. Nous avons adopté quatre modèles de cinétique : modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre, la diffusion intra particule et chimisorption-diffusion.

### II.7.1. Cinétique de premier ordre ou de Lagergren (1898)

L'équation de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1<sup>er</sup> ordre est la suivante [68].

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{II.9}$$

Où:

$q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  ;  
 $K_L$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Les valeurs de  $q_t$  et  $q_e$  en  $\text{mg/g}$  à l'instant  $t$ , à l'équilibre ils sont obtenues par les relations suivantes :

$$q_t = (C_0 - C_t) (V/m) \quad \text{et} \quad q_e = (C_0 - C_e)(V/m)$$

Où :

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

$M$  : masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$  : Concentration initiale de la solution ( $\text{mg/L}$ ) ;

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

L'intégration de l'équation II. 9 entre 0 et  $t$ , conduit à l'équation II.10.

$$\ln (q_e - q_t) = K_L t \quad \text{II. 10}$$

L'application de ce modèle pour un système donnée 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  $K_L$ .

### II.7.2. Cinétique de second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbée, le modèle de second ordre suit l'équation II. 11 [69].

$$dq_t / dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{II. 11}$$

Ou :

$K_2$  : Constante de vitesse de second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de de l'équation II. 10 entre 0 et t, conduit à l'équation II. 12 :

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + K_2 \cdot t \quad \text{II. 12}$$

Avec :

$$t/q_t = 1/K_2 \cdot q_e^2 + t/q_e \quad \text{II. 13}$$

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  $K_2$ .

## II.8. Modèle basée sur la diffusion

### II.8.1. Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limite, les résultats de l'adsorption peuvent être représentés par l'équation suivante :

$$\ln C_t/C_0 = - K_f \cdot A/V \cdot t \quad \text{II. 14}$$

Avec :

$K_f$  : Coefficient de diffusion externe ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$A/V$  : Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume totale de la solution ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Notons que  $K_f$  est déterminé en traçant  $\ln(C_t/C_0)$  en fonction de t.

### II.8.2. Modèle de diffusion interne ou intra - particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire 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.

$$q_t = K_d \sqrt{t} + C' \quad \text{II. 15}$$

Ou :

$K_d$  : 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 générale ; 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  $qt$  en fonction de  $\sqrt{t}$  est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaires. Cependant s'il y'a plusieurs segments de droites, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes [61].

## II.9. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

### II.9.1. Energie d'activation

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

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

Sa linéarisation donne :

$$\ln K = \ln A - E_a / RT \quad \text{II. 17}$$

Avec  $A$  : Facteur pré exponentiel d'Arrhenius.

Le tracé de  $\ln K$  en fonction de  $1 / T$  donne l'énergie d'activation  $E_a$  ( $J.mol^{-1}$ ). Pour des valeurs d'énergie inférieures à  $42 \text{ KJ /mol}$ , l'adsorption est de nature physique [70].

### II.9.2. Détermination des paramètres thermodynamique

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamique telle que la variation de l'entropie ( $\Delta S$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H$ ), est l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ). Celles-ci nous renseignent respectivement, sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité de processus d'adsorption et de préciser la spontanités ou 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 [71].

$$K_d = q_e / C_e \quad \text{II. 18}$$

Avec :

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

Ou :

$C_e$  : Concentration en adsorbant dans le surnageant à l'équilibre (mg / L).

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

Ce qui donne :

$$Kd = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad Kd = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{v}{m} \quad \text{II. 19}$$

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation II. 20 :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{II.20}$$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Kd \quad \text{II. 21}$$

$$\text{A l'équilibre } \Delta G = 0, \text{ par conséquent : } \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln Kd \quad \text{II. 22}$$

D'autre part :

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \text{II. 23}$$

$\Delta S^\circ, \Delta H^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ , Sont respectivement la variation standard, de l'entropie, de l'enthalpie et de l'enthalpie libre.

La combinaison des équations II. 22 et II. 23, donne l'équation II. 24 correspondant à la loi de Van't

Hoff :

$$\ln Kd = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{II. 24}$$

La droite obtenue en portant  $\ln Kd$  en fonction de  $1/T$  permet de déterminer les valeurs de  $\Delta S^\circ, \Delta H^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  du processus d'adsorption [72].

## II.10. Les principaux adsorbants utilisés en industrie

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m<sup>2</sup>/g et pouvant même atteindre des valeurs de l'ordre du millier de m<sup>2</sup>/g. Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolithes, les alumines et les argiles activées [73].

### II.10.1. Le charbon actif

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage de matières inorganiques. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe, les algues ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédé pétrolier. On peut également

citer comme exemple de précurseurs, encore à l'étude, les résidus de la fabrication du café ou les boues activées, le charbon actif reste un matériau peu coûteux. De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [74].

### II.10.2. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse. La surface des pores est couverte de groupements  $\text{Al-OH}$ , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [75].

### II.10.3. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche de celle des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [76].

### II.10.4. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n \geq 1$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différent par la valeur de n et la structure cristallographique [77].

## II.11. Préparation de charbon active

### a) Pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900°C) sous un courant continu de gaz inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisât) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [78].

### b) Activation chimique

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit fortement poreux. Les procédés

divers de préparation des charbons actifs se rattachent à l'un des deux modes d'activation dénommés activation physique et activation chimique.

L'activation physique suit deux phases. La première phase, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500 °C). Elle a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisât. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), alors que le carbonisât original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Dans l'activation chimique, les matières carbonées brutes telles que sciures de bois, tourbe, mélasse, déchets végétaux, sont mélangées avec des produits chimiques tels que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium, etc. Après carbonisation (400 à 500°C), le carbone est séparé de la substance inorganique activant en dissolvant cette dernière par un lavage approprié. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents activateurs les plus couramment utilisés [79].

## II.12. Les adsorbants naturels (Bioadsorbants)

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans. Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. A ce titre on cite quelques adsorbants naturels : la pulpe d'olive traitée, la fougère des arbres, les fibres des palmiers, le kudzu, le bois ou encore la sciure de bois, les déchets de thé, les rejets de phosphates et les noyaux des fruits de néflier qui font l'objet de notre travail [80].

### II.12.1. Propriété physico-chimique et biologique des bioadsorbants

Les principales propriétés physico-chimiques et biologiques des matériaux bioadsorbants se résument généralement dans les propriétés suivantes : Non toxique, biocompatibilité, biodégradabilité, poly fonctionnalité, grande réactivité chimique (présence de nombreux sites chimiques), versatilité de chélation et d'adsorption et propriété d'adhésion, propriétés fongiques. [81].

# ***CHAPITRE III***

## Chapitre III : Préparation et caractérisation de l'adsorbant (NN)

- ❖ Ce chapitre est consacré essentiellement à la préparation des échantillons adsorbants à base de déchets d'origine naturelle telle que les noix de fruit de néflier. Ces échantillons sont destinés aux tests d'adsorptions dans le but d'éliminer les polluants organiques tels que le Bleu de Méthylène.

### III.1. Fruit de néflier

Le bibacier (*Eriobotryajaponica*) appelé aussi la nèfle est attesté au Japon depuis 2 millénaires, est une plante de climat subtropical de montagne et tempéré chaud. Il est largement cultivé pour ses fruits dans sa zone de rusticité, où il peut se montrer envahissant. Dans les régions tempérées, la nèfle est un fruit charnu de taille moyenne, de 3 à 7 cm de long, de forme générale ovoïde, à peau lisse, légèrement duvetée, un peu résistante, de couleur jaune orangé, la maturation intervient au printemps plus ou moins tôt. Durant la période mars-avril au Maghreb, la plante est relativement indifférente au pH 5,5 à 7,8. Il contient des noyaux, en réalité des pépins assez volumineux, au nombre de 4 à 5. Ces noyaux contiennent de l'acide cyanhydrique  $H-C\equiv N$  [82]. Ces noyaux font l'objet de ce présent travail. Les figures 6 et 7 présente l'arbre de néflier et ces noyaux.



Figure III.6. *Eriobotryajaponica* (arbre de néflier)



Figure III.7. Noyaux de fruit néflier

### III.2. Préparation des échantillons adsorbants (NN)

Les échantillons adsorbant qui font l'objet de ce travail sont, les rejets de fruit de néflier qui sont des déchets d'origine agricole sous forme solide. Il été collectés à partir d'un champ agricole situé dans la région de Bejaia.

Ces échantillons ont été préparés selon les étapes suivantes :

#### a. Lavage et séchage

Les déchets de fruit de néflier (noyaux de fruit de néflier) (Figure 7), sont collectés à partir des champs agricoles locaux de Bejaïa. Il été mis dans un bain à eau distillée préparé à Température 80°C pour éliminer ses différentes impuretés. Puis, le matériau a été séché dans l'étuve à une température de 105°C pendant 24h (figure8).



**Figure III.8.** Etuve utilisée (Type MEMMERT) pour le séchage de l'adsorbant

#### b. Broyage et tamisage

Le matériau obtenu après séchage, a été broyé avec un broyeur électrique de marque FRITSCH, (figure 9). En suit à l'isolement mécanique au moyen d'un tamiseur type RETSCH (Figure 10). Les diamètres des tamis utilisés varient de 250 à 500  $\mu\text{m}$ . La figure11 présente les deux matériaux obtenus nommés NNB.



**Figure III.9.** Broyeur utilisée type FRITSCH



**Figure III.10.** Tamiseur utilisée type ReTSch

Granulométrie [250 – 500] $\mu\text{m}$	Granulométrie < 250 $\mu\text{m}$
	

**Figure III.11.** Description de différentes granulométries obtenues de l'adsorbant NNB

### III.2. Traitement du matériau par activation physique

Le matériau choisi de diamètre inférieur à 250  $\mu\text{m}$ , a subi un traitement physique par pyrolyse. Une masse de 50g de matériau a été mise dans un four type SELECT –HORN à une température de 300°C et une atmosphère pauvre en oxygène pour éviter l'oxydation et la combustion de matériau, le traitement a été réalisé dans le but de décomposer le matériau chimiquement et d'obtenir un solide carboné pour l'utiliser dans les tests d'adsorption. Après

1h de traitement, le matériau a été retiré du four et laissé refroidir quelques minutes pour pouvoir peser l'échantillon après pyrolyse, d'où on a récupéré une masse de 15.38g, (figure12).



**Figure III.12.** Four utilisé pour l'activation physique (type SELECT – HORN) [1200°C]

Les quantités des noyaux de nêfles préparés, matériaux brut et traité nommés NNB et NNT respectivement, ont été versés dans des flacons bien fermés et conservés pour les essais d'adsorption (figure 13)



**Figure III.13.** Description de l'adsorbant avant et après traitement par pyrolyse

### III.2.1. Caractérisation des adsorbants (NNB) et (NNT)

Les échantillons de l'adsorbant obtenus avant et après adsorption, ont été caractérisés par les analyses physico-chimiques. Elles nous ont permis de déterminer : la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total (V.P.T), le taux d'humidité et le pH.

### III.2.1. Analyses physico-chimique des matériaux utilisés

#### III.2.1.1. Masse volumique réelle

Les masses volumiques réelles et apparentes, permettent de déterminer le volume poreux total du matériau utilisé. La méthode utilisée pour déterminer la masse volumique réelle consiste en premier lieu à sécher une masse connue de noyaux de nêfles à l'état brut et calciné à 105°C pendant 24h. En suite on prélève 1g de matériau, que l'on met dans un pycnomètre puis on le remplit avec le méthanol jusqu'au trait de jauge. La masse du matériau et le volume de méthanol utilisé, permettent de calculer la masse volumique réelle.

$$\rho_{réelle} = \frac{m}{V_{réel}} \quad \text{III.25}$$

Avec :

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

$m$  (g) : Masse du matériau.

$V_{réel}$  (ml) : Volume réel.

Ou :

$$V_{réel} = V_{\rho} - V_m$$

$V_m$  (ml) : Volume de méthanol.

$V_{\rho}$  (ml) : Volume du pycnomètre.

#### III.2.1.2. Masse volumique apparente

Pour déterminer la masse volumique apparente, nous avons adopté la méthode suivante : une masse de 1g de matériaux introduite dans une éprouvette remplie d'un volume connu d'eau distillée. L'expression de la masse volumique apparente est donnée dans l'équation III. 26.

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_{app}} \quad \text{III. 26}$$

Avec :

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

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

m (g) : Masse du matériau (NN).

### III.2.1.3. Le Volume poreux total (V.P.T)

Le volume poreux total (V.P.T) en ml/g est calculé par l'équation suivante :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \quad \text{III. 27}$$

### III.2.1.4. Le taux d'humidité

Le taux d'humidité ou la teneur en eau de matériau est très importante car elle affecte la capacité d'adsorption. Pour déterminer le taux d'humidité de nos deux échantillons (brute et calcinée), nous avons introduit une masse de 2g de chaque échantillon dans un creuset nous les avons mis pour sécher à l'étuve à une température 105°C pendant 24h, ensuite on a repesé leurs masses après séchage. Le taux d'humidité est calculé selon la relation suivante :

$$H\% = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \quad \text{III. 28}$$

Avec :

m<sub>1</sub> (g) : Masse du creuset vide.

m<sub>2</sub> (g) : Masse du creuset + matériau avant séchage.

m<sub>3</sub> (g) : Masse du creuset + matériau après séchage.

### III.2.1.5. Mesure du pH

Le pH désigne le caractère acido-basique ou neutre d'une solution. Pour déterminer le pH de nos matériaux, on a introduit 100 ml d'eau distillée et une masse de 1g de chaque matériau (brute et traité) dans un ballon, puis chauffé à reflux pendant 3h à une température 60°C. Enfin on procède à la mesure du pH après refroidissement.

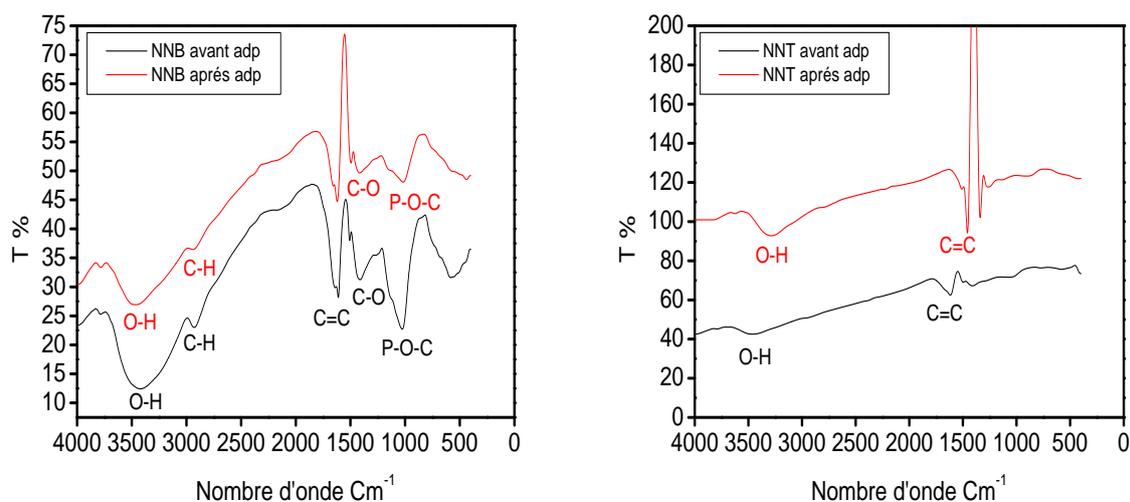
Le tableau 6 illustre les différentes propriétés physico-chimiques faites pour les deux échantillons NNB et NNT.

**Tableau III.6** : Caractéristiques Physico-Chimique de NNB et NNT.

	<b>NNB</b>	<b>NNT</b>
<b>Masse volumique réelle (g/ml)</b>	1,66	1,11
<b>Masse volumique Apparente (g/ml)</b>	0,5	0,33
<b>Volume poreux total (V.P.T) (ml/g)</b>	1,40	2,13
<b>Taux d'humidité (%)</b>	8,45	5,3
<b>pH</b>	5,30	6,88

### III.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [81]. L'analyse de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de marque SHIMADZU type IR Affinité-1 piloté par un micro-ordinateur sur une gamme de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres infra-Rouge et les résultats d'analyses physico-chimiques réalisés sur les différents échantillons de noyaux de nêfles obtenus sont rapportés sur la figure 14.



**Figure III.14.** Spectre IRTF de NNB et NNT avant et après adsorption

Le spectre du NNB avant adsorption montre une bande large entre  $3229$  et  $3550\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation du groupe (O-H) des liaisons hydrogène des alcools et des phénols. Un pic observé à  $2980\text{ cm}^{-1}$  est attribué à C-H des groupements aliphatiques. Un autre pic correspondant à C=C ou C=N a été observé à environ  $1600\text{ cm}^{-1}$ . N-H ce pic correspondant au groupement amines a été observé à  $1526\text{ cm}^{-1}$ . Le pic observé à  $1450\text{ cm}^{-1}$  est attribué à C-O des groupements carbonyles, tandis que celui à  $1027\text{ cm}^{-1}$  est attribué à P-O-C. Après adsorption, on observe des pics similaires à ceux obtenus avant adsorption. Néanmoins, une diminution d'intensité pour les pics -OH et C-H est remarquée, est cela peut être expliqué par la mise en jeu de ces groupements dans le mécanisme d'adsorption.

Le spectre IR relatif à l'échantillon NNT avant adsorption dévoile uniquement deux pics à faible intensité à  $3200$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  attribués à -OH et C=C respectivement. Il en est de même pour le spectre de l'échantillon NNT après adsorption [83].





**Figure III.16.** Solution mère de BM

#### III.4.2.1. Analyse par spectrophotométrie UV-visible

Pour déterminer la quantité de colorant BM adsorbée, nous avons utilisé l'appareil spectrophotométrie d'absorption UV-visible de marque Shimadzu type (UV MINI.1240) présenté dans la (figures 17). Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent  $I$  et plus faible. Figure 18. Cette absorption suit la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A_\lambda = \log I_0 / I = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad \text{III. 29}$$

Ou:

$A_\lambda$  : Absorbance de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ .

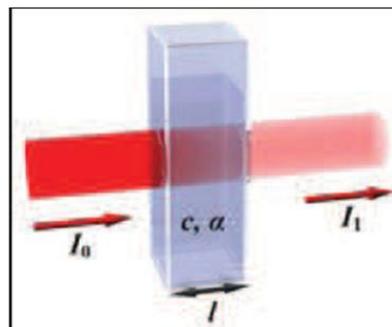
$I_0$  : Intensité du faisceau émergent.

$I$  : Intensité du faisceau incident.

$\varepsilon$  (l/mol.Cm): Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde  $\lambda$ .

$C$ : Concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/l).

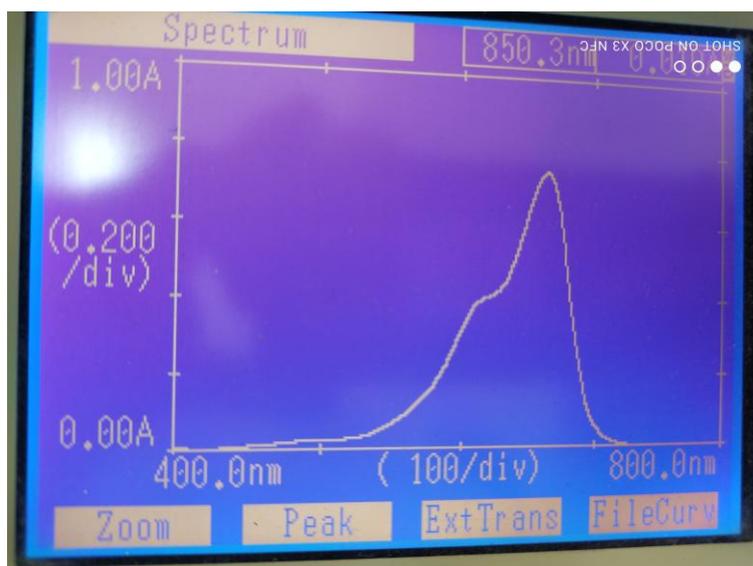
$l$ : Epaisseur de la cuve (cm).



**Figure III.17.** Spectromètre UV mini 1240      **Figure III.18.** Description de la loi de B.L

### III.4.2.2. Détermination de la longueur d'onde $\lambda_{\max}$

La détermination de la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  a été réalisée par une solution de bleu de méthylène préparée par dilution à partir de la solution mère ( $C_0=100$  mg/L). La figure 19 montre le spectre obtenu après balayage des longueurs d'onde UV-visible. D'après ce spectre, l'absorbance est maximale lorsque la longueur d'onde est égale à 663 nm.



**Figure III.19.** Le spectre de bleu de méthylène qui décrit l'absorbance en fonction la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$

### III.4.2.3. La courbe d'étalonnage

Les solutions utilisées ont été obtenus par dilutions successives de la solution mère (100mg/L). En effet une série de solution de concentrations déterminées ont été obtenues en prélevant des différents volumes de la solution mère en ml (0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5 et

1.75). Chaque volume de solution est dilué jusqu'à 25 ml pour obtenir les concentrations des solutions préparées par l'équation suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \text{III. 30}$$

$C_1$  (mg/l) : Concentration de la solution mère.

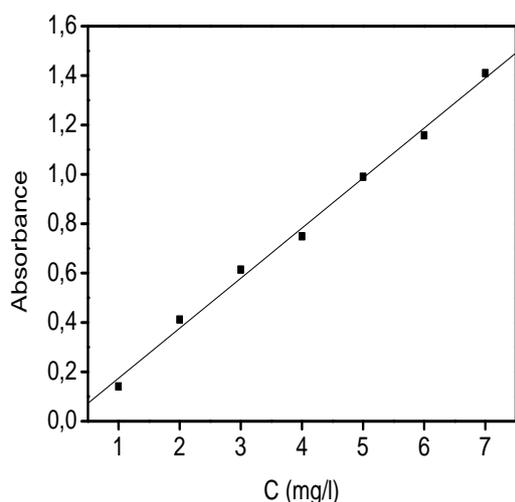
$V_1$  (ml) : Volume de la solution mère.

$C_2$  (mg/l) : Concentration de la solution fille.

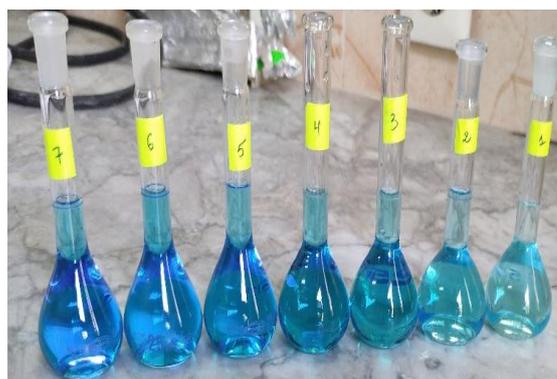
$V_2$  (ml) : Volume de la solution fille.

Ces solutions ont été, par la suite, analysées par un spectrophotomètre UV- visible a une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 663 \text{ nm}$ .

Après avoir préparé les solutions filles de différentes concentrations, nous avons tracé la courbe d'étalonnage représentant la densité optique (Absorbance) relative au maximum d'absorption en fonction de la concentrations des solutions filles de bleu de méthylène obéissant ainsi à la loi de Beer-Lambert. Cette courbe nous a permis de déterminer les concentrations inconnues des solutions après chaque test d'adsorption. Figure 20 et 21.



**Figure III.20.** Courbe d'étalonnage de BM



**Figure III.21.** Solutions étalons de BM

La figure 20 est une courbe d'étalonnage de BM, son équation d'ajustement linéaire est la suivante :  $A = 0.203 C - 0.029$

Avec un coefficient de corrélation  $R^2$  égale à 0.997.

- **Les tests d'adsorptions**

Les tests d'adsorption de bleu de méthylène sur les noyaux de nêfle, ont été réalisés dans des bicher et une plaque chauffante sous agitation.

La figure 22 représente le dispositif expérimental des tests d'adsorption de BM par les déchets de fruit de nêfler.

Ce dispositif repose sur une simple méthode qui est de faire agité une masse d'adsorbant (m) dans un volume précis de solution colorante (V) à température (T) et PH adéquats.



**Figure III.22.** Dispositif expérimental de BM par les NN

# ***CHAPITRE IV***

## Chapitre IV : Résultats et discussion

### IV. Les essais d'adsorption de BM sur les noyaux de nêfles

Les essais d'adsorption ont été menés dans le système batch en agitant les solutions colorées dans des Birchers en présence de chacun des adsorbants utilisés (NNB et NNT).

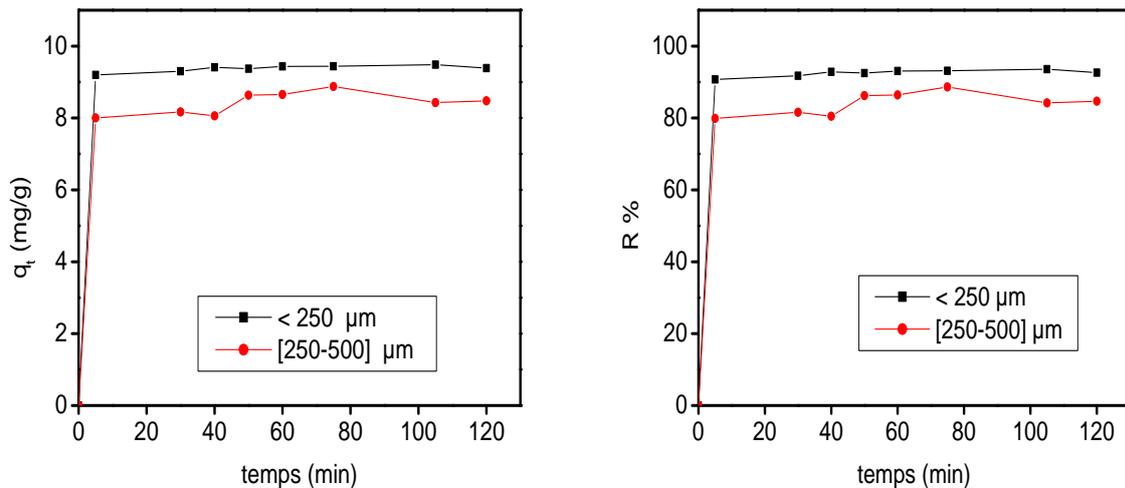
Dans cette partie, nous avons étudié l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption tels que la granulométrie, le temps de contact, la concentration initiale de la solution, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution BM (adsorbat) et la température de la solution.

#### IV.1. Effet des paramètres influençant l'adsorption

##### IV.1.1. La granulométrie

Les échantillons de différentes granulométries obtenus de l'adsorbant ont été étudiés afin de déterminer la granulométrie la plus appropriée pour les tests d'adsorption. Les résultats obtenus de ce test sont illustrés dans la figure 23.

- Conditions opératoires
  - Concentration initiale de la solution BM  $C_0$  : 40 mg/l
  - Masse d'adsorbant m: 1 g
  - Volume de la solution V: 250 ml
  - Vitesse d'agitation : 300 tr/min
  - pH de l'eau distillée (6-6.5)
  - Température de la solution : 25 °C



**Figure IV.23.** Effet de la granulométrie sur l'adsorption de BM

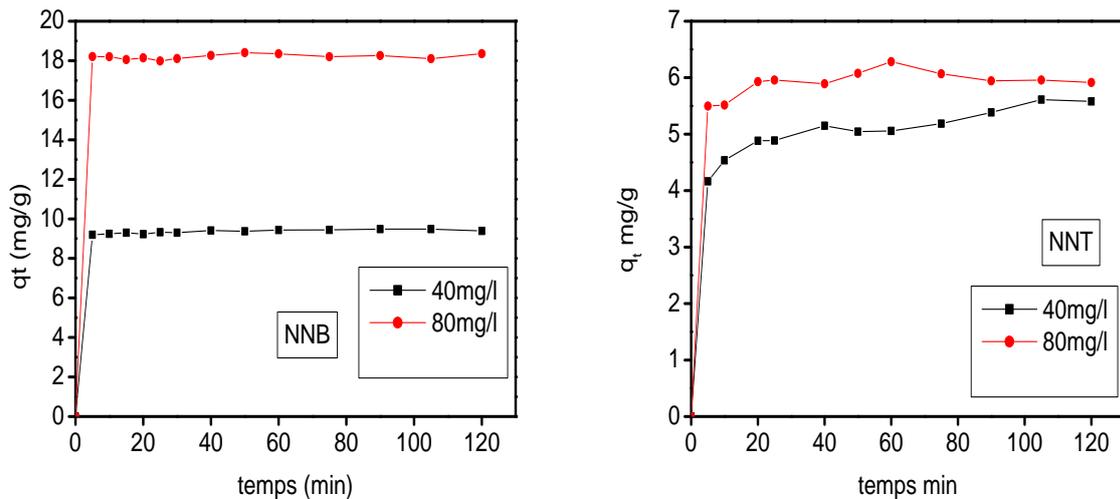
D'après les résultats présentés dans la figure 23, on remarque que le matériau de granulométrie inférieure à 250  $\mu\text{m}$  est l'adsorbant le plus efficace à celui de granulométrie 250 à 500  $\mu\text{m}$  avec un pourcentage d'élimination de 94% et 84% respectivement. Pour cela, la fraction inférieure à 250  $\mu\text{m}$  est optée pour le reste des tests d'adsorption.

#### IV.1.2. Le temps de contact et la concentration initiale

L'adsorption a été étudiée à différents intervalles de temps, pour déterminer le temps d'équilibre qui est l'un des facteurs importants dans un processus d'adsorption.

La figure 24 illustre les résultats obtenus.

- Conditions opératoires
- $C_0$  (mg/l) : 40 et 80 ;
- $V$  (ml) : 250 ;
- Vitesse d'agitation (tr/min) : 300 ;
- pH de l'eau distillée; 6-6.5
- Masse de l'adsorbant (g) : 1 et 2 ;
- Température de la solution  $^{\circ}\text{C}$  : 25 ;



**Figure IV.24.** Effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de BM par NNB et NNT

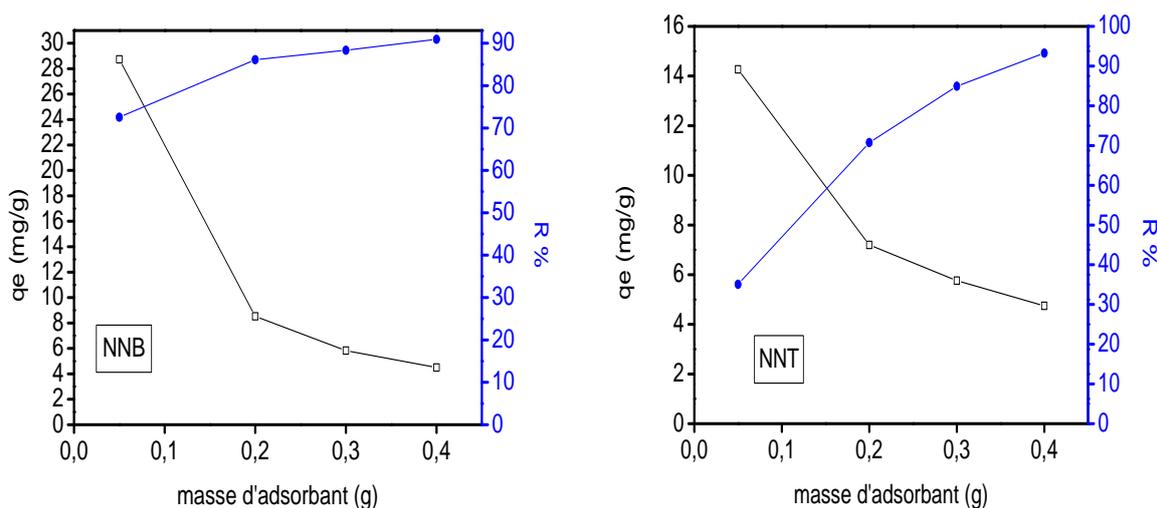
D'après les courbes obtenues on remarque que dès les premières minutes le processus d'adsorption de BM/NN se déclenche dans les deux concentrations étudiées. Ceci peut être expliqué par la disponibilité totale des sites actifs (les pores) [85] sur le support étudié (brut et traité). Après les premières intervalles de temps jusqu'à atteindre la 30<sup>ème</sup> minute au plus dans le cas des NNB et jusqu'à atteindre la 60<sup>ème</sup> minute dans le cas des NNT. On remarque que l'adsorption est plus lente, la capacité d'adsorption est presque stable. Ce qui explique l'atteinte de la saturation pour les sites actifs. Cette étude nous a permis de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et qui est de 30 min pour les deux matériaux NNB et 60 min pour le matériau NNT, ainsi que la concentration initiale de la solution de BM à utiliser durant l'étude des autres paramètres qui est de 40 mg/l.

#### IV.1.3. La masse de l'adsorbant

Dans cette expérience on a étudié l'effet de l'influence de la masse de l'adsorbant sur la l'élimination de polluant bleu de méthylène.

- Conditions opératoires
- $C_0$  (mg/g) : 40 ;
- Masse de l'adsorbant (g) : 0.05, 0.2, 0.3, 0.4 ;
- V (ml) : 50 ;

- Vitesse d'agitation (tr/min) : 300 ;
- pH de l'eau distillée ; 6-6.5
- Temps d'équilibre (min) : 60 ;
- Température de la solution (°C) : 25 ;



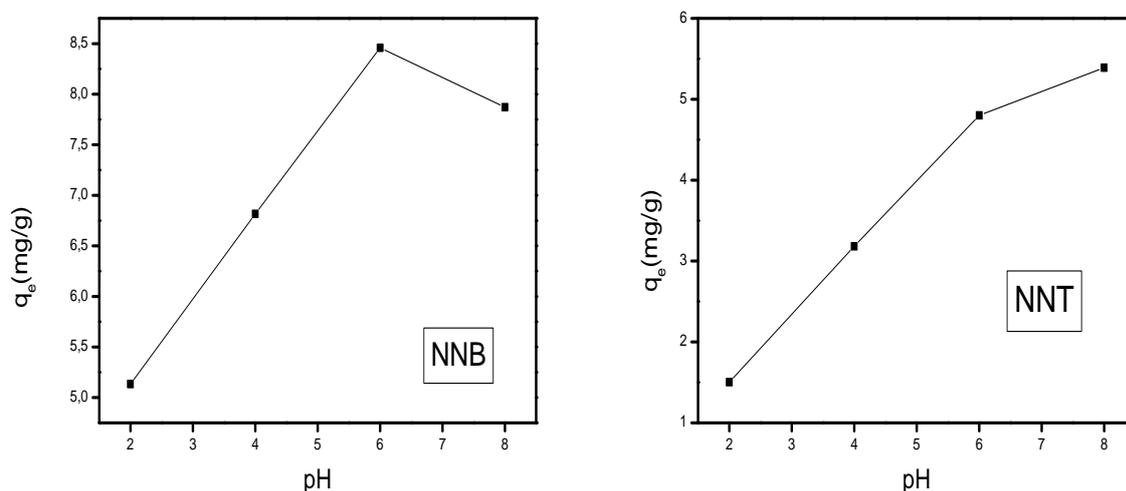
**Figure IV.25.** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de BM par NNB et NNT

D'après les courbes obtenues de l'étude d'influence de la masse d'adsorbant (brut et traité) sur l'adsorption de BM, on remarque que la quantité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. En outre, une amélioration du taux d'élimination est observée est cela peut être due au nombre de site actifs élevés présents lorsque la masse est importante. La masse optimale pour le processus NNB/BM est 0.2 g et 0.3 g pour le processus NNT/BM.

#### IV.1.4. Le du pH de la solution

Le pH est l'un des facteurs les plus importants dans les tests d'adsorption du fait qu'il influence sur la structure de l'adsorbant en modifiant la charge de sa surface ainsi sur le mécanisme d'adsorption. Par conséquent, son étude est primordiale. Le pH de la solution a été varié en gardant les autres conditions opératoires constantes.

- Conditions opératoires
  - $C_0$  (mg/l) : 40 ;
  - $V$  (ml) : 50 ;
  - Vitesse d'agitation (tr/min) : 300 ;
  - Temps d'équilibre (min) : 60 ;
  - Température de la solution ( $^{\circ}\text{C}$ ) : 25 ;
  - Masse de l'adsorbant (g) : 0.2 ;
  - pH varie de 2 à 8



**Figure IV.26.** Effet de l'influence de pH sur l'adsorption de BM/NNB et NNT

La figure 26 montre que le pH n'a pas d'influence importante sur l'adsorption de BM dans les deux cas (NNB et NNT). Cependant, une élimination meilleure est observée au-delà des pH acides. Cela peut être expliqué par les liaisons électrostatiques formées entre le polluant cationique et la charge négative de la surface de l'adsorbant lors de l'ionisation [85]. D'après la faible différence de capacité d'adsorption et du pourcentage d'élimination au pH supérieurs à 5, le choix de pH du processus d'adsorption est celui de l'eau distillée estimé à 6-6.5.

### IV.1.5. La température

L'influence de l'effet de température dans le processus d'adsorption est un paramètre très important pour déterminer la température la plus adéquate à utiliser dans ce processus durant l'étude des autres paramètres. Dans notre cas nous avons étudié l'adsorption du BM à des températures variées : 25, 30 et 40 °C.

L'influence de la température sur la quantité de BM adsorbée et représentée sur la figure 27 pour les deux matériaux NNB et NNT.

- Conditions opératoires

- $C_0$  (mg/l) : 40;

- V (ml) : 50 ;

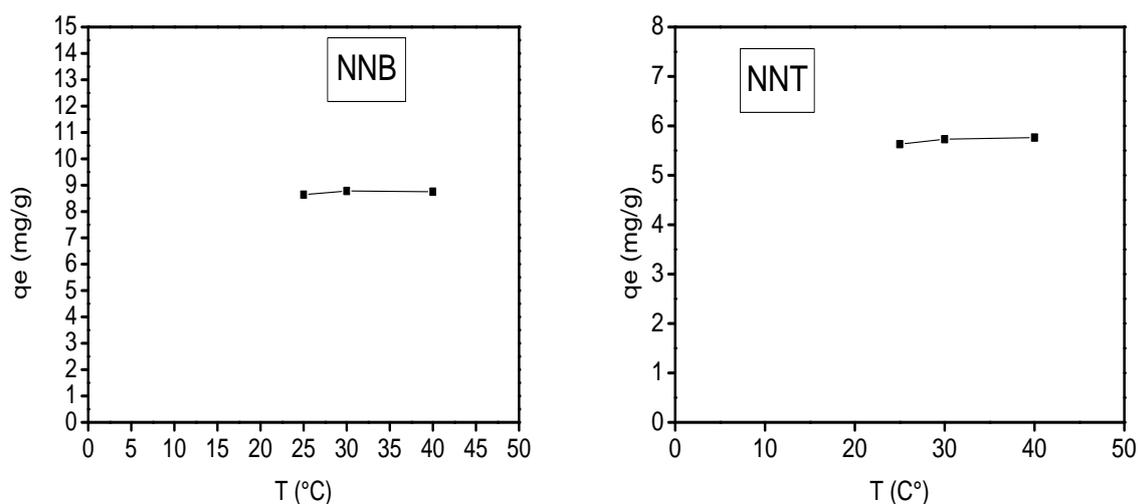
- Temps d'équilibre (min) : 60 ;

- Masse de l'adsorbant (g) : 0.2 ;

- Vitesse d'agitation (tr/min) : 300 ;

- pH de l'eau distillée ; 6-6.5

- Températures variées : 25, 30 et 40 (°C)



**Figure IV.27.** Effet de la température de la solution sur l'adsorption de BM (brute et traité)

D'après la figure 27, on remarque que la température de la solution ne présente pas un effet important sur l'adsorption de BM par les NN (brut et traité), les valeurs des capacités d'adsorption sont proches à différentes température étudiées. Les résultats obtenus indiquent que dans ce cas la température la mieux adaptée pour ce processus est 25°C car elle nous permet de suivre l'évolution instantanée de l'adsorption.

## IV.2. Modélisation de l'adsorption du BM par NNB et NNT

### IV.2.1. Etude de la cinétique de l'adsorption du BM sur les NNB et NNT

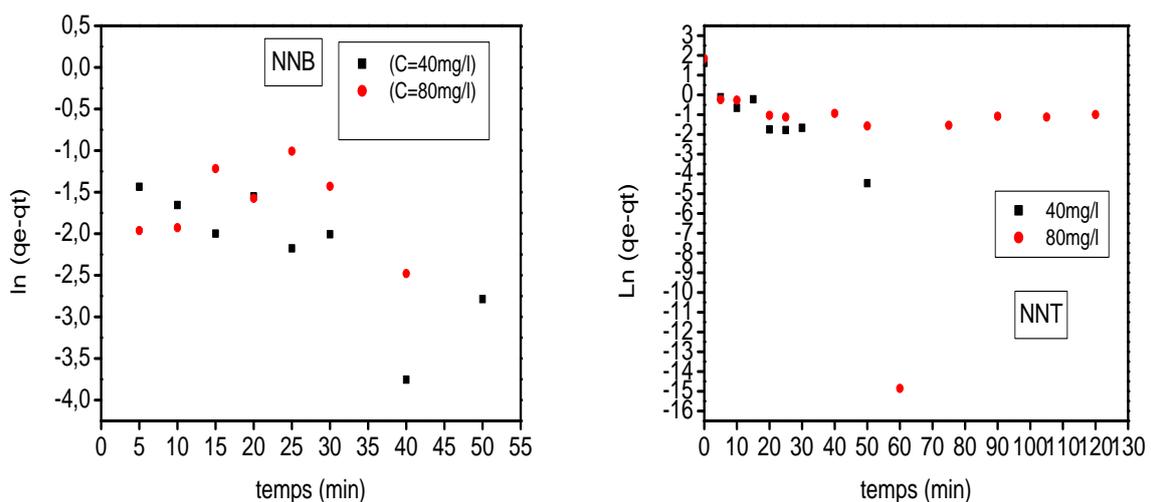
Le but de cette partie est la modélisation de la cinétique de l'adsorption d'un contaminant organique BM sur les NN à l'état brute et traité. Nous avons étudié les modèles cinétiques proposés par Lagergren et Blanchard, le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre.

#### IV.2.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Ce modèle a été choisi pour son application dans le processus d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants et pour sa simplicité.

La figure 28 suivant illustre la validation de l'équation de Lagergren en traçant

$$\ln(q_e - qt) = f(t).$$

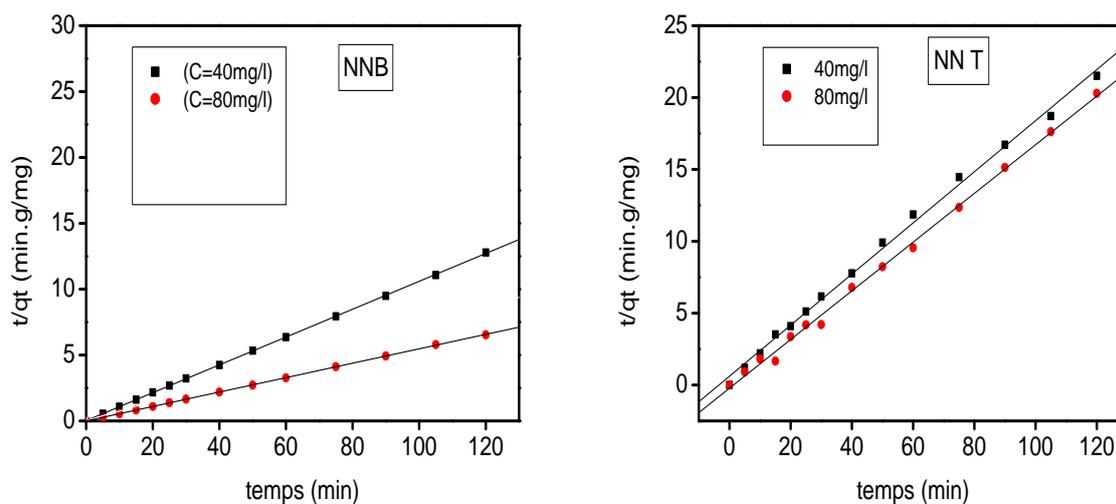


**Figure IV.28.** Représentation de modèle cinétique pseudo premier –ordre pour l'adsorption de BM sur NNB et NNT

On remarque d'après la figure 28, que les points ne présentent pas des droites, ce qui veut dire que la cinétique d'adsorption dans ce cas n'est pas de pseudo premier ordre.

#### IV.2.1.2. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard).

D'après la linéarisation de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second-ordre on peut calculer la constante de vitesse  $K_2$  et  $q_e$  en traçant  $\frac{t}{qt}$  en fonction de temps ( $t$ ).



**Figure IV.29.** Représentation de modèle cinétique de pseudo second-ordre de l'adsorption pour l'adsorption de BM sur NN (brute et traité)

De la figure 29, on remarque des deux matériaux brute et traité que l'ensemble des points sont des droites, les pentes de ces points nous ont permis de déduire les constantes de vitesse  $K_2$  du modèle cinétique de second-ordre. Le tableau 6 suivant illustre les valeurs de la constante  $K_2$  et les quantités  $q_e$  adsorbée à l'équilibre.

**Tableau IV.6 :** Valeurs des constantes de vitesse  $K_2$  et les quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) de colorant BM sur les NNB et NNT.

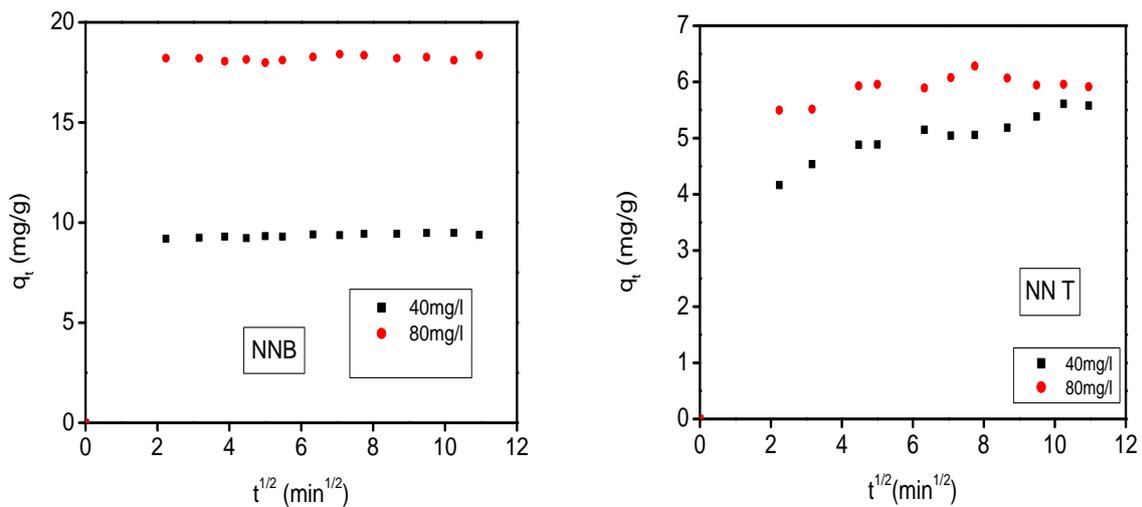
NNB				
$C_0$ (mg/l)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)
40	0.999	9.461	9.435	0.422
80	0.999	18.275	18.352	0.623
NNT				
$C_0$ (mg/l)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.min)
40	0.998	5.625	5.057	0.052
80	0.999	5.905	6.283	-0.130

D'après les résultats obtenus, indiqués sur le tableau 6, on remarque que le modèle de pseudo second-ordre est le plus adéquat pour les deux matériaux (NNB et NNT), vu que les spectres donnent une excellente description de la cinétique d'adsorption de BM sur les NN, puisque les coefficients de corrélation sont très proches de 1. Ainsi, les valeurs de  $q_e$  expérimentales sont aussi très proches de celles calculées, ce qui justifie encore la cinétique d'adsorption est de pseudo second-ordre.

#### IV.2.1.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire a été également appliqué aux résultats expérimentaux pour voir si le processus est contrôlé par ce modèle.

En traçant  $qt = f(t^{1/2})$  on obtient les résultats représentés dans la figure 30.



**Figure IV.30.** Représentation du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour les matériaux NNB et NNT.

D'après la figure 30, l'application de modèle de diffusion intra-particulaire aux résultats expérimentaux des deux matériaux conduit à la représentation d'un seul segment de droite pour NNB, car les points expérimentaux sont linéaires dans les intervalles de temps considérés. Dans ce cas, il est clairement remarquable que la cinétique n'est pas régie par la diffusion intra-particulaire. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant BM sur la surface externe de l'adsorbant NNB [61]. Cependant, plus d'un segment de droite a été observé sur le spectre de NNT, ce qui conduit à conclure que l'adsorption de BM sur ce dernier se fait via la diffusion intra-particulaire et inter-particulaire [85].

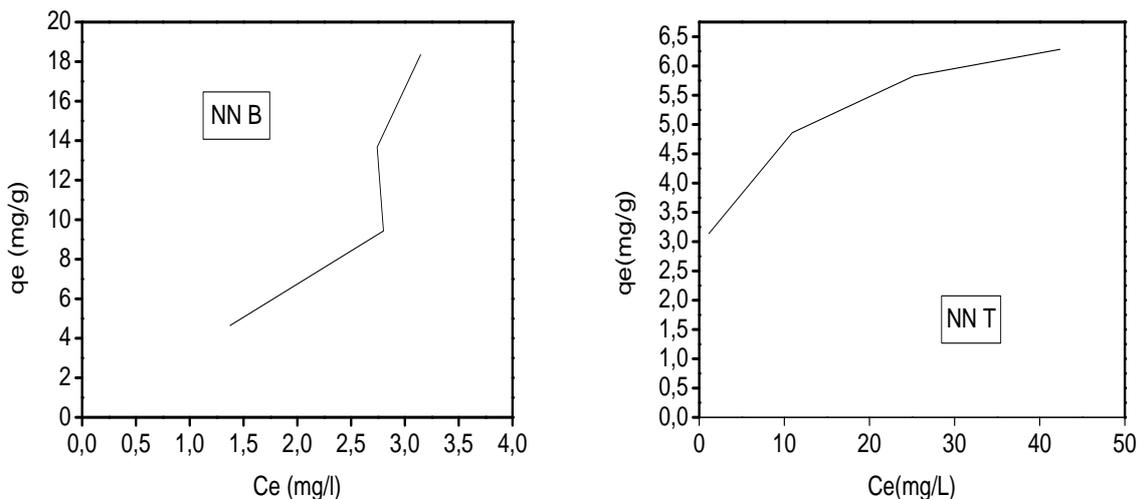
### IV.3. Etude des isothermes d'adsorption

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 adsorbant-adsorbant donné.

Les isothermes d'adsorption sont obtenues à partir d'une représentation graphique de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  qui sont respectivement la quantité adsorbée de l'adsorbant et sa concentration à l'équilibre. Les tests d'adsorption ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- Vitesse d'agitation 300 trs/min,

- masse de l'adsorbant 0.2 g,
- temps d'équilibre à 60 min,
- Volume de la solution BM 50 ml,
- pH de l'eau distillée,  $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ ,
- Concentrations initiales 20, à 80 mg/l.



**Figure IV.31.** Isotherme d'adsorption du BM/NN (brut et traité)

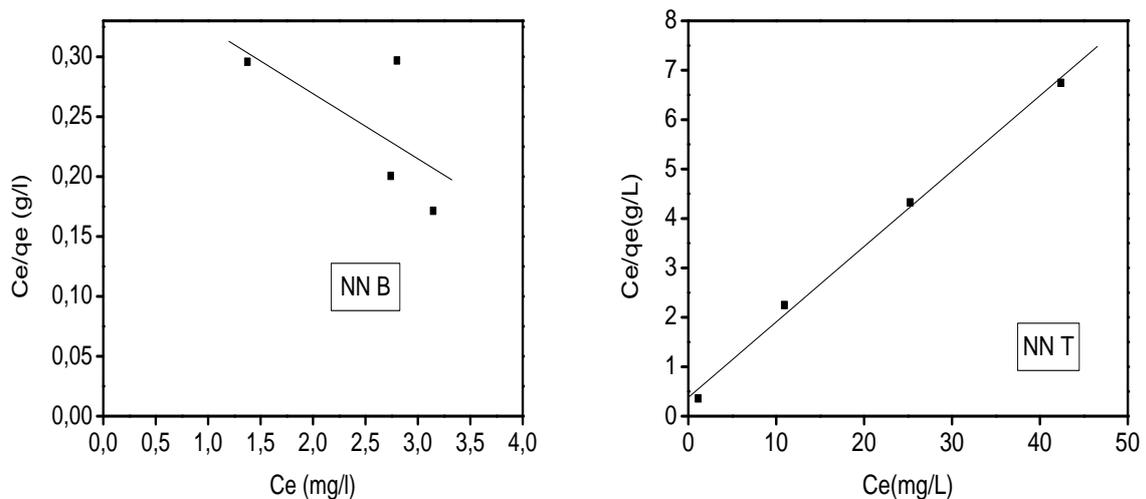
D'après la courbe obtenue dans la figure 31, on remarque que le processus d'adsorption de BM correspond à l'isotherme de type S pour le matériau brut d'après la classification de Gilles et al 1974. Ce type de courbe est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté (adsorbat) ne se fixent au solide 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 facilite l'adsorption des molécules suivantes, verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Par contre, le matériau calciné l'isotherme obtenu est de type L. Ceci suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [86].

#### IV.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie nous avons réalisé l'étude de la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur les NN brut, par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

##### IV.4.1. Le Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir est présent dans la figure 32 sous sa forme linéaire ( $C_e/q_e = f(C_e)$ ).



**Figure IV.32.** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir. (NNB et NNT)

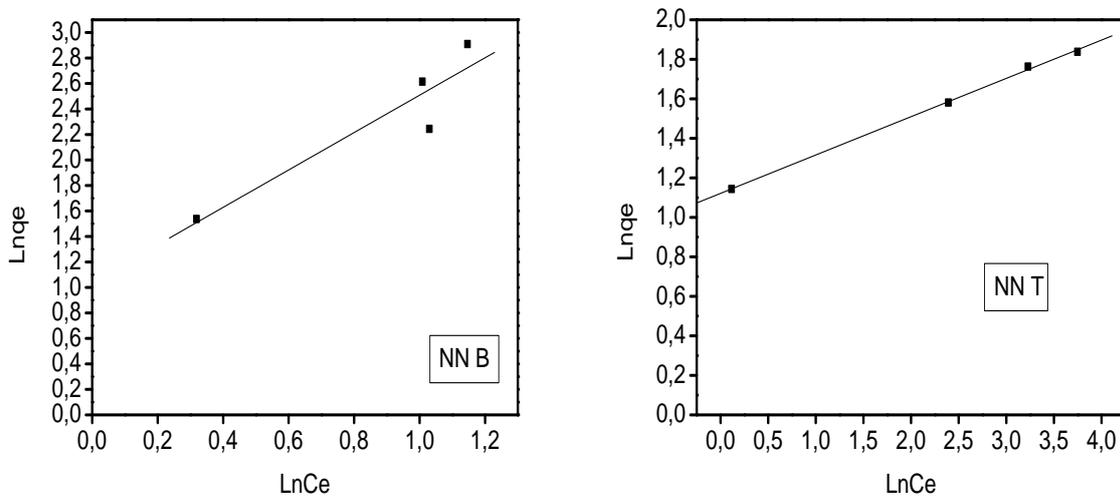
D'après la figure 32, on remarque qu'elle ne représente pas de segment de droite dans le cas de l'adsorption du BM par les NNB, par conséquent l'adsorption de BM sur les NNB n'obéit pas au modèle de Langmuir.

Par contre, dans le cas de l'adsorption du BM par les NNT le tracé de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  présente une bonne linéarisation, les points présentés représentent une droite. Par conséquent l'adsorption de BM par les NNT n'obéit pas au modèle de Langmuir, du fait qu'il possède un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.997$  qui est inférieur à celui de modèle de Freundlich.

##### IV.4.2. Le Modèle de Freundlich

Nous avons appliqué le modèle de Freundlich pour les résultats expérimentaux d'adsorption de BM par les NNB et NNT sous sa forme logarithmique.

La courbe obtenue est représentée sur la figure 32 suivante.



**Figure IV.33.** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich (NNB et NNT)

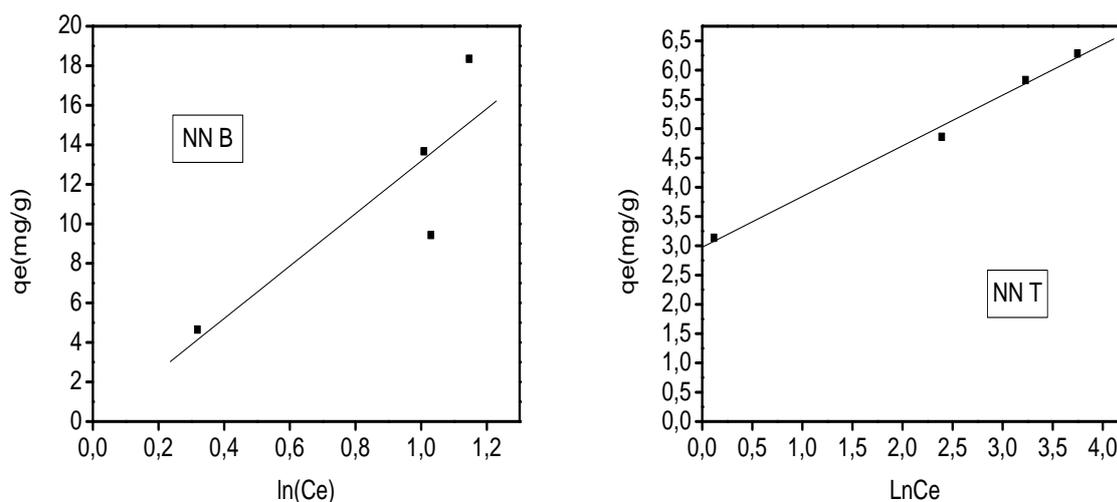
Le tracé de la transformée de Freundlich a montré une linéarisation assez bonne dans le cas de l'adsorption de BM par les NNB, ainsi qu'un coefficient de corrélation proche de 1.

Il en est de même pour cas de l'adsorption de BM par les NNT qui présente une excellente linéarisation ainsi qu'un coefficient de corrélation très proche de 1. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer respectivement les paramètres  $1/n$  et  $K_f$ .

Cela veut dire que les résultats expérimentaux des deux matériaux (NNB et NNT) obéissent au modèle de Freundlich.

#### IV.4.3. Le Modèle de Temkin

Les résultats expérimentaux obtenus des tests d'adsorption ont aussi été modélisé par le modèle de Temkin, sous sa forme linéaire en portant  $q_e = f(\ln C_e)$ .



**Figure IV.34.** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin (NNB et NNT)

La figure 34 montre que la courbe ne présente pas une bonne corrélation dans le cas de l'adsorption de BM par les NNB. En contre partie dans le cas de l'adsorption de BM par les NNT elle présente une bonne linéarité. Par conséquent, le coefficient de corrélation présente une valeur inférieure par rapport au modèle de Freundlich. Pour cela, l'adsorption du BM par NNB et NNT n'obéit pas au modèle de Temkin. Le tableau 7 suivant représente les valeurs des différentes constantes des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich et Temkin)

**Tableau IV.7** : Valeurs des constantes de (Langmuir, Freundlich et Temkin)

Isotherme	Paramètres	NNB	NNT
Langmuir	$R^2$	-0.656	0.997
	$K_L$ (L/mg)	-18.382	6.552
	$q_m$ (mg/g)	-0.144	0.402
Freundlich	$R^2$	0.932	0.999
	$K_F$ (mg/g) (mg/l) <sup>1/n</sup>	2.833	3.069
	N	0.681	5.154
	1/n	1.467	0.194
Temkin	$R^2$	0.853	0.996
	A (L/mg)	1.007	31.142
	B (kJ/mol)	0.097	2.976

A partir des résultats indiqués sur le tableau 7 nous pouvons conclure les points suivant :

- la valeur de coefficient de corrélation 0.932 pour le matériau NNB, montre que l'adsorption obéit au modèle de Freundlich. Ce modèle permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents).

- le rapport 1/n supérieur à 1, l'isotherme est convexe de type S.
- la valeur de n est inférieure à 1 ; l'adsorption est faible, dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable de soluté.

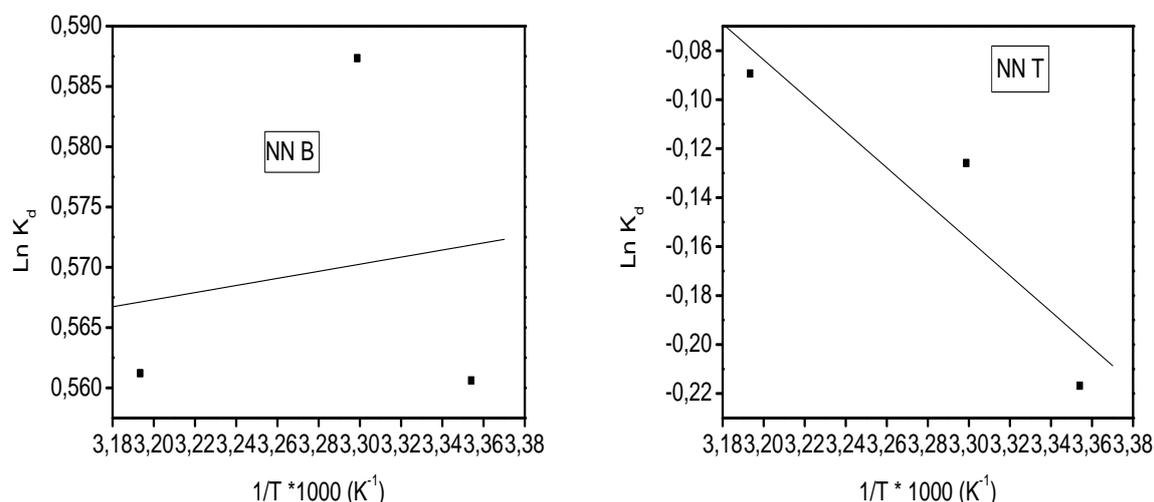
Pour le matériau NNT :

- la valeur du coefficient de corrélation 0.999 montre que l'adsorption obéit au modèle de Freundlich.
- le rapport 1/n inférieur à 1, n est entre 2 et 10. Cela explique que l'adsorption est favorable et facile [86].

#### IV.5. Etude thermodynamique des résultats expérimentaux

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon la nature du matériau adsorbant et celle des molécules adsorbées [61].

La représentation de  $\text{Ln}K_d = f(1/T)$ , figure 34 nous a montré une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement les variations standard de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), et de l'énergie ( $\Delta G^\circ$ ). Les paramètres thermodynamique obtenus sont illustrés dans le tableau 8.



**Figure IV.35.** Variation de  $\text{Ln} K_d$  en fonction de  $1/T$  (NN brut et NNT).

**Tableau IV.8 :** paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle des températures étudiées. Pour les NN (brut et traité).

<b>NNB</b>			
<b>T(K)</b>	<b><math>\Delta H^\circ</math> (KJ/mol)</b>	<b><math>\Delta S^\circ</math> (KJ/mol)* <math>10^{-3}</math></b>	<b><math>\Delta G^\circ</math> (KJ/mol)</b>
298.15	-2.447	3.933	-3.619
303.15			-3.639
313.15			-3.678
<b>NNT</b>			
<b>T (K)</b>	<b><math>\Delta H^\circ</math> (KJ/mol) * <math>10^{-3}</math></b>	<b><math>\Delta S^\circ</math> (KJ/mol)</b>	<b><math>\Delta G^\circ</math> (KJ/mol)</b>
298.15	6.107	0.0188	-5.599
303.15			-5.693
313.15			-5.881

Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ) dans les deux cas étudiés (NNB et NNT), signifient que le processus d'adsorption est spontané. La valeur

négligable de la variation de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) dans le cas des (NNB), démontre le caractère exothermique de la réaction. Par contre la valeur positive de la variation de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) dans le cas des NNT elle démontre le caractère endothermique de processus d'adsorption. Et comme ces valeurs sont inférieures à 50 KJ/mol dans les deux cas (NNB et NNT), il s'agit d'une adsorption physique (physisorption). Les valeurs positives de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) apparues dans les NNB et NNT, évoquent l'augmentation du désordre à l'interface solide-solution [61].

# ***Conclusion générale***

## Conclusion générale

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur un bioadsorbant (noyau de fruit de néflier) à l'état brut et traité afin de déterminer les points optimaux de quelques paramètres expérimentaux : temps de contact, concentration initiale de colorant en solution, pH, masse d'adsorbant, température, sur la capacité d'adsorption du BM sur NNB et NNT. Il ressort de cette étude les points suivants :

- L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 30 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant pour le NNB, au bout de 60 minutes pour le NNT et une concentration initiale optimale de la solution BM de 40 mg/g.
- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du Bleu de méthylène
- Le pH ne présente pas un effet important dans l'adsorption. Par conséquent l'adsorption est favorable en milieu neutre.
- La masse optimale est de 0.2g pour l'échantillon NNB et de 0.3g et pour l'échantillon NNT.
- Le taux d'élimination croît avec l'augmentation de la masse de NN, il atteint un maximum d'élimination de 93% pour NNB et 80% pour NNT.
- L'isotherme d'adsorption du BM sur NNB est de type S alors que pour NNT est de type L selon la classification de Gill.
- L'application des modèles d'adsorption Langmuir, Temkin et Freundlich montre que ce dernier est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption étudié.
- La fraction des deux adsorbants le plus efficace est inférieure à 250  $\mu\text{m}$ .
- L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption du BM sur les deux adsorbants NNB et NNT, est exothermique, de nature physique.
- Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que l'adsorption du BM sur les deux matériaux NNB et NNT est spontanée. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  signifie l'augmentation du désordre moléculaire à l'interface solide-liquide.

D'une façon globale, ces résultats montrent la capacité d'adsorption intéressante de noyau de nèfle vis-à-vis du bleu de méthylène. Celle-ci peut jouer un rôle important dans la dépollution des effluents colorés.

# *Bibliographie*

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat (2006).
- [2] S.A. Kaboré (2015), Décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par des charbons fonctionnalisés avec des oxydes de manganèse, Mémoire de master, Eau et Assainissement, Institut International d'Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 50 p.
- [3] B. Maba (2014), dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par procédé « Fenton » en utilisant la latérite, Mémoire de master, Eau et Assainissement, Institut International d'Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 44 p.
- [4] R. DJERALFIA, F. AICHA, Ahlem. Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée Université Mohammed Seddik Benyahia – Jijel 2014.
- [5] S., ANU, N., et SELVARAJU, N. Séquestration de colorant des eaux usées de l'industrie textile utilisant des déchets agricoles comme adsorbants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, vol. 1, n° 4, p. 629-641.
- [6] M. AUTA, et Hameed, B. H. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. *Chemical engineering journal*, 2011, vol. 171, no 2, p. 502-509.
- [7] Fayoud, N., Younssi, S. Alami, Tahir, S., et al. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). *J. Mater. Environ. Sci*, 2015, vol. 6, no 11, p. 3295-3306.
- [8] NGÔ, Christian et RÉGENT, Alain. Déchets et pollution. Impact sur l'environnement et la santé, Dunot, Paris, 2004.
- [9]. SEMADI, Ammar. Effets de la pollution atmosphérique (pollution globale, fluorée et plombique) sur la végétation dans la région de Annaba (Algérie). 1989. Thèse de doctorat. Paris 6.
- [10] C, Jean-Pierre, L, Marc, et B, Alain (ed.). Le mercure en Amazonie: Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires. IRD éditions, 2001.
- [11] CH, Jean-Philippe, S., GROSS, P., et al. Etude de la pollution de l'eau souterraine de la ville de Niamey, Niger. *Bull Soc Pathol Exot*, 2002, vol. 94, no 2, p. 119-123.

- [12] G, Marie-Christine, et al. La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire-Caractéristiques et origines. *La Houille Blanche*, 2000, no 2, p. 66-70.
- [13] Association Française De Normalisation. Dictionnaire de l'environnement: les termes normalisés. Association française de normalisation, 1994.
- [14] S, Christophe Toussaint. Les agriculteurs et la pollution des eaux. Proposition d'une géographie des pratiques. *Natures Sciences Sociétés*, 2005, vol. 13, no 2, p. 154-164.
- [15] B, Philippe, G, Robert, CHATELOT, Juliette, et al. Dépistage du saturnisme chez l'enfant en France depuis 1995: pratiques, résultats, évolutions, recommandations. *Bulletin épidémiologique hebdomadaire*, 2008, vol. 44, p. 421-4.
- [16] A., ISMAIL, S., RAML, et al. L'évaluation de la tendance de la pollution de l'air ambiant dans la vallée de Klang, en Malaisie. *Environnement mondial*, 2015, vol. 5, n° 1, p. 1-11.
- [17] NGÔ, Christian et RÉGENT, Alain. Déchets, effluents et pollution-3e éd.: Impact sur l'environnement et la santé. Dunod, 2012.
- [18] OWA, FW Pollution de l'eau : sources, effets, contrôle et gestion. *Lettres internationales des sciences naturelles*, 2014, vol. 3.
- [19] D, Taha Hocine. Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle: application à la basse plaine de la Seybouse Nord-Est algérien. 2002. Thèse de doctorat. Besançon.
- [20] M.Z Belhadj. Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, (2017).
- [21] KA. LEITE, L. AUGUSTO. Réflexions sur l'utilité des modèles mathématiques dans la gestion de la pollution diffuse d'origine agricole. 1990. Thèse de doctorat. Marne-la-vallée, ENPC.
- [22] NGÔ, Christian et RÉGENT, Alain. Déchets et pollution. Impact sur l'environnement et la santé, Dunot, Paris, 2004.
- [23] DJ, Larbi. Mécanismes de la pollution et vulnérabilité des eaux de la sybouse origines géologiques industrielles agricoles et urbaines. 1996. Thèse de doctorat. Annaba.

- [24], K. A. O., EL MEJAHED, Khalid, et B, Abderrahim. Evaluation de la pollution métallique dans les sols agricoles irrigués par les eaux usées de la ville de Settat (Maroc). Bulletin de l'Institut Scientifique Rabat, 2007, vol. 29, p. 89-92.
- [25] <https://www.atmo-hdf.fr/tout-savoir-sur-l-air/origine-de-la-pollution.html>
- [26] N, Affif El Islam et K, Nessrine. Etude de l'effet du forage pétrolier sur les propriétés physicochimiques du sol dans la région de Haoud El-Hamra (Hassi Messaoud-Ouargla). 2019.
- [27] S, Yanick et EMMANUEL, Alexandra. Environmental lead exposure and its impact on the health of children, pregnant women and the general population in Haiti. 2018.
- [28] P, Kévin. Indicateurs agro-environnementaux de l'OCDE. Dans : Cadres pour mesurer le développement durable. Atelier d'experts de l'OCDE. OCDE : Paris . 2000. p. 125-136.
- [29] B, Corinne. Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. 2000. Thèse de doctorat. Doctorat Toxicologie de l'environnement, Université de Metz.
- [30] H, Nabil et ACHOUR, S. Pollution physico-chimique des eaux de Barrage de la région d'El Tarf. Impact sur la chloration. LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, 2010, no 8.
- [31] <https://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2011-v24-n3-rseau5004724/1006453ar/>
- [32] J, Muriel, F, Philippe, et VOILLEY, Andrée. La couleur des aliments: de la théorie à la pratique. Lavoisier, 2011.
- [33] <https://bu.umc.edu.dz/theses/ch-ind/KAC6061.pdf>
- [34] <https://biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2018/10/Kizot.pdf>
- [35] E, Sbah, E, Maria, et al. Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. Comptes Rendus Chimie, 2006, vol. 9, no 10, p. 1314-1321..
- [36] A, Grah Patrick. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. 2009. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine-Metz.
- [37] M, Hedi, B, Oualid, BARILLIER, Daniel, et al. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2011, vol. 24, no 3, p. 209-238.

- [38] W, Thomas M. Sur la chimie et les propriétés de coloration de certains dérivés du groupe bleu de méthylène lorsqu'ils sont combinés avec l'éosine. Le Journal de médecine expérimentale, 1907, vol. 9, n° 6, p. 645.
- [39] S, Fatima Zahra. Elimination du bleu de méthylène par des Procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, 2013.
- [40] L, Fatma. Contribution à la décoloration des résiduaire textiles par des argiles naturelles. 2008. Thèse de doctorat. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.
- [41] <https://biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2018/10/Kizot.pdf>
- [42] B, Véronique. Risques associés à l'utilisation du bleu de méthylène chez un patient consommant un médicament ou une drogue à potentiel sérotoninergique. Bulletin d'information toxicologique, 2012, p. 2.
- [43] C. Derradji, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de doctorat, Génie chimique, Université F/ Abbas Sétif, 2010.
- [44] R, Vincent. Synthèse et caractérisation de billes alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. 2008. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [45] <https://condorchem.com/fr/blog/traitement-biologique-des-eaux-usees/>
- [46] K, Ferhat, K, Lamia. Élimination des colorants par des rejets de phosphate naturel de Djebel Onk en utilisant la technique d'adsorption. 2020. Mémoire de master. Université A/ MIRA de Bejaia.
- [47] M, Hedi, B, Oualid, B, Daniel, et al. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2011, vol. 24, no 3, p. 209-238.
- [48] R, Marianne. Etude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR. 2007. Thèse de doctorat. Université de Provence-Aix-Marseille I.
- [49] K, Nicolas. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. 2010. Thèse de doctorat. Artois.

- [50] R, Julien. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. 2007. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- [51] W, Chih-Huang, T, Cha-Zen, CHU, Sue-Hua, et al. Caractéristiques d'adsorption du cuivre (II) sur l'argile activée usée. *Technologie de séparation et de purification*, 2007, vol. 54, n° 2, p. 187-197.
- [52] B, H. Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice d'hydroxyde double lamellaire sur l'adsorption: Application sur un colorant textile. Mémoire de, 2010.
- [53] B, Amel. Elimination D'un Colorant Anionique Par Adsorption, Electrocoagulation, Université A/ Ibn.Badis Mostaganem 2018.
- [54] G, Charles. H., SMITH, David et H, Alan. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 1974, vol. 47, no 3, p. 755-765.
- [55] R, Gregory L., HSIEN, Tzu Yang, et WAY, J. Douglas. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, vol. 32, no 9, p. 2170-2178.
- [56] Ö, Mahmut et E, . Ayhan. Une étude cinétique de la sorption de colorants complexes métalliques sur la sciure de pin. *Biochimie des procédés*, 2005, vol. 40, n° 2, p. 565-572.
- [57] K, Mustapha. Dépollution des eaux usées par un biosorbant 2019. Thèse de doctorat. Université A/ Draia-ADRAR.
- [58] M, Pascal. Filtres plantés de roseaux: limites hydrauliques et rétention du phosphore. 2003. Thèse de doctorat. Doctorat discipline Energétique génie des procédés, Université Montpellier II.
- [59] A, Karima. Elimination du cadmium par adsorption le phosphate naturel algérien (Djebel Onk). 2013. Thèse de doctorat. Université de A/ MIRA de Bejaia.
- [60] N. Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micros-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de master, Université Ibn Zohr Agadir, Maroc, (2004).

- [61] B. G. Zahra, Etude comparative des propriétés d'adsorption des phosphates bruts et traités utilisés pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université A/MIRA, Béjaia,(2016).
- [62] S. Ait-ouali, Y. Sid Abdelkader, Élimination d'un colorant cationique par des rejets de phosphate naturel de Djebel Onk (Tébessa-Algérie), Mémoire master, Université A/ Mira, Bejaia, (2016).
- [63] A, Celina. Modélisation par les plans d'expériences de procédés d'adsorption du Phénol et de l'Evista sur des adsorbants de synthèse. 2020. Thèse de doctorat. Université A/ MIRA de Bejaia.
- [64] B, D. Saiah. F. Traitement des eaux de rejets par sorption de colorant organique sur des argiles anioniques type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés. 2010. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf, Oran.
- [65] Rajai, M. Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur des matériaux mésoporeux. Mémoire de magister. Université Ferhate abbas, Setif, (2014).
- [66] Sarra, B. Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, (2018).
- [67] K, Emilian. Aide-mémoire de génie chimique-4e éd. Dunod, 2013.
- [68] B, F. A. et SIDIRAS, D. K. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, no 6, p. 1208-1217.
- [69] K, Lotfi et CAPART, Richard. Elimination du chrome (VI) de la solution aqueuse par les charbons actifs : études de cinétique et d'équilibre. *Journal des matières dangereuses*, 2005, vol. 123, n° 1-3, p. 223-231.
- [70] EDELINE, F. L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie. I. *Tribune du CEBEDEAU*, 1984, vol. 37, no 486, p. 217-226.
- [71] L, Su-Hsia et J, Ruey-Shin. Élimination des métaux lourds de l'eau par sorption à l'aide de montmorillonite modifiée par un tensioactif. *Journal des matières dangereuses*, 2002, vol. 92, n° 3, p. 315-326.

- [72] Ö, Y., A-BAŞAR, C., et S-ÖZDEMİR, Ç. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 2007, vol. 146, no 1-2, p. 194-203.
- [73] K, N. J. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2010).
- [74] I, B. Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. Thèse de doctorat. Université Toulouse 3 Paul Sabatier, France, (2016).
- [75] B, Al-Asheh S., Al-Ahmad R., Bni-Khalid. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, *Bioresource Technology*, 98, 3017–3025, (2007).
- [76] H, Yuh-Shan, C, Tzu-Hsuan, et H, Yu-Mei. Élimination du colorant basique d'une solution aqueuse en utilisant la fougère arborescente comme biosorbant. *Biochimie des procédés*, 2005, vol. 40, n° 1, p. 119-124.
- [77] O, Augustine E. Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre. *Process Biochemistry*, 2007, vol. 42, no 1, p. 16-24.
- [78] G, Pierre. Procédé multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules. 2008. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré-Nancy 1.
- [79] B, Rabia, et al. Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants: naturel et activé. 2021. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbes
- [80] M, Salim. Synthèse, caractérisation, étude des propriétés adsorbantes et activité antibactérienne du polystyrène-4-(5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazol-2-ylimino) pentan-2-one, chélateur des ions métalliques. 2020. Thèse de doctorat.
- [81] C, Grégorio, MONTIEL, Antoine J., et BADOT, Pierre-Marie. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté, 2007. Besançon.
- [82] L, Henri. La nêfle dans la thérapeutique d'antan. *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, 1952, vol. 40, no 133, p. 337-342.

- [83] G, Yunus, POLAT, G, NALDAN, Muhammet Emin, et al. Abscès péri-dural lombaire postopératoire: résultats d'imagerie par résonance magnétique conventionnelle et avancée. *Le Journal de la colonne vertébrale*, 2015, vol. 15, n° 11, p. e43-e45.
- [84] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan. 2010 «Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162, 250–256 ».
- [85] H, Nour El Houda et S, Fedwa. Etude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier). Mémoire de master Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi Moodle 2017.
- [86] M, Nesrine NAIT. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. 2014. Thèse de doctorat. Université De Souk Ahras.

## **Résumé :**

L'objectif visé dans le cadre de notre étude est la valorisation des rejets de noyau de nèfle, dans l'élimination d'un polluant organique (bleu de méthylène), qui joue un rôle néfaste sur le plan environnemental.

D'autre part, notre environnement souffre par cette pollution qui est généralement causée par l'activité humaine, essentiellement les zones industriels qui émettent leurs polluants dans les eaux. Parmi ces polluants, on y trouve les colorants, qui constituent une grande menace sur l'environnement et sur les êtres vivants vu leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation, leur toxicité et leur utilisation dans plusieurs secteurs.

Dans le cadre de notre étude est d'éliminer le polluant bleu de méthylène pour protéger l'environnement par adsorption sur les rejets des noix de nèfle qui sont très abondants en Algérie et par la même occasion valoriser les rejets agricoles de noyau de nèfle.

Les tests d'adsorption appliqués sur le système bleu de méthylène / noyau de nèfle brut de fraction granulométrique inférieur à 250  $\mu\text{m}$  ont abouti à des rendements d'élimination de bleu de méthylène affectés. Les meilleures performances ont été obtenues pour les conditions expérimentales  $\text{pH} = [6,6.5]$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C = 40 \text{ mg/l}$ ,  $m = 0.2 \text{ g}$ .

## **Abstract :**

The objective of our study is the valorization of loquat pit rejects, in the elimination of an organic pollutant (methylene blue), which plays a harmful role on the environmental level.

On the other hand, our environment suffers from this pollution which is usually caused by human activity, mainly industrial areas which emit their pollutants in water.

Among these pollutants, we find the dyes, which constitute a great threat to environment and living beings given their resistance to biodegradability, their accumulation, their toxicity and their use in several sectors.

As part of our study is to eliminate the blue pollutant of methylene to protect the environment by adsorption on the discharges of medlar nuts which are very abundant in Algeria and at the same time valorize the agricultural discharges of medlar kernel.

The adsorption tests applied to the methylene blue / crude loquat nucleus system with a particle size fraction of less than 250  $\mu\text{m}$  resulted in methylene blue elimination yields. The best performances were obtained for the experimental conditions  $\text{pH} = [6, 6.5]$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C = 40 \text{ mg / l}$ ,  $m = 0.2 \text{ g}$ .

