

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire des Procédés Membranaires et Technique de Séparation et de  
Récupération

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

**BOUTERFA Nadia et MERSEL Ledia**

*Thème*

**Elimination d'un colorant cationique le Bleu de Méthylène par les  
billes composites (Alginate/Epluchure de pomme de terre  
modifiées)**

Soutenue le 13/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
IKKOUR Kahina	MCA	Université de Bejaia	Présidente
TAKORABET Lynda	MAA	Université de Bejaia	Examinateur
BELAID Taous	MCA	Université de Bejaia	Encadrant
OUKHEMAMOU Salma	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

## *Remerciements*

*Avant tout, nous remercions Dieu qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.*

*Nos remerciements les plus vifs vont à **nos parents** qui nous ont enseignés les valeurs et l'honnêteté avec lesquelles nous abordons toute tâche.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des procédés membranaires et des Techniques de Séparation et de Récupération (LPMTSR) de l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia, nous remercions le directeur du laboratoire Le professeur Mohamed BENAMOR.*

*Nous remercions notre promotrice **M<sup>me</sup> T. Belaid** à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour son suivi et pour son énorme soutien, qu'elle n'a cessé de nous prodiguer tout au long de la période du projet.*

*Nos vifs Remerciements et profonde gratitude vont à **M<sup>lle</sup> Salma OUKHEMAMOU** doctorante au LPMTSR, pour l'intérêt réel, l'aide précieuse, le bon suivi, qu'elle a bien voulu accorder à ce travail.*

*Une grande gratitude et un profond respect sont exprimés aux ingénieurs de labo mesdames Fouzia MOKHTARI et Kahina BENAMOR.*

*Nos vifs remerciements s'adressent aux membres de jury d'avoir accepté de nous honorer par l'examinations de ce travail de projet de fin cycle Master.*

*Ce n'est pas facile d'exprimer toutes nos reconnaissances à tous nos enseignants et à toutes les personnes que nous avons eu la Chance de connaître au cours de ces dernières années*

*Merci* 

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A ma mère, source d'affection de courage et d'inspiration qui a*

*Autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.*

*A mon père source de respect, en témoignage de ma profonde reconnaissance*

*pour*

*tout l'effort et le soutien incessant qui m'a toujours apporté, .Que le Dieu le*

*protège, le guérisse et prolonge sa vie.*

*À ma sœur : Ghania.*

*À mes frères : Louanas et Mouhamed.*

*À tous mes amis : Hanane ; Lydia ;Ledia.*

*Enfin, je dédie ce travail à tous mes collègues et mes amis de la promotion*

*2022 Génie chimique*

*Nadia*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*À ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour,*

*À ceux à qui je dois tant,*

*À mes parents,*

*Pour votre amour et soutien que vous me portez depuis mon enfance.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.*

*À mon frère unique Abderrahim.*

*À ma sœur unique Liza.*

*À mes cousins et cousines, que dieu nous garde toujours unis.*

*À tous mes amis Hanane ; Sara ; Amira ; Imène ; Ayoub ;*

*Samia, Nadia ; Yasmine ; Afaf.*

*À toute la promotion 2022 Génie chimique.*

*Ledia*

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

**INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

**Chapitre I : Les colorants textiles ..... 3**

I.1. Les colorants dans l'eau.....3

I.2. Définition .....3

I.3. Colorants textiles .....4

I.4. Classification des colorants textiles .....4

I.4.1. Classification chimique .....4

I.4.2. Classification tinctoriale .....6

I.5. Utilisation et application des colorants.....7

I.6. Toxicité et impact sur l'environnement .....8

I.6.1. Impact environnemental des colorants .....8

I.6.2. Toxicité des colorants .....9

I.7. Normes de rejet .....9

I.8. Traitements des colorants .....10

**Chapitre II : Phénomène d'adsorption..... 11**

II.1. Introduction.....11

II.2. Définition d'adsorption .....11

II.3. Types d'adsorption.....12

II.3.1. Adsorption physique « physisorption » .....	12
II.3.2. Adsorption chimique « chimisorption » .....	13
II.4. Mécanisme d'adsorption .....	14
II.5. Cinétique d'adsorption .....	15
II.5.1. Modèle cinétique de premier ordre .....	15
II.5.2. Modèle cinétique du deuxième ordre.....	16
II.6. Etude thermodynamique.....	17
II.7. Facteurs influençant d'adsorption.....	18
II.7.1. La nature de l'adsorbant .....	18
II.7.2. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution.....	18
II.8. Isothermes d'adsorption .....	19
II.8.1. Classification d'isotherme d'adsorption .....	20
II.8.2. Classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) .....	20
II.9. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	21
II.9.1. Isotherme de Langmuir.....	22
II.9.2. Modèle de Freundlich.....	23
II.10. Adsorbants .....	24
II.10.1. Zéolites .....	25
II.10.2. Alumines activées .....	25
II.10.3. Gels de silice .....	25
II.10.4. Adsorbants à base de polymères .....	25
II.10.5. Charbon actif.....	26
II.10.6. Bioadsorbant .....	26

<b>Chapitre III : Les bioadsorbants .....</b>	<b>27</b>
III.1. Introduction .....	27
III.2. Définition de la biosorption.....	27
III.3. Définition et origine des biosorbants .....	28
III.4. Classification des biosorbants .....	28
III.4.1. Biosorbants d'origine aquatique .....	28
III.4.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle .....	28
III.5. Propriétés des biosorbants .....	29
III.5.1. Propriétés physiques .....	29
III.5.1.1. La structure poreuse .....	29
III.5.2. Propriétés chimiques .....	30
III.5.2.1. Composition élémentaire .....	30
III.5.2.2. Chimie de surface .....	31
III.5.2.3. La fraction pariétale des biosorbants .....	32
III.5.2.4. Le point de charge nulle (pHpzc) .....	32
III.6. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants .....	33
III.6.1. La capacité d'adsorption .....	33
III.6.2. La cinétique d'adsorption .....	33
III.7. Quelques exemples de bioadsorption.....	34
III.7.1. La caroube .....	34
III.7.2. Le gland.....	35
III.7.3. Les épéclures de pomme de terre.....	36
III.8. Synthèse des travaux antérieurs sur l'adsorption des effluents textiles par des matériaux naturels .....	37

## **Chapitre IV : Matériels et méthodes ..... 39**

IV.1. Introduction .....	39
IV.2. Produits utilisés .....	39
IV.3.1. Les alginates de sodium .....	40
IV.3.2. Bleu de méthylène (BM).....	41
IV.3.2.1. La toxicité du bleu de méthylène.....	42
IV.3.2.2. Préparation des solutions.....	42
IV.4. Préparation des supports .....	45
IV.4.1. Le lavage .....	46
IV.4.2. Le séchage .....	46
IV.4.3. Le broyage.....	47
IV.4.4. Le tamisage .....	47
IV.4.5. La fabrication de charbon à partir d'EPT.....	47
IV.4.5.1. Ma carbonisation La fabrication de charbon à partir d'EPT.....	48
IV.5. Synthèse des billes composite Alginate / charbon .....	49
IV.6. Procédure expérimentale du processus d'adsorption.....	51
IV.7. Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t ( $q_t$ ) .....	52
IV.8. Techniques expérimentales .....	53
IV.8.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible .....	53
IV.8.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF .....	55

## **Chapitre V : Résultats et discussions ..... 57**

V.1. Introduction .....	57
V.2. Caractérisation physique-chimique des biosorbants utilisés .....	57

V.2.1. Morphologie des billes .....	57
V. 2. 2. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	58
V.2.3. pH de Point de Zero Charge ( $pH_{pzc}$ ) .....	58
V.3. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption de BM .....	59
V.3.1. Effet de pH.....	59
V.3.2. Effet de la granulométrie des particules .....	60
V.3.3. Effet de la masse du support.....	61
V.3.4.Effet de la vitesse d'agitation .....	62
V.3.5. Effet de concentration initiale de colorant .....	63
V.3.6. L'influence de température sur l'adsorption de BM.....	64
V.3.7. Estimations des paramètres thermodynamiques .....	65
V.3.8. Effet du temps de contact .....	67
V.4. Etude de mécanisme de la cinétique d'adsorption.....	68
V.5. Etude des isothermes d'adsorption du BM.....	69
V.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	70
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>73</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>74</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>75</b>
<b>abstract.....</b>	<b>75</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Techniques de traitements des colorants.....	10
<b>Figure II.1:</b> Représentation du phénomène d'adsorption sur la surface d'un pore.....	12
<b>Figure II.2 :</b> Schéma de l'adsorption physique.....	13
<b>Figure II.3:</b> Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant .....	15
<b>Figure II.4 :</b> Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption.....	19
<b>Figure II.5 :</b> Différentes formes des isothermes d'adsorption .....	20
<b>Figure II.6 :</b> Modèle d'adsorption de Langmuir en monocouche.....	22
<b>Figure II.7 :</b> Différents types de pores dans le charbon actif .....	24
<b>Figure III.1:</b> Déchets agricoles.....	29
<b>Figure III.2 :</b> Gousses de la caroube.....	34
<b>Figure III.3 :</b> Glands de chêne.....	35
<b>Figure III.4 :</b> Structure interne du tubercule de pomme de terre mature en coupe longitudinale.....	36
<b>Figure III.5 :</b> Composition biochimique du tubercule.....	37
<b>Figure IV.1 :</b> Structures des monomères Mannuronate (M) (a) et guluronate (G) (b).....	40
<b>Figure IV.2 :</b> préparation de la solution mère de Bleu Méthylène.....	43
<b>Figure IV.3 :</b> Spectre du Bleu de Méthylène.....	43
<b>Figure IV.4 :</b> Les Solutions obtenu pour la courbe d'étalonnage.....	44
<b>Figure IV.5 :</b> La courbe d'étalonnage de BM.....	45
<b>Figure IV.6 :</b> Les épluchures de pomme de terre à l'état brut .....	45
<b>Figure IV.7 :</b> Lavage des épluchures de pomme de terre.....	46

<b>Figure IV.8 :</b> Séchage dans l' étuve .....	46
<b>Figure IV.9 :</b> Broyeur utilisé pour le broyage et le tamisage.....	47
<b>Figure IV.10 :</b> Épluchures de pomme de terre en poudre obtenues après le tamisage.....	47
<b>Figure IV. 11</b> Les étapes de fabrication du charbon.....	48
<b>Figure IV.12 :</b> Montage expérimental pour la synthèse des billes composite Alginate/Charbon EPT par extrusion.....	49
<b>Figure IV.13 :</b> Préparation des billes composite ALG/EPTC.....	50
<b>Figure IV. 14 :</b> Dispositif expérimental d'adsorption en mode batch .....	51
<b>Figure IV.14:</b> Poudre d'EPTB avant l'adsorption(A), après l'adsorption (B).....	52
<b>Figure IV.15 :</b> La solution de BM avant l'adsorption(A) et après l'adsorption (B).....	52
<b>Figure IV.16 :</b> La loi de Lambert-Beer.....	54
<b>Figure IV.17 :</b> Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour mesurer l'absorbance.....	55
<b>Figure IV.18:</b> Spectrophotomètre à transformée de Fourier (IRTF) de modèle (SHIMADZU IRAFFINITY-1).....	56
<b>Figure V.1 :</b> photographies de billes Alginate (a), composite Alginate/EPT à l'état brut (b), composite Alginate/EPT à l'état carbonisé (c).....	57
<b>Figure V.2 :</b> Spectre infrarouge des EPTs.....	58
<b>Figure V.3 :</b> Détermination de pH au point zéro charge.....	59
<b>Figure V.4 :</b> Effet de la variation du pH sur l'adsorption de BM .m=0,2 g, [BM]=10 ppm, v=200 tr/min et t=120m .....	60
<b>Figure V.5 :</b> Evolution du pourcentage d'élimination du BM en fonction de la granulométrie de l'adsorbant. m=0,2 g, [BM]=10 ppm, v=200 tr/min, pHi=6 et t=120min.....	61
<b>Figure V.6 :</b> Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du BM .d=0,2mm, pHi=6, [BM]=10ppm, v=200tur/min, t=120min.....	62
<b>Figure V.7:</b> Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de BM sur EPT. d=0,2mm, pHi=6, [BM]=10ppm, t=120min.....	63

<b>Figure V.8:</b> Influence de la concentration initiale de BM sur le taux l'élimination de BM par les EPTs. $d=0,2\text{mm}$ , $\text{pHi}=6$ , $v=200\text{tr/min}$ , $t=120\text{min}$ .....	64
<b>Figure V.9 :</b> Effet de la température sur le taux d'élimination du BM par les EPT . $d=0,2\text{mm}$ , $\text{pHi}=6$ , $[\text{BM}]=10\text{ppm}$ , $v=200\text{tur/min}$ , $t=120\text{min}$ .....	65
<b>Figure V.10 :</b> Variation de la constante d'adsorption en fonction de $1/T$ .....	66
<b>Figure V.10:</b> Evolution du taux d'adsorption de BM sur les EPTC et les EPTB en fonction du temps.....	67
<b>Figure V.11:</b> Représentation graphique d'une cinétique de premier ordre.....	68
<b>Figure V.12:</b> Représentation graphique d'une cinétique du deuxième ordre.....	69
<b>Figure V.13 :</b> Isotherme d'adsorption du BM.....	70
<b>Figure V.14 :</b> Linéarisation du modèle de Langmuir pour le BM.....	71
<b>Figure V.15 :</b> Linéarisation du modèle de Freundlich pour le BM.....	71

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.I:</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	4
<b>Tableau I.2 :</b> Classification chimique des colorants.....	5
<b>Tableau I.3 :</b> Caractéristiques et propriétés générales des colorants tinctoriale .....	7
<b>Tableau I.4 :</b> Valeurs limites des paramètres des rejets d'effluents textile.....	9
<b>Tableau II.1 :</b> Critères distincts entre adsorption physique et chimique .....	13
<b>Tableau II.2 :</b> Caractéristiques des principaux adsorbants .....	26
<b>Tableau III.1 :</b> Caractéristiques des principaux adsorbants Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.....	30
<b>Tableau III.2:</b> Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.....	31
<b>Tableau III.3:</b> Groupements fonctionnels de surface de quelques biosorbants (mmol.g <sup>-1</sup> ).....	31
<b>Tableau IV. 1 :</b> Les propriétés des produits utilisés.....	39
<b>Tableau IV.2:</b> Caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé.....	41
<b>Tableau IV.3 :</b> Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	42
<b>Tableau V.1:</b> Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du BM sur les EPTs.....	66
<b>Tableau V.2:</b> Comparaison de constantes calculées respectivement à partir des modèles de la cinétique de premier ordre et du second ordre.....	69
<b>Tableau V.3 :</b> Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption étudiés.....	72

## Liste des abréviations

**EPT** Éplucheuse de pomme de terre

**BM** Bleu de Méthylène

**PZC** Point Zéro Charge

**FTIR** Fourier Transform Infra Red

**C** Charbon

**EPTB** Eplucheur de pomme de terre brute.

**EPTC** Epluchures de pomme de terre carbonisation.

**pH** Potentiel d'hydrogène

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les ressources hydriques, dont l'homme use et souvent abuse ne sont pas illimitées et gratuites comme il l'avait longtemps implicitement admis. En effet, l'augmentation des activités industrielles engendre, d'une part, une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète et, d'autre part, génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Les rejets industriels contenant des produits nocifs sont devenus très préoccupants, ce qui a provoqué une large prise de conscience et conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées[1]. Pour pouvoir étancher toutes ses soifs, l'homme doit préserver, protéger et régénérer l'eau.

L'industrie textile responsable d'une très grande consommation d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement chargés en produits chimiques disparates comme les colorants acides ou basiques, les sels et les adjuvants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement. Parmi les polluants, présents dans les effluents textiles, les colorants ont sollicité notre intérêt, en effet, certains de ces colorants sont extrêmement stables, donc difficilement biodégradables en raison de la complexité de leur structure chimique due principalement à la présence de cycles aromatiques [2]. Par conséquent, les traitements biologiques conventionnels sont souvent inadaptés et le développement de techniques plus efficaces et plus spécifiques est impératif.

Le procédé d'adsorption de part sa simplicité, son efficacité et son coût relativement faible, a retenu notre attention comme solution envisageable à la problématique exposée dans ce manuscrit. Néanmoins, la rentabilité d'un procédé de séparation basé sur l'adsorption est très dépendante de l'adsorbant utilisé. C'est pour cela que de nombreuses recherches sont menées dans le but d'optimiser les performances des adsorbants usuels ou pour les remplacer par des matériaux plus performants. La littérature rapporte plusieurs matériaux de différentes natures utilisés comme adsorbants de colorant organique[3], [4].

Cette étude est une contribution à la valorisation de la poudre des épluchures de pomme de terre pour l'élimination d'un colorant cationique bleu de méthylène à partir de solutions synthétiques par le procédé d'adsorption. L'efficacité de cet adsorbant dans les processus de dépollution connaît un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée. Ses particules finement divisées engendrent des difficultés de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymères permet de pallier ce problème tout en

conservant leurs propriétés d'adsorption. Après usage et saturation, les billes peuvent être récupérées par une simple séparation.

Cette étude se décompose en deux parties organisées comme suit :

La synthèse bibliographique, agencée en trois chapitres, est dédiée aux colorants textiles et à l'environnement, aux procédés d'élimination des colorants textiles, aux généralités sur l'adsorption et les adsorbants, aux généralités sur les bioadsorbants. La deuxième partie comprend la méthodologie adoptée pour la préparation et la caractérisation des matériaux utilisés. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption du colorant choisi des solutions synthétiques. Les méthodes analytiques sont aussi mentionnées.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du BM par adsorption sur les matériaux préparés. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer le bleu de méthylène en solution. Nous avons donc établi les isothermes d'adsorption du BM et appliqué les modèles de Freundlich et de Langmuir. Enfin, nous avons effectué l'étude thermodynamiques afin de déterminer la nature de la réaction d'adsorption du bleu de méthylène endothermique ou exothermique.

Cette étude est complétée par une conclusion générale, des suggestions et des recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail.

# CHAPITRE I

---

## LES COLORANTS TEXTILES

## Chapitre I : Les colorants textiles

### I.1. Les colorants dans l'eau

Les colorants sont essentiellement des composés chimiques qui peuvent se fixer à des surfaces ou des tissus pour donner de la couleur [5]. Cette fixation-coloration est due aux groupements auxochromes et chromophores présents dans les molécules de colorants [6-8]. De nombreuses industries telles que plastiques, papiers, cosmétiques, pharmaceutiques, alimentaires, textiles etc. utilisent les colorants pour colorer leurs produits en consommant des quantités considérables d'eau [9],[10]. Plus de 100 000 colorants commerciaux sont connus avec une production annuelle de plus de 7,105 tonnes/an [11]. La consommation totale mondiale de colorants dans l'industrie textile est supérieure à 10 000 tonnes/an et environ 100 tonnes/an de ces colorants sont déchargés dans le courant de l'eau [12]. Donc un grand volume d'effluents chargés de colorants est généré et, s'il n'est pas convenablement traité, il constituera un danger pour l'environnement.

### I.2. Définition

Un colorant est une substance chimique ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible. Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores pour la couleur, et des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons avec les groupements chimiques du support à colorer [13]. Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans spectre visible (380 à 750 nm).

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont détaillés dans le Tableau I.1. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [14].

**Tableau I.1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [15].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH-)	Métoxy (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-OCH <sub>3</sub> )
Ethényl (-C=C-)	Chlore (-Cl)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thio (>C=S)	Brome (-Br)
Azométhine (-CH=N-)	Amine secondaire (-NHR)
Azoxy (-N=N=O)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )

### I.3. Colorants textiles

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus anciens où on employait uniquement des colorants naturels. Depuis le siècle dernier, ces derniers ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse, qui ont fourni d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels. L'apparition des textiles chimiques a posé de sérieux [16].

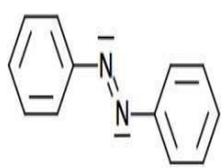
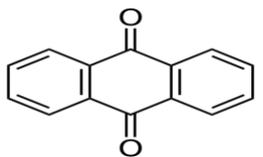
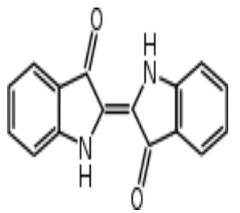
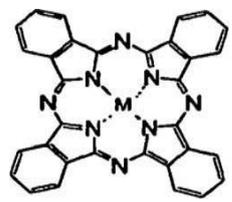
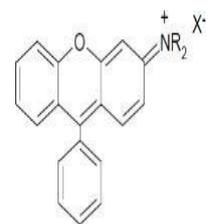
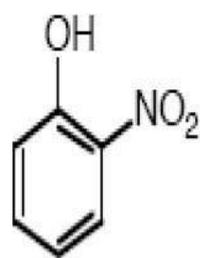
### I.4. Classification des colorants textiles

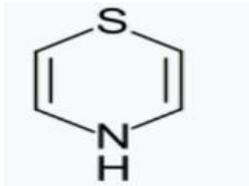
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

#### I.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, ce classement semble satisfaire à la fois les chimistes qui les caractérisent et les industriels qui les produisent. La classification chimique des colorants les plus utilisés est résumée dans le Tableau I.2:

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [17].

Classe	Caractérisation et propriétés	Structures générales
Azoïques (Azo)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ces colorants ont pour chromophore le groupe <math>N=N</math>-</li> <li>- Environ 50% des colorants commerciaux sont des composés mono, di, tri, voire poly- azoïques.</li> <li>- Ils sont très résistants à la biodégradation.</li> </ul>	
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.</li> <li>- D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques.</li> <li>- Ils sont utilisés pour la coloration des fibres polyester.</li> </ul>	
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent.</li> <li>- Les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.</li> </ul>	
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique.</li> <li>- Leur structure complexe s'organise autour d'un atome central métallique <math>M = (Cu, Ni, Co, \text{etc.})</math></li> <li>- Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres.</li> </ul>	
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ces composés sont dotés d'une intense fluorescence.</li> <li>- Leur propriété de marqueurs est employée lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement souterrains.</li> <li>- Ils servent aussi de colorant alimentaire, cosmétique, textile et impression.</li> </ul>	
Nitrés et Nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne.</li> <li>- Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe Nitro (<math>-NO_2</math>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).</li> </ul>	

Thiazine	<ul style="list-style-type: none"><li>- Ces colorants ont un noyau phénazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome.</li><li>- Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie.</li><li>- Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876.</li></ul>	
----------	--	---

#### I.4.2. Classification tinctoriale

Même si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Puisqu'il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est de différents types : ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue les différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxchromes.

Le Tableau I.3 résume les différents types de colorants d'après la classification tinctoriale.

Tableau I.3 : Caractéristiques et propriétés générales des colorants tinctoriaux [17].

Colorants		Caractérisation et propriétés
<b>Solubles dans l'eau</b>	Cationiques ou basiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les colorants cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau.</li> <li>- Ces produits résistent mal à l'action de la lumière de ce fait, ils ne sont pas utilisés pour la teinture des fibres naturelles.</li> <li>- Avec l'apparition des fibres synthétiques, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt. Certains parmi ces colorants, présentent une activité biologique et/ou antiseptique, comme le bleu de méthylène.</li> </ul>
	Anioniques ou acides	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ces colorants sont en général des sels sodiques dont les anions sont porteurs de substituants hydrophiles, principalement des groupements acide-sulfoniques, cette classe de colorants est la plus utilisée.</li> </ul>
	Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ces colorants constituent la classe la plus récente de colorants.</li> <li>- Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres.</li> </ul>
	Directs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.</li> <li>- Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques.</li> </ul>
<b>Insolubles dans l'eau</b>	Cuve	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ces colorants insolubles, doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline.</li> <li>- La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale.</li> <li>- Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean.</li> </ul>
	Mordants	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ce type de colorants contient généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel</li> </ul>

	d'aluminium, chrome, cobalt, cuivre, nickel ou fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ces colorants ont une structure chimique parfois identique à celle des colorants azo, bien qu'ils soient appliqués de manière radicalement différente.</li> <li>- Le colorant azoïque insoluble, présent dans la fibre, nait d'un couplage entre une arylamine diazotée et un naphтол.</li> <li>- Ces colorants sont solides et économiques dans la gamme de couleur orange à rouge. Toutefois, l'avènement des colorants réactifs a supplanté cette classe de colorants plus coûteux.</li> </ul>

### I.5. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- ✓ Industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ; de décoration ; de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ;
- ✓ Industrie des matières plastiques (pigments) ;
- ✓ Industrie du bâtiment : peintures (pigments) matériaux de construction, céramiques ;
- ✓ Industrie pharmaceutique (colorants) ;
- ✓ Industrie des cosmétiques ;
- ✓ Industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- ✓ Imprimerie (encre, papier).

### I.6. Toxicité et impact sur l'environnement

#### I.6.1. Impact environnemental des colorants

L'industrie de textile est responsable d'une longue liste d'impacts environnementaux [18] Les principaux dégâts causés par l'industrie de textile à l'environnement, sont celles qui résultent des rejets des effluents non traités dans les masses d'eau [18], qui constituent normalement 80% des émissions totales produites par cette industrie. Les colorants sont généralement les premiers contaminants à être reconnus dans une eau usée car la présence de très faibles quantités de colorants (< 1mg/L pour certains colorants) dans l'eau, qui sont néanmoins très visibles, affectent gravement la qualité esthétique et la transparence dans les plans d'eau tels que les lacs, les rivières et autres, entraînant des dommages à l'environnement aquatique [19].

### I.6.2. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers, de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, a été liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [20].

### I.7. Normes de rejet

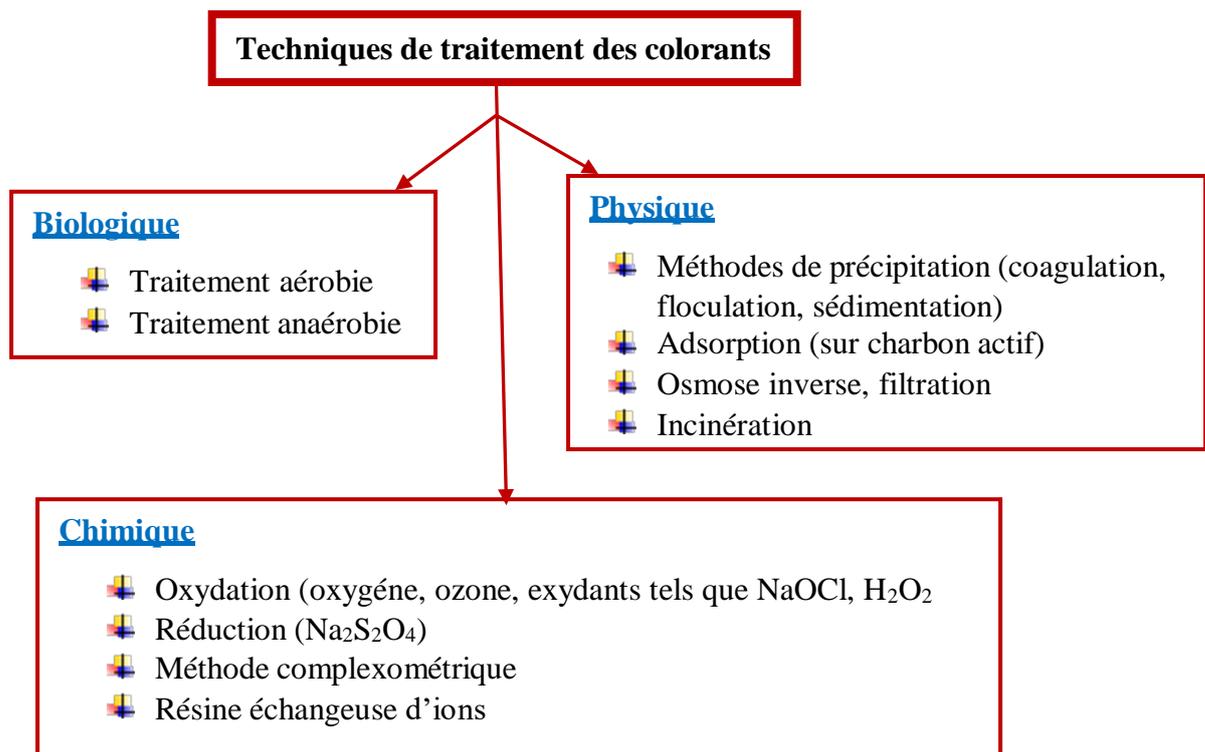
La législation sur les rejets d'eau résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée de la réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau I.4 précise les limites réglementaires de ces rejets (Décret exécutif n° 06-141, 2006).

**Tableau I.4 :** Valeurs limites des paramètres des rejets d'effluents textiles.

<b>Paramètres</b>	<b>Unité</b>	<b>Valeurs limites</b>	<b>Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations</b>
<b>Température</b>	°C	30	35
<b>pH</b>	-	6,5-8,5	6-9
<b>DBO<sub>5</sub></b>	mg/L	150	200
<b>DCO</b>	mg/L	250	300
<b>Matière décantable</b>	mg/L	0,4	0,5
<b>Matière non dissoute</b>	mg/L	30	40
<b>Oxydabilité</b>	mg/L	100	120
<b>Permanganate</b>	mg/L	20	25

### I.8. Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes des colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou retraitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. En général, chaque technique a ses propres limites et l'utilisation d'un seul procédé peut souvent ne pas suffire pour obtenir une décoloration complète. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [21] :



**Figure I.1:** Techniques de traitements des colorants

## **CHAPITRE II**

---

# **PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION**

## Chapitre II : Phénomène d'adsorption

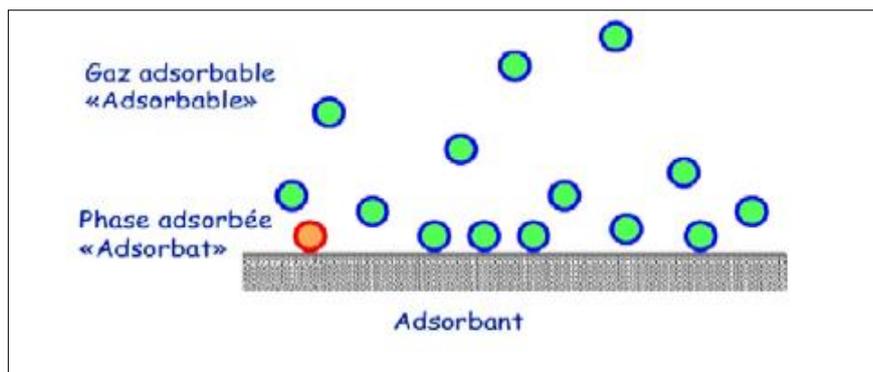
### II.1. Introduction

L'adsorption a été utilisée dès l'Antiquité où les propriétés adsorbantes du charbon ou d'argile étaient déjà connues, mais le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 afin de pouvoir différencier entre condensation et l'adsorption des gaz à la surface d'un solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [22] est un processus physico-chimique de transfert de matière dans lequel une ou plusieurs composantes d'un fluide désignée(s) par adsorbat(s) se fixent sur la surface d'un solide nommé adsorbant d'une manière plus ou moins réversible par des interactions physiques et/ou chimiques. Selon qu'il s'agit d'un liquide ou d'un gaz en contact avec l'adsorbant on distingue : l'adsorption solide-liquide et l'adsorption solide-gaz[23], [24].

### II.2. Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant[25]. Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation. Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes[26].

Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van Der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être « facilement » rompues. La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores. Le phénomène d'adsorption est illustré d'une façon simplifiée dans la Figure II.1.



**Figure II.1 :** Représentation du phénomène d'adsorption sur la surface d'un pore

### II.3. Types d'adsorption

Deux types d'adsorption sont définis selon la nature des forces responsables de la formation de la couche interfaciale : l'adsorption physique (physisorption) ou l'adsorption chimique (chimisorption).

#### II.3.1. Adsorption physique « physisorption »

Dans l'adsorption physique (la physisorption), la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals (liaison de type électrostatique), avec des énergies d'interactions entre 5 et 40 kJ/mol. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). La physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines.

La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat[27].

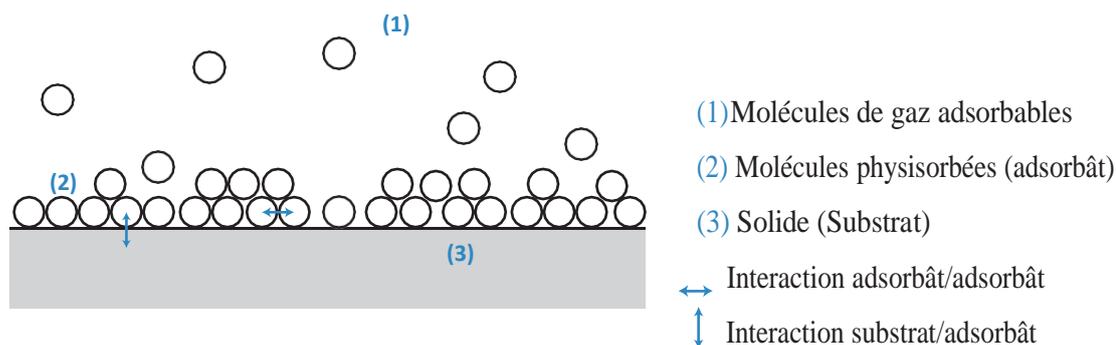


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique[28]

### II.3.2. Adsorption chimique « chimisorption »

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques de type covalente entre les molécules d'adsorbât et la surface de l'adsorbant. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule de l'adsorbât et une position particulière de l'adsorbant, appelée site actif. L'adsorption chimique se fait uniquement en monocouche car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbât et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. Ce processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. La chaleur d'adsorption est assez grande, en général, comprise entre 40 et 800kJ/mol [29]. Les adsorbants « chimiques » peuvent être régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales.

Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau II.1 : Critères distincts entre adsorption physique et chimique [30], [31].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Van Der Waals (La liaison physique est plus faible)	Chimique forte (Covalente et ionique)
Température du Processus	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la Température d'ébullition de l'adsorbât
Spécificité	Non spécifique	Spécificité élevée

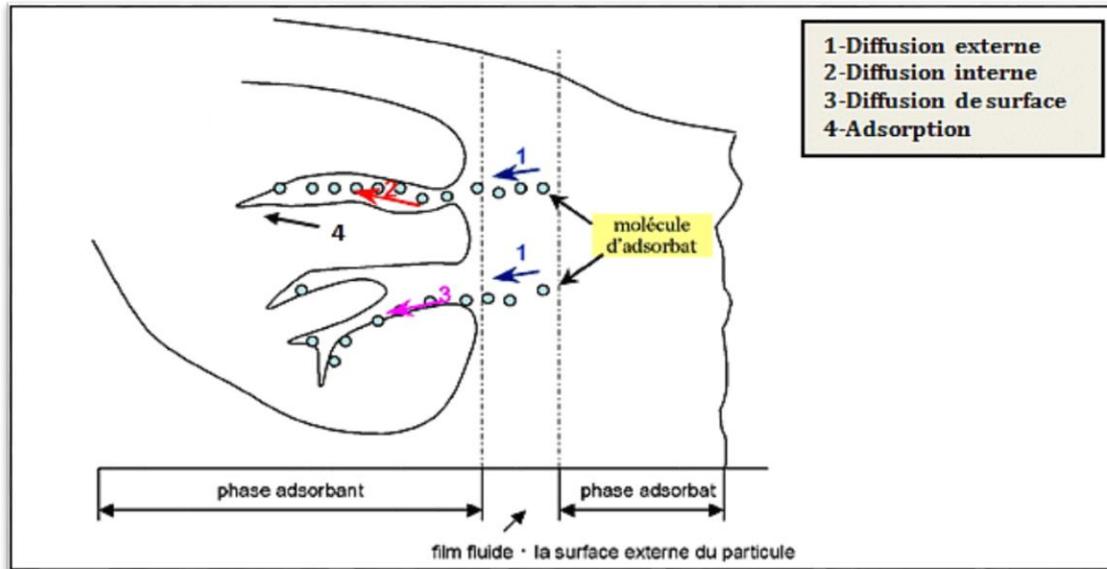
<b>Chaleur d'adsorption</b>	10 – 40 kJ mol <sup>-1</sup> ~ (chaleur de condensation)	40 à 400 kJ mol <sup>-1</sup> ~ (chaleur de réaction)
<b>Formation des couches</b>	Formation de la monocouche et multicouches	Formation de la monocouche
<b>Cinétique</b>	Très rapide	Lente à basse température et rapide à haute température
<b>Réversibilité (désorption)</b>	Facile, réversible pour les solides non poreux	Difficile, irréversible

#### II.4. Mécanisme d'adsorption

L'étude de la diffusion des molécules adsorbées à travers un adsorbant est importante car elle joue un rôle fondamental en catalyse et pour la séparation par adsorption sélective. La maîtrise des cinétiques d'adsorption est primordiale avec l'utilisation de cycles industriels d'adsorption-désorption de plus en plus rapides. Le transfert de matière du fluide adsorbable vers les pores de l'adsorbant met en jeu un processus diffusif car il n'y a généralement pas de flux convectif dans les pores du matériau. Le transport d'un fluide sur un lit d'adsorbant se déroule en quatre étapes selon la taille des pores [32].

- ✚ **Première étape** (diffusion externe) : transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✚ **Deuxième étape** (diffusion interne) : transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.
- ✚ **Troisième étape** : transfert de matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
- ✚ **Quatrième étape** : l'adsorption, celle-ci correspond à la fixation du soluté sur le site actif une fois adsorbé, le soluté est considéré comme immobile (étape très rapide, particulièrement pour l'adsorption physique).

L'importance relative de ces étapes dépend de la structure de l'adsorbant (diamètre des particules, diamètre et longueur des pores), des propriétés de la solution (diffusivité des solutés) et de l'hydrodynamique au voisinage de l'adsorbant [33]



**Figure II.3:** Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant[34]

## II.5. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un soluté en fonction du temps de contact est souvent décrite comme comportant deux phases. La première phase d'adsorption, rapide, correspond à l'adsorption au sens strict ; les phénomènes de diffusion étant alors négligeables. La deuxième phase, interprétée comme lente, où les processus de diffusion sont limitants [35]. Différents modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

### II.5.1. Modèle cinétique de premier ordre

Lagergren (1898), propose un modèle de premier ordre basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes[36], [37]. Ce modèle est donné par l'équation (II.1)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.1})$$

Où :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

$q_t$  : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'instant t en (mg/g).

$k_1$  : Constante de vitesse de réaction de première ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

La formule linéaire de l'équation (II.1) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{II. 2})$$

### II.5.2. Modèle cinétique du deuxième ordre

L'équation de ce modèle est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et MC Kay [38] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II. 3})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II. 4})$$

Où :

$k_2$  : Constante de vitesse apparente du second degré ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$ ),

Le tracé de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps t permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation  $q_e$ .

### II.6. Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours suivi par un processus thermique, soit exothermique ( $\Delta H^\circ$  négatif) ou endothermique ( $\Delta H^\circ$  positif)[39]. La chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption[40] qui est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [41]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{II. 5})$$

$$\ln (K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II. 6})$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{II. 7})$$

Où :

$K_d$  : Constante d'équilibre thermodynamique,

$\Delta G^\circ$  : Enthalpie libre (Joule/mol),

$\Delta H^\circ$  : Enthalpie (Joule/mol),

$\Delta S^\circ$  : Entropie (Joule/mol. K) ,

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant,

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg/g),

$R$  : Constante des gaz parfait (8,314 Joule/mol. K),

Pour une réaction spontanée, la valeur de  $\Delta G^\circ$  est négative (l'entropie libre décroît au cours de la réaction). Ce paramètre thermodynamique est souvent utilisé pour confirmer l'affinité entre adsorbant et adsorbant.

La droite obtenue en portant  $\ln(k_d)$  en fonction de  $1/T$  permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard du processus qui nous renseigne sur le caractère exothermique ou endothermique du processus d'adsorption.

Il est à noter que pour des valeurs de  $\Delta H^\circ$  comprises entre 80 et 400 kJ/mol, le processus est considéré de nature chimique. Alors que pour des valeurs comprises entre 0 et 20 kJ/mol, le processus est considéré comme physique.

## II.7. Facteurs influençant d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont voici les principaux.

### II.7.1. La nature de l'adsorbant

L'adsorption dépend de la surface accessible du matériau et la distribution de la taille des pores[42]. Globalement pour une adsorption efficace, l'adsorbant doit comporter un important volume poreux avec une taille de pores légèrement plus grande que celle de l'adsorbat[43].

### II.7.2. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution

#### ✚ La température

L'adsorption dépend de la nature des substances (adsorbants et adsorbats), elle peut dégager ou absorber de la chaleur, la physisorption est souvent exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à basse température. Alors que La chimisorption demande des températures plus élevées (phénomène endothermique) [44].

#### ✚ Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption, ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements, donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH. Chaque adsorbat à un pH spécifique[45].

#### ✚ Effet du temps de contact sur l'adsorption

Le temps de contact est un paramètre majeur sur le rendement d'adsorption et l'équilibre d'adsorption (adsorbat-adsorbant). Ce facteur nous renseigne sur la vitesse d'adsorption et le temps de saturation (adsorption maximale), c'est à dire l'occupation de tous les sites actifs au sein de l'adsorbant par les molécules de l'adsorbat.

#### ✚ Concentration initiale de la solution de l'adsorbat

La concentration initiale de la solution peut fournir une force motrice importante pour surmonter la résistance de transfert de masse entre les phases aqueuse et solide [46].

## II.8. Isothermes d'adsorption

L'isotherme est une courbe qui représente la quantité adsorbée d'adsorbât par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l), à une température constante. La forme d'isotherme d'adsorption permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbât. Chaque point d'une isotherme est obtenu expérimentalement avec la formule suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{II.8})$$

Où :

$q_e$ : Quantité adsorbée exprimé en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

V: Volume de la solution en litre (L).

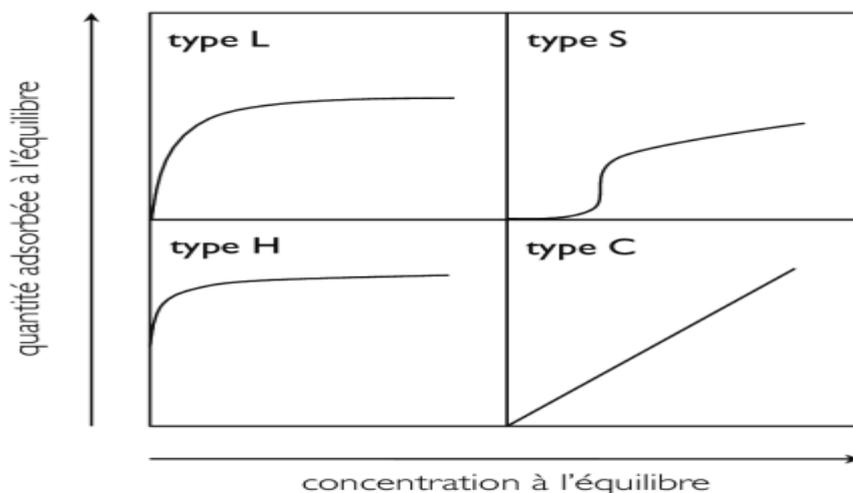
m: Masse de l'adsorbant (g).

$C_0$ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

$C_e$ : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

### II.8.1. Classification d'isotherme d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât adsorbant étudié. Selon la classification de Giles et al[47], on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (haute affinité) et C (Partition constante), la figure II.4 illustre la forme de chaque type d'isothermes :

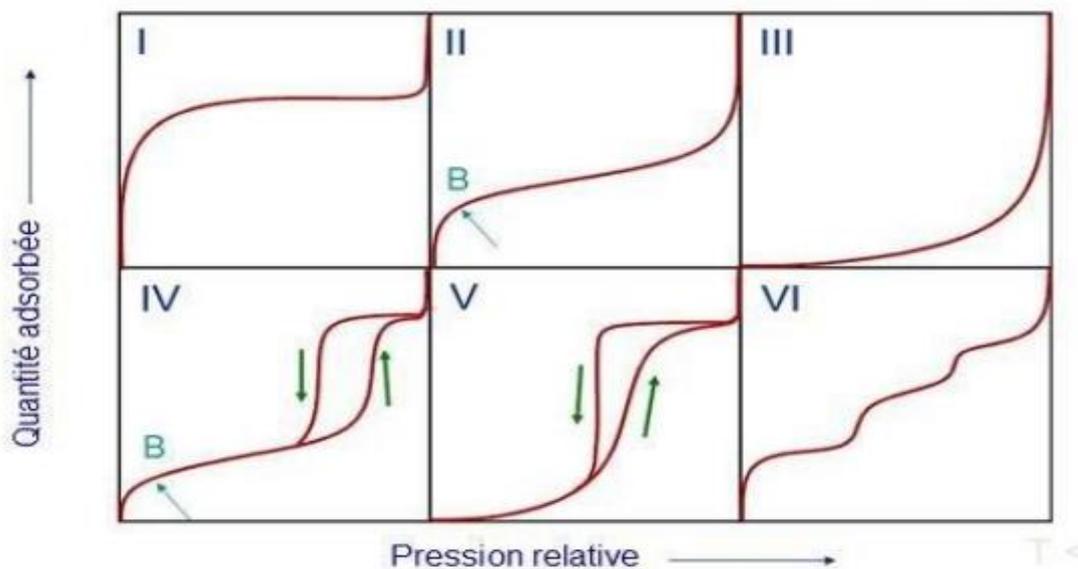


**Figure II.4** : Les quatre principaux types d'isothermes d'adsorption

- ✚ Les isothermes de type L : (dites de Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- ✚ Les courbes de types S : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- ✚ Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.
- ✚ Les courbes de type H : (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant.

### II.8.2. Classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure. Figure II.5.



**Figure II.5** : Différentes formes des isothermes d'adsorption

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

- ✚ Les isothermes de type I, sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est

totallement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

- ✚ Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- ✚ Les isothermes de type III, reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).
- ✚ Les isothermes de type IV, peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.
- ✚ Les isothermes de type V, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- ✚ Les isothermes de type VI, présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

### II.9. Modélisation des isothermes d'adsorption

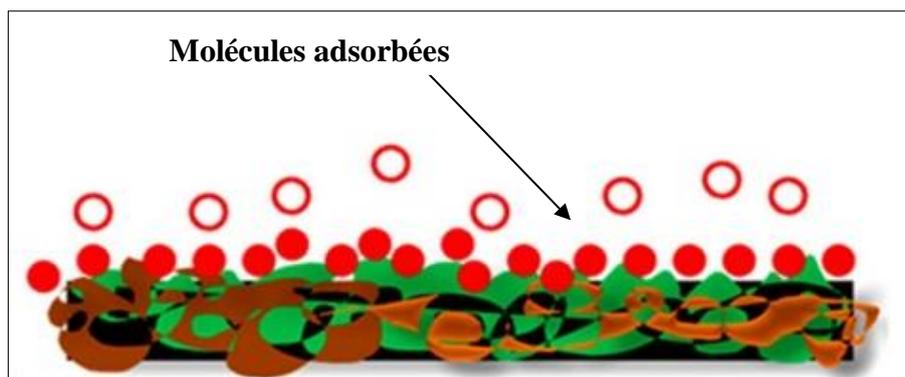
Une isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité ( $q_e$ ) de composés adsorbés à l'équilibre et à température constante sur les adsorbants en fonction de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ). L'établissement d'une isotherme d'adsorption s'accompagne très souvent d'une modélisation comme c'est le cas avec les données cinétiques. Un très grand nombre de modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat depuis les modèles les plus simples élaborés par Langmuir et Freundlich jusqu'à des modèles plus complexes tel que Temkin,.. Les principaux modèles utilisés pour l'adsorption des molécules organiques sont :

### II.9.1. Isotherme de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène (Figure II.6).

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes[48], [49]:

- ✚ Les molécules adsorbées n'agissent pas les unes sur l'autre (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées) ;
- ✚ L'adsorption est limitée à la monocouche ;
- ✚ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- ✚ Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- ✚ La réaction d'adsorption est réversible.



**Figure II.6 :** Modèle d'adsorption de Langmuir en monocouche[48]

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{II.9})$$

Où :

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

$q_m$ : Quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

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

$K_L$  : Coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II.10})$$

Une autre caractéristique importante de l'isotherme de Langmuir c'est  $R_L$  un paramètre d'équilibre qui est une constante sans dimension donnée par l'équation (II.11) [50]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II.11})$$

Où :

$C_0$  : La concentration initiale maximale d'adsorbat (mg/L),

La valeur de  $R_L$  est interprétée comme suit[51]:

- ✚  $R_L = 0$  l'adsorption est irréversible
- ✚  $0 < R_L < 1$  Isotherme favorable
- ✚  $R_L = 1$  Isotherme linéaire.
- ✚  $R_L > 1$  Isotherme défavorable

### II.9.2. Modèle de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène, dont les sites d'adsorption sont énergétiquement différents, on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich (1926) qui repose sur les hypothèses suivantes :

- ✚ Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules,
- ✚ Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique (II.12)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{II.12})$$

L'équation linéaire est :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (\text{II.13})$$

Où :

$K_f$  : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption

$1/n$  : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption

$C_e$  : La concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

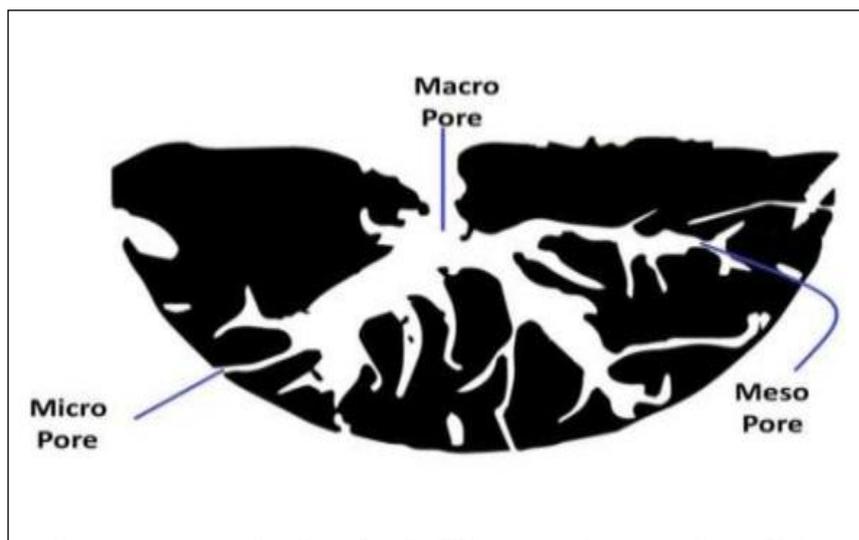
La valeur du paramètre  $1/n$  est représentative à la fois de l'intensité d'adsorption et de l'hétérogénéité de la surface, on admet également que [52], [53]:

- ✚  $1/n = 1$ , la répartition entre les deux phases est indépendante de la concentration (adsorption linéaire),
- ✚  $1/n < 1$  (le plus courant), l'isotherme correspond à un type L (isotherme de Langmuir),  $1/n > 1$ , cela révèle de fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

## II.10. Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100\text{m}^2/\text{g}$ . Les principaux adsorbants sont ; les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères ...etc. [54]. Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille [25]. Il existe trois catégories de pores :

- ✚ Les micropores dont le diamètre sont inférieurs à 2 nm,
- ✚ Les mésopores dont le diamètre sont compris entre 2 et 50 nm,
- ✚ Les macropores dont le diamètre sont supérieurs à 50 nm.



**Figure II.7:** Différents types de pores dans le charbon actif

**II.10.1. Zéolites**

Une zéolithe est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés de formule globale  $(AlO_2M, nSiO_2)$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolites, différents par leur valeur de  $n$  et leur structure cristallographique.

Deux sortes de zéolites sont connues :

- les zéolites naturelles.
- les zéolites synthétiques.

Leur surface spécifique ne dépasse pas  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui limite la capacité d'adsorption. Ainsi, les zéolites sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs. Le domaine d'application des zéolites est très étendu.

**II.10.2. Alumines activées**

La déshydratation de la gibbsite, bayerite, conduit aux alumines. Ces derniers sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides.

**II.10.3. Gels de silice**

Le gel de silice ( $SiO_2, nH_2O$ ) se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de  $600$  à  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ . Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbures[55].

**II.10.4. Adsorbants à base de polymères**

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux [25].

### II.10.5. Charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone. Il a une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, le charbon actif constitue l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement, il existe en deux formes : charbon actif granulé (CAG) dont le diamètre moyen des grains est de 2 à 8 mm et le diamètre moyen des pores est de 29 Å, et les charbons actifs en poudre (CAP) présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm [56], [57].

Les caractéristiques fondamentales des principaux adsorbants sont récapitulées dans le Tableau II.2 :

**Tableau II.2** : Caractéristiques des principaux adsorbants [25].

Absorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (nm)
<b>Charbon actif</b>	400 - 2000	1,0 - 4,0	0,4 - 0,8
<b>Gels de silice</b>	600 - 800	2,0 - 5,0	0,4 - 0,5
<b>Zéolithes</b>	500 - 800	0,3 - 0,8	0,3 - 0,4
<b>Alumines activées</b>	200 - 400	1,0 - 6,0	0,3 - 0,6
<b>Adsorbants à base de polymère</b>	100 - 700	4,0 - 20	0,4 - 0,6

### II.10.6. Bioadsorbant

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que l'écorce de pin, l'écorce d'êtré, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, les cosses de riz, la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons, et d'autres substances comme le chitosane, la cellulose.

## **CHAPITRE III**

---

# **LES BIOADSORBANTS**

## Chapitre III : Les bioadsorbants

### III.1. Introduction

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bioadsorbants (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 [58]. 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. Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes à savoir :

- ✚ Biodégradabilité.
- ✚ Polyfonctionnalité.
- ✚ Non toxique.
- ✚ Grande réactivité chimique (présence de nombreux sites chimiques).

La liste des bioadsorbants est extrêmement variée ; on peut citer les résidus agricoles comme les écaillés de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques.

### III.2. Définition de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants [23], [59]. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenu dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, par exemple, les dérivés de déchets agricoles.

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs

### III.3. Définition et origine des biosorbants

La plupart des biosorbants sont des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides dans la formule brute générale est  $C_x(H_2O)_y$ . En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des biopolymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché.

Un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant dans la nature ou s'il est un sous-produit agricole ou un déchet industriel et si les coûts nécessaires à l'amélioration de ses capacités d'adsorption sont faibles [60].

### III.4. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

#### III.4.1. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques [61]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [62].

#### III.4.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

La majorité des déchets résultant de la transformation des matières premières sont considérés comme des substances qui n'ont pas de valeur marchande. En effet, la valorisation de ces sous-produits en tant que matériau a pour objectif d'éliminer de véritables dangers pour l'homme ainsi que pour l'environnement. Actuellement, de nombreuses recherches et publications ont fait l'objet d'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme support

adsorbants, tels que l'écorce de pin pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds [63], le régime de palme pour l'élimination de colorants basiques [64].

Dans plusieurs de cas, ces différents matériaux testés s'avèrent efficace et montrent des capacités d'adsorption parfois plus proches à celles des charbons actifs commerciaux.



**Figure III.1:** Déchets agricoles.

### III.5. Propriétés des biosorbants

#### III.5.1. Propriétés physiques

##### III.5.1.1. La structure poreuse

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en  $\text{m}^2/\text{g}$  et  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivement [65].

Le tableau III.3 regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

**Tableau III.1** : Caractéristiques des principaux adsorbants Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants

Les biosorbants	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{t\ pore}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
Corces de mandarine	119,3	0,38	-
Déchet de maïs	37-43	0,31-0,65	-
Coquilles de graine	614,01	0,4722	-
Enveloppe de riz	0.83	-	0.038

### III.5.2. Propriétés chimiques

#### III.5.2.1. Composition élémentaire

La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le Tableau III.2. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants.

Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ deux fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs.

**Tableau III.2:** Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants [66]

Les biosorbants	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
<b>Fibre de jute</b>	44,10	6,73	45,70	0,10
<b>Fibre de noix coco</b>	45,94	5,79	42,84	0,30
<b>Pulpe de betterave</b>	43,00	6,00	48,00	1,00
<b>Vigne (sauvage)</b>	49,01	6,17	42,77	1,93
<b>Bagasse de canne (cuba)</b>	46,90	5,49	47,40	0,18

### III.5.2.2. Chimie de surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique [65].

**Tableau III.3:** Groupements fonctionnels de surface de quelques biosorbants  
(mmol.g<sup>-1</sup>)[67]

Biosorbants	Carboxyle	Lactone	Phénol	Carbonyle	Acidité totale
<b>Enveloppe de blé</b>	0,146	0,020	0,842	-	1,008
<b>Enveloppe de riz</b>	0,166	0,076	1,212	-	1,454
<b>Pulpe de betterave</b>	0,246	0,220	0,109	-	0,575

### III.5.2.3. La fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine, insoluble dans l'eau.

Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe ligno cellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes.

- ✚ Le tanin se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante. Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il provoque la coloration de l'effluent à traiter.
- ✚ La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones). La lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention de polluants.
- ✚ La cellulose est un glucide qui est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes.

La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [68]. Ont d'ailleurs noté la faible efficacité du coton, constitué à 90% de cellulose pour l'adsorption de polluants métalliques.

- ✚ L'hémicellulose est un polysaccharide plus complexe que la cellulose, peut aussi se retrouver dans le tissu de certains végétaux.

### III.5.2.4. Le point de charge nulle (pHpzc)

La charge de surface d'un adsorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être

Positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle  $pH_{pzc}$  (point de charge protonique nette nulle). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le  $pH_{pzc}$  caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au  $pH_{pzc}$ , la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au  $pH_{pzc}$ , elle est négative (alcalinité).

### **III.6. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants**

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre l'adsorbant et les polluants.

#### **III.6.1. La capacité d'adsorption**

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec. L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbât, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption.

#### **III.6.2. La cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

### III.7. Quelques exemples de bioadsorption

#### III.7.1. La caroube

La caroube est un fruit de caroubier qui pousse naturellement dans toute la région méditerranéenne (figure III.2). Elle est constituée de 40 % de sucres (glucose et saccharose), 35 % d'amidon, 7 % de protéines, et, dans des proportions plus faibles, des graisses, des tannins et des sels minéraux. La caroube est riche en calcium, phosphore, magnésium, silice, fer et pectine [69].



**Figure III.2 : Gousses de la caroube**

De multiples utilisations ont été trouvées pour la caroube, par exemple comme substitut du chocolat tardif utilisé dans une grande variété de produits de confiserie et de boissons ainsi que comme édulcorant général. La caroube est également utilisée pour fabriquer de la mélasse, de l'alcool et un substitut du café. Les industries tirent du caroubier deux produits très différents utilisés abondamment par l'industrie alimentaire : la farine de caroube et la gomme de caroube (additif alimentaire E-410). Pendant le processus d'extraction de la gomme de caroube, quelques sous-produits comme la farine de germes ou la pulpe sont obtenus. La farine de germes (utilisée dans les aliments pour les enfants) et la pulpe (utilisée comme aliment diététique, comme remplaçant du chocolat, ou encore comme une alimentation animale) [70].

### III.7.2. Le gland

Le gland est un fruit sec avec une cupule. Il est constitué d'une graine enveloppée par un péricarpe lisse assez dur de couleur brune (Figure III.3). Il constitue une source nutritionnelle très importante pour les ruminants et la volaille.

Le gland est un aliment énergétique vu sa richesse en amidon 71.37% en matière sèche (MS). Il est très riche en lipides 7-14.4%. Il est pauvre en vitamine B1, B2, sa teneur en tanin varie de 0.70 à 8.90% (MS). Les tanins existent en quantité importante à côté des glucides, notamment dans les fruits verts au cours de la maturation, ils disparaissent en même temps que les sucres s'accumulent [71].



**Figure III.3 : Glands de chêne**

Les déchets de gland sont des adsorbants efficaces car il contient du tanin hydrolysable. Ce dernier contient les groupes polyphénols ont une forte affinité pour les ions de métaux lourds tels que le plomb, le cuivre, le cadmium, le cobalt, le zinc, etc [72].

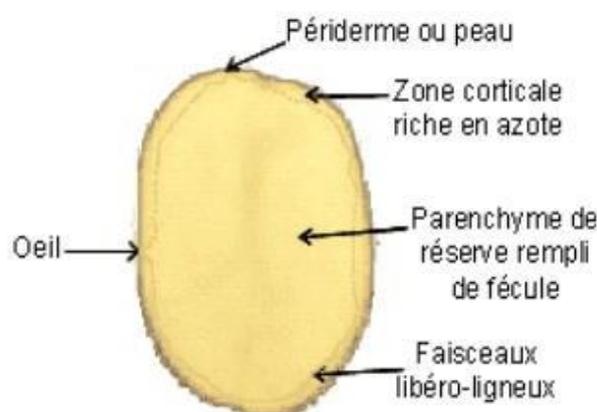
Les déchets de gland sont utilisés comme matière première pour la préparation de charbon actif par activation physique avec  $H_2O - CO_2$  et un processus de prétraitement en deux étapes. Le  $ZnCl_2$  et le  $HCl$  ont été sélectionnés comme agents chimiques pour le prétraitement dans la procédure d'imprégnation. Il est généralement reconnu que le  $CO_2$  développe principalement une microporosité et que  $H_2O$  produit une distribution de taille de pore plus large, avec un développement plus important de micropores et mésopores [73].

### II.7.3. Les épiluchures de pomme de terre

L'Algérie peut être considérée comme un producteur de la pomme de terre, générant de grandes quantités d'épiluchures. Ceci a encouragé le test de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination de colorants dans la présente étude. Les épiluchures de pomme de terre se composent principalement d'amidon, de cellulose et d'eau [74].

#### a- Structure interne et externe du tubercule (pomme de terre)

Une coupe longitudinale d'un tubercule mature (Figure III.4) permet de distinguer de l'extérieur vers l'intérieur : le périoderme, le cortex ou parenchyme cortical et l'anneau vasculaire.

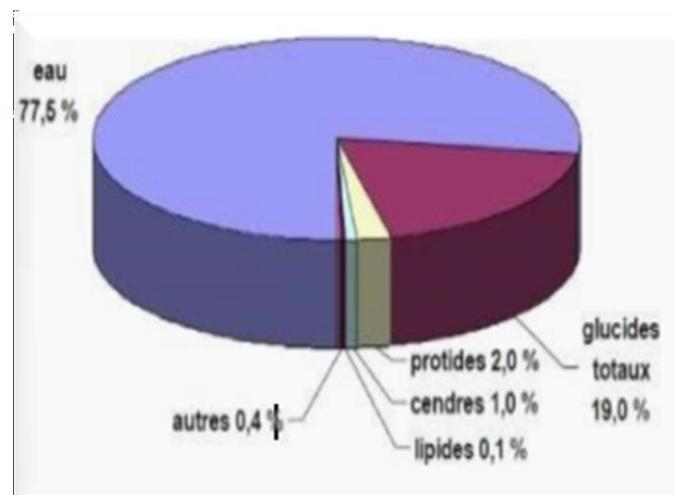


**Figure III.4:** Structure interne du tubercule de pomme de terre mature en coupe longitudinale.

#### C- Composition biochimique du tubercule

Le tubercule de pomme de terre est un organe de stockage contenant à maturité une moyenne de 77,5% d'eau. La matière sèche, exprimée en pourcentage de la matière fraîche, se répartit globalement en 19% de glucides totaux (principalement amidon, saccharose, glucose, fructose, cellulose brute et substances pectiques), 2,0% de protides (protéines, acides aminés libres et bases azotées), 1,0% de cendres (majoritairement du potassium) et 0,1% de lipides. Des acides organiques (acides citrique et ascorbique entre autres), des substances phénoliques (acides chlorogénique et caféique, pigments, etc.) complètent cette composition, mais ne sont présents qu'en faible quantité dans le tubercule [75].

- ✓ Les glucides : C'est la partie la plus importante de la matière sèche où les trois quarts sont constitués d'amidon (féculé).
- ✓ Les protides : Ils sont constitués essentiellement de protéines, d'acides libres et de base azotée.
- ✓ Les lipides : Lipides sont classés en trois catégories (35% phospholipides, 40% glycolipides. et 25% lipide neutres).



**Figure III.5:** Composition biochimique du tubercule.

### III.8. Synthèse des travaux antérieurs sur l'adsorption des effluents textiles par des matériaux naturels

Dans cette partie nous présentons la synthèse des principales études réalisées sur l'élimination des colorants par adsorption sur des adsorbants non conventionnels.

- ✚ Dans le travail de **NASUHA et al.**, (2010) [76], les rejets de thé ont été étudiés dans des conditions opératoires bien définies : concentration initiale de BM (50-500 mg/L), pH de solution (3 - 12) et la température (30 -5 0°C). Les résultats ont montré une meilleure adsorption (37 mg/g) à pH acide (3 - 4).
- ✚ **Dutta et al.**, (2011) [77], de leur côté se sont intéressés à l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) sur la pelure de citron activée par l'acide phosphorique. Ils ont étudié l'élimination du bleu de méthylène en faisant varier la taille des particules de la

pelure de citron dans la gamme de 135–275  $\mu\text{m}$  en fonction du temps et les autres paramètres comme la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH et la température restent constants. Ils ont trouvé que le pourcentage d'élimination du colorant est pratiquement identique et varie légèrement de 87,98% à 90,53% pour toutes les tailles des particules. Ces résultats obtenus sont attribués à la résistance au transfert de masse dans l'adsorbant (négligeable) dans la gamme de tailles de particules étudiées

- ✚ Les pelures d'orange ont également été modifiées par la méthode de calcination pour éliminer le bleu de méthylène de l'eau par **Khalfaoui et al.**, (2014) [78]. La calcination a été effectuée à 300, 400 et 550 °C pendant une durée de 30 min à 2 h. Les calcinations ont conduit à la préparation d'un biosorbant ayant une plus grande surface spécifique (écorce d'orange brute : 0,45  $\text{m}^2 / \text{g}$ , calciné à 550°C pendant 30 min : 4,97  $\text{m}^2/\text{g}$ ) ainsi le passage de la surface.
- ✚ **BOUMCHITA et al.**, (2016) [51], ont travaillé avec les épluchures de pomme de terre. Il a été constaté que le processus d'adsorption pourrait être décrit par l'isotherme de Langmuir ( $R^2=0,995$ ) et la quantité maximale d'adsorption est 32,70 mg/g.

# CHAPITRE IV

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

## Chapitre IV : Matériels et méthodes

## IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre consiste en la préparation des matériaux adsorbants issus des épiluchures de pomme de terre afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents rejetés dans l'industrie textile. Plusieurs études se basent sur l'élimination de différents polluants par le charbon actif, l'argile ou les zéolites. Le meilleur adsorbant parmi ceux cités est le charbon actif, mais ce dernier est couteux par rapport aux autres qui donnent un résultat moins important [79]. Notre étude, s'est intéressée à la préparation d'un adsorbant aussi efficace que le charbon actif commercial mais peu couteux puisqu'il est issu d'un déchet agroalimentaire. Ce qui nous a conduits à valoriser le déchet agroalimentaire: épiluchures de pomme de terre

## IV.2. Produits utilisés

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont présentés dans le Tableau IV.1. Ces produits sont de qualité analytique et ils ont été utilisés sans purification préalable.

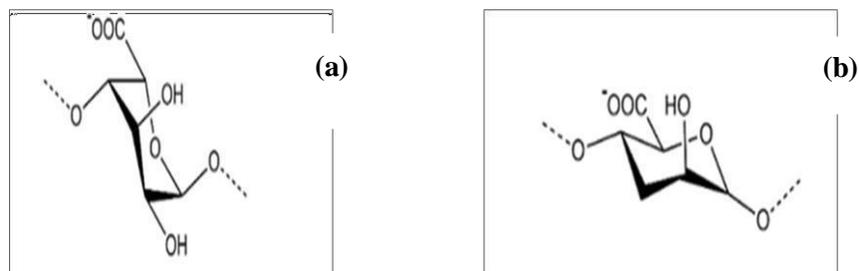
Tableau IV. 1 : Les propriétés des produits utilisés.

Produits	Propriétés	Fournisseur
Acide chlorhydrique (HCl)	Densité : 1,19 Pureté : 36-38% Masse molaire : 36,5g/mol	BIOCHEN Chemopharma
La soude (Na OH)	Pureté : 98% Masse molaire : 40g/mol	Sigma-ALDRICH
Chlorure de sodium (NaCl)	Masse molaire : 58,44g/mol	SPECILAB
Chlorure de Calcium dihydraté (CaCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O)	Masse molaire : 147,85g/mol	BIOCHEN Chemopharma

### IV.3.1. Les alginates de sodium

L'alginate de sodium est un biopolymère anionique, non toxique et biodégradable. Il existe dans les algues brunes comme polysaccharide le plus abondant, constituant plus de 40% de leur poids sec. Il est situé dans la matrice intercellulaire comme gel contenant le sodium, le calcium, le magnésium, le strontium, et les ions baryum [80]. Les molécules d'alginate fournissent à la plante, à la fois flexibilité et force : conditions nécessaires à sa croissance sous-marine. Il est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant, gélifiant [81].

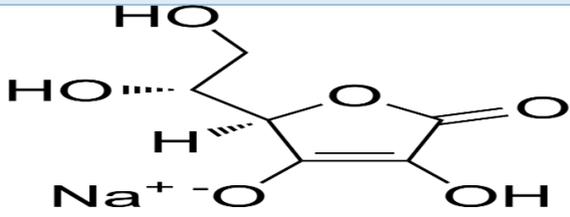
Les alginates sont des copolymères linéaires constitués d'un enchainement de résidus d'acides  $\beta$ -D-mannuronique (M) et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique (A) liés entre eux par des liaisons glycosidiques.



**Figure IV.1:** Structures des monomères Mannuronate (M) (a) et guluronate (G) (b).

L'alginate de sodium utilisé est un produit commercial, fourni par LOBA Chemie Pvt. Ltd (Inde). Le tableau IV.2 présente quelques caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé.

Tableau IV.2: Caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé [82]

Propriétés	
Formule	$C_6H_7NaO_6$
Masse molaire	198,105 g/mol
Apparence	Poudre jaune crémeuse
Viscosité (1% m/m à 25°C)	$5,5 \pm 2,0$ cps
Chlorure	Max 1%
Point de fusion	$>300^\circ C$
Solubilité dans l'eau	Soluble
Structure chimique	

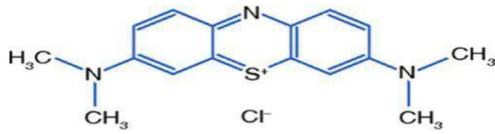
### IV.3.2. Bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène est un colorant cationique [83], dont la formule chimique est bis-(diméthylamino) -3,7 phenazathionium chlorure, il est sous forme d'une poudre vert foncé, il est très soluble dans l'eau. Il se caractérise par sa persistance, sa toxicité et son pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel. Sa présence dans les systèmes aquatiques, même à faible concentration, réduit la pénétration de la lumière et a donc un effet néfaste sur la photosynthèse. On peut utiliser le bleu de méthylène dans différents domaines tels que :

- ✓ Un indicateur coloré rédox : sa forme oxydée est bleue et sa forme réduite est incolore
- ✓ Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [84].

Les propriétés physico-chimiques du BM sont regroupées dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 :** Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [85]

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	319,85 g/mol
Solubilité dans l'eau	50g/l à 20°C
Point de fusion	190°C
Longueur d'onde maximale (nm)	664
La forme	Cristaux ou poudre cristalline de couleur vert foncé.
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une forme oxydée bleue</li> <li>• Une forme réduite incolore</li> </ul>
Structure	

#### IV.3.2.1. La toxicité du bleu de méthylène

De nombreuses recherches montrent que le bleu de méthylène ne présente aucun danger pour l'homme [86], tant qu'on ne dépasse pas une dose de 7mg/Kg. On peut citer quelques effets secondaires du bleu de méthylène sur les organismes vivants [87] :

- ✓ Irritation de la peau [88].
- ✓ Par l'inhalation : respiration rapide, et augmentation de la fréquence cardiaque [9].
- ✓ Par l'ingestion: irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausées.....

#### IV.3.2.2. Préparation des solutions

##### a- Préparation de la solution mère de BM (1000ppm)

La solution mère du BM a été préparée par dissolution de la poudre du BM dans l'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à solubilisation totale de la poudre. Une solution d'une

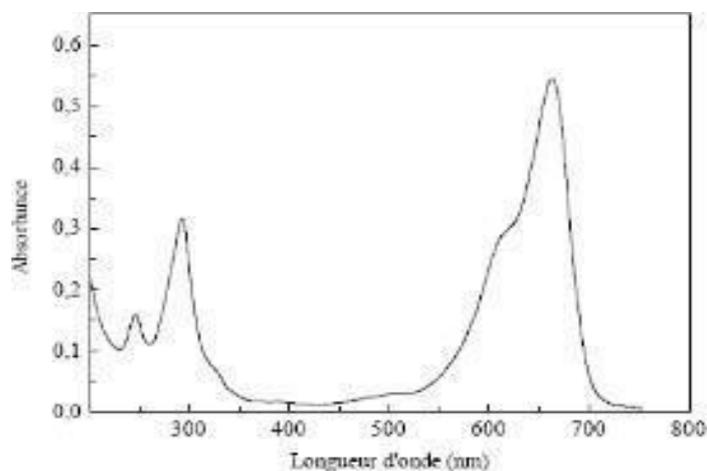
concentration initiale de 1g/L est obtenue. Les solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère.



**Figure IV.2 :** préparation de la solution mère de Bleu Méthylène.

#### **b-Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{\max}$ )**

Le spectre d'absorbance du B.M a été obtenu par balayage entre 400 et 800 nm sur un Spectrophotomètre UV-Visible. La longueur d'onde correspondante au maximum d'absorbance est à  $\lambda_{\max}=664$  nm (Figure IV.3).



**Figure IV.3:** Spectre du Bleu de Méthylène

**c- Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage**

Les gammes d'étalonnage (0,5-5ppm) sont préparées à partir de solution mère (1000ppm). Nous avons calculé les volumes à prélever de la solution mère suivant la loi de la dilution :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{IV. 1})$$

$C_1$  : La concentration de la solution mère (ppm).

$V_1$  : Le volume prélevé de la solution mère (ml).

$C_2$  : La concentration de la solution étalon (ppm).

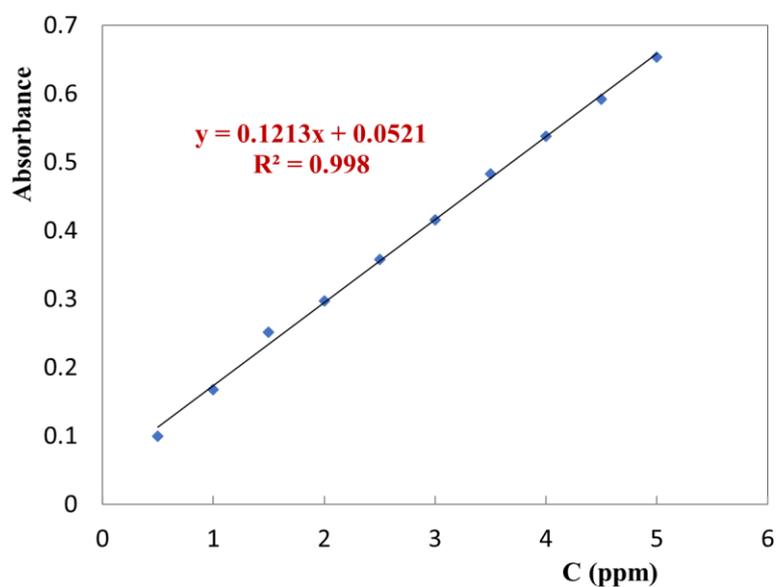
$V_2$  : Le volume de la solution étalon (ml).



**Figure IV.4:** Les Solutions obtenu pour la courbe d'étalonnage.

**d- Courbe d'étalonnage**

La courbe d'étalonnage sert à déterminer les concentrations résiduelles en colorant, pour cela on a préparé par dilution plusieurs solutions filles à partir de la solution mère pour couvrir un domaine de concentration variant de 0,5 mg/l jusqu'à 5 mg/l. puis on a mesuré les absorbances correspondantes en utilisant un spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde du maximum d'absorption de BM ( $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$ ).



**Figure IV.5:** La courbe d'étalonnage de BM

#### IV.4. Préparation des supports

Le matériau issu de l'agriculture (épluchures des pommes de terre : EPT) que nous avons testé, a été acheté au marché de Tichy ville au début du mois d'Avril 2022. La préparation de l'adsorbant comporte 4 étapes physiques qui sont : le lavage ; Séchage ; le broyage après le tamisage.



**Figure IV.6 :** Les épluchures de pomme de terre à l'état brut.

#### IV.4.1. Le lavage

Les épluchures de pomme de terre ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau du robinet pour l'élimination de la poussière et de l'amidon, puis un autre lavage avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention des eaux de rinçage claires.



**Figure IV.7:** Lavage des épluchures de pomme de terre

#### IV.4.2. Le séchage

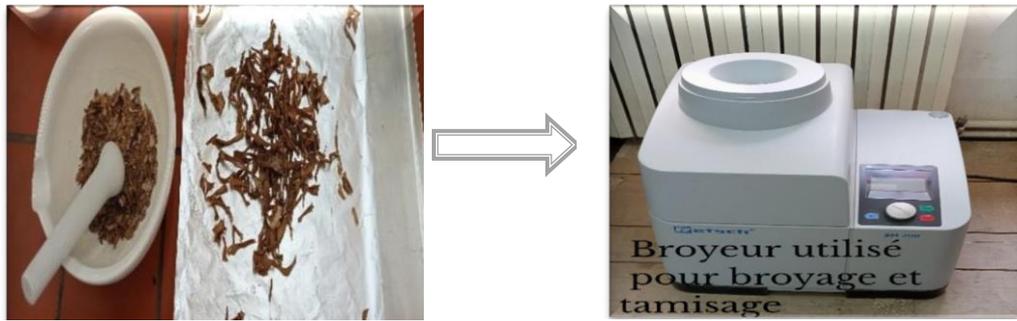
Le séchage de matériau brut a été réalisé dans une étuve à 50°C pendant 3 -4 jours [89] en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques de l'adsorbant et faciliter le broyage.



**Figure IV.8 :** Séchage dans l'étuve

#### IV.4.3. Le broyage

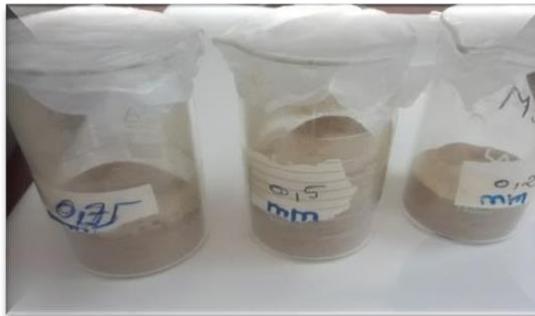
Après refroidissement, les épluchures sont broyées afin d'obtenir un matériau homogène pour les besoins des essais d'adsorption, donnant des grains de petite taille.



**Figure IV.9:** Broyeur utilisé pour le broyage et le tamisage

#### IV.4.4. Le tamisage

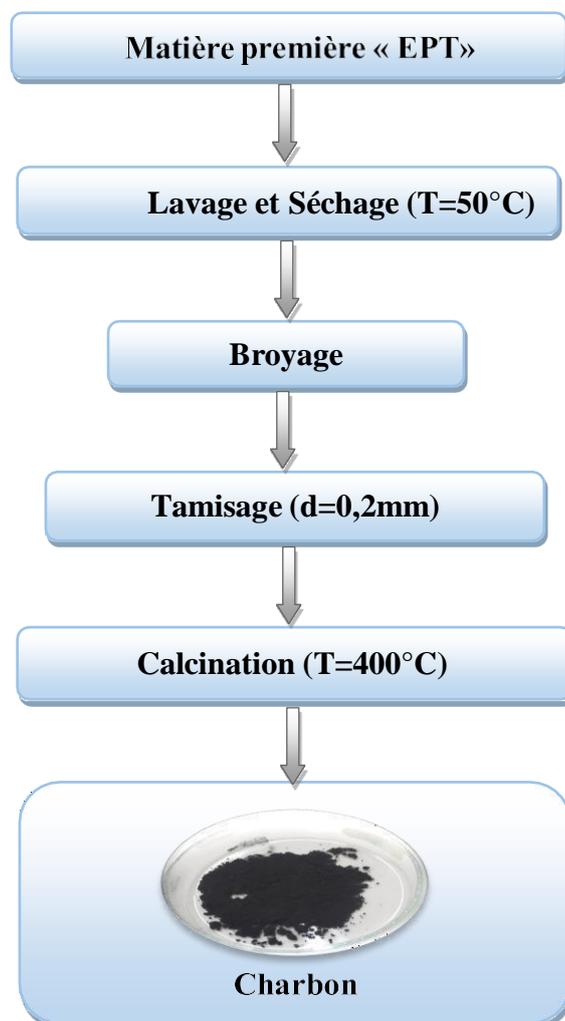
La taille des particules d'adsorbant sélectionnée pour les essais d'adsorption est entre (0,2 et 0,75mm). L'étape finale consiste à conserver l'adsorbant préparé dans des flacons jusqu'à son utilisation.



**Figure IV.10 :** Épluchures de pomme de terre en poudre obtenues après le tamisage

#### IV.4.5. La fabrication de charbon à partir d'EPT

La fabrication de charbon comporte plusieurs étapes (figure IV.11). La matière première une fois lavée et séchée, elle est envoyée vers l'étape de broyage, fraction en poudre et fraction en granulés, ensuite elle subit un traitement de carbonisation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. La préparation des supports subit les opérations résumées dans l'organigramme ci – dessous :



**Figure IV. 11** : Les étapes de fabrication du charbon.

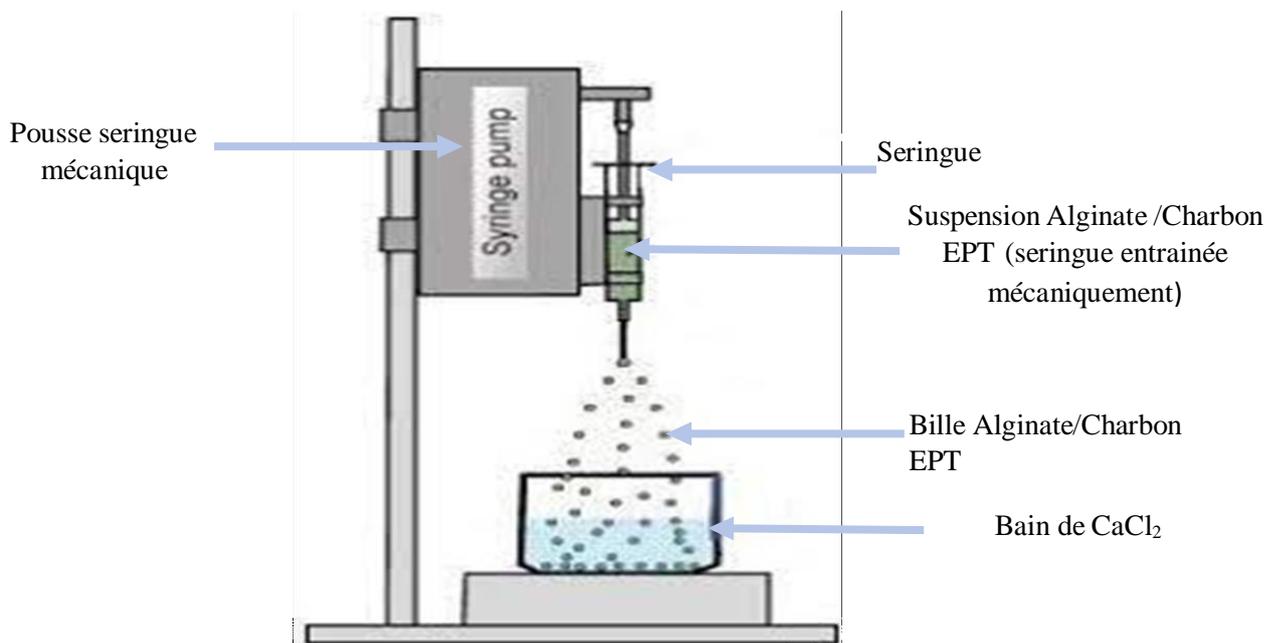
#### IV.4.5.1. La carbonisation

Après le tamisage, la fraction des particules d'EPT de 0,2 mm de diamètre a été placée dans des récipients (creusets en porcelaines).

Pour réaliser nos charbons, les récipients (creusets en porcelaines) sont placés dans un four de calcination qui peut atteindre jusqu'à 3000°C. Les échantillons sont carbonisés à une température de 400°C avec une montée en température de 5°C/minute pendant deux heures. A la sortie du four, leur refroidissement est effectué dans un dessiccateur pendant 30 minutes.

#### IV.5. Synthèse des billes composite Alginate / charbon

Les billes mixtes alginate/charbon ont été synthétisées par la méthode de gélification ionique d'une solution d'alginate de sodium dans un bain de chlorure de calcium [82]. On verse progressivement 0,2g d'alginate de sodium (ALG) dans 10mL d'eau distillé sous agitation pendant 30 minutes afin d'obtenir un gel bien homogène. On arrête l'agitation quelques minutes afin de chasser les bulles d'air de la solution, à la fin on obtient une solution visqueuse, puis, (0,05 à 0,3g) de poudre de charbon sont alors ajoutés lentement dans la suspension maintenue sous agitation rapide pendant 1h jusqu'à ce qu'elle soit homogène. La solution ALG/poudre de charbon est introduite dans une seringue qui est associée à un appareil qui pousse la solution à sortir à travers une aiguille afin de former des gouttelettes. Ces dernières tombent dans 100 ml d'une solution de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  à 0,1mol/l. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Cette méthode conduit à la formation des billes de taille millimétrique. Le mélange (billes d'alginate avec le charbon) est laissé au repos pour un temps de maturation de 24h, durée largement suffisante pour une gélification complète.



**Figure IV.12 :** Montage expérimental pour la synthèse des billes composite Alginate/Charbon EPT par extrusion [90]

Après maturation, les billes sont filtrées et lavées avec de l'eau distillé à travers un tamis pour éliminer les ions  $Ca^{+2}$  en excès se trouvant à leur surface, les billes ont été séchées à l'air libre afin d'éviter la fermeture du volume poreux et la forme réduction de la taille des pores de la matrice d'alginate [90]. Le protocole est résumé ci-dessous dans la figure IV.14.



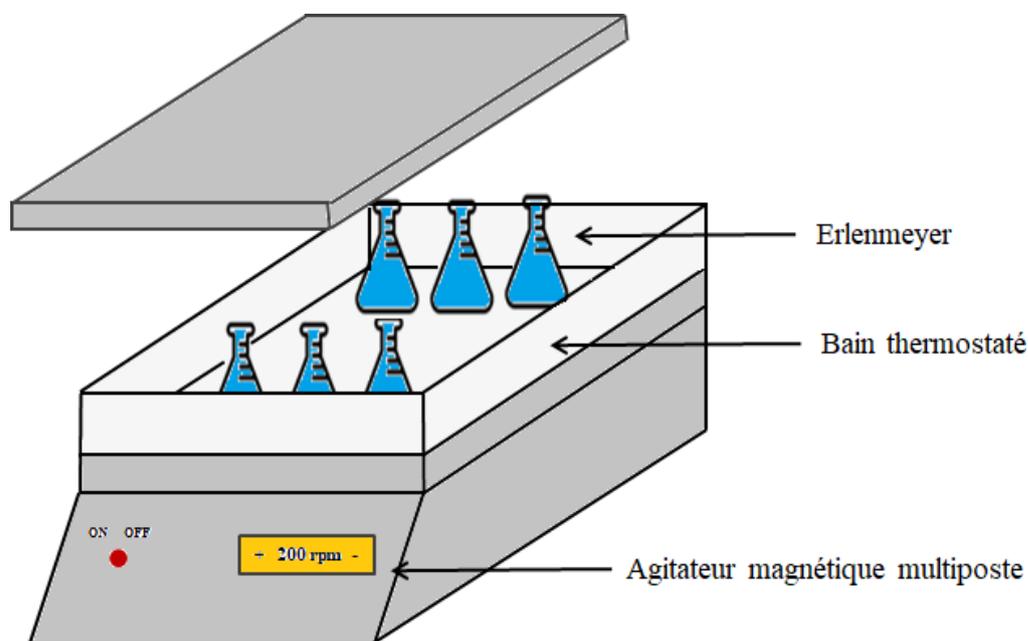
Figure IV.13 : Préparation des billes composite ALG/EPTC

#### IV.6. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

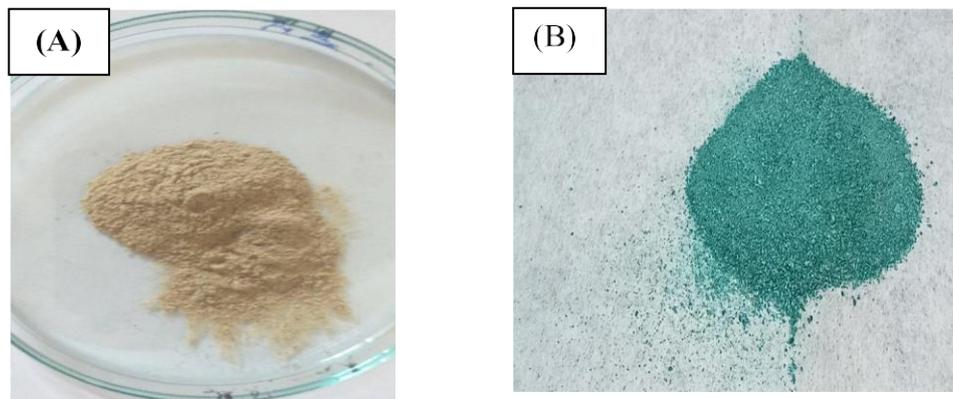
Toutes les expériences d'adsorption du bleu de méthylène et quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées en mode batch

Dans un erlenmeyer de capacité de (100ml, 250 ml) on introduit un volume de solution de 50ml avec une quantité fixée de bioadsorbant. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tours/min à une température bien déterminée selon les conditions expérimentales définies. Après un certain temps de contact, des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps appropriés. Par la suite, les échantillons ont été centrifugés à une vitesse de 40000 tr/min pendant 10 min et les solutions surnageante ont été analysées pour mesurer la teneur résiduelle en colorant. Les concentrations en colorant résiduel ont été déterminées par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible en utilisant un spectrophotomètre UV-visible

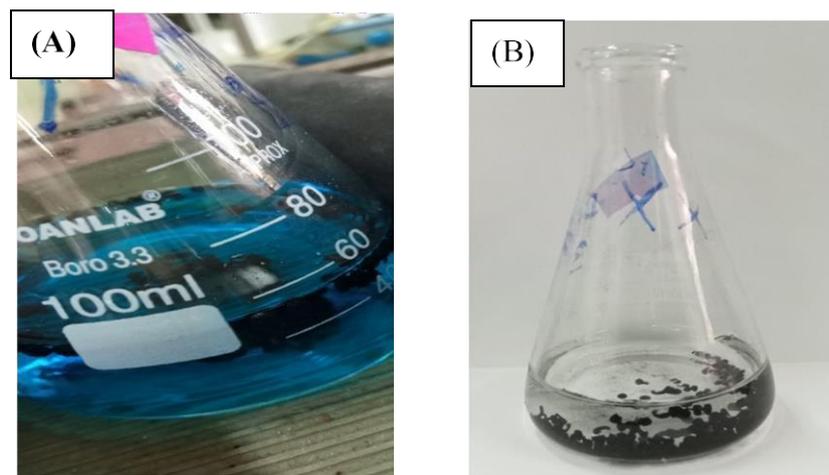
« THERMO SCIENTIFIC (EVOLUTION 220) » à 664 nm. Sont effectuées. Les échantillons prélevés sont ensuite filtrés, puis passés à l'appareil de spectroscopie UV pour mesurer leur absorbance et de là leur concentration à l'aide de la courbe d'étalonnage.



**Figure IV.14 :** Dispositif expérimental d'adsorption en mode batch



**Figure IV.15:** Poudre d'EPTB avant l'adsorption(A), après l'adsorption (B).



**Figure IV.16 :** La solution de BM avant l'adsorption(A) et après l'adsorption (B)

#### IV.7. Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t ( $q_t$ )

La quantité totale de colorant (BM) adsorbé par unité de masse d'adsorbant (EPT) à l'équilibre ( $q_e$ , mg/g) et la quantité de colorant adsorbé à l'instant t ( $q_t$ , en mg/g) ont été calculées respectivement par les équations ((IV.2) et IV.3) :

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

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

Où

$C_0$  : Concentration initiale de la solution du colorant (mg/L).

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

$C_e$  : Concentration initiale à l'équilibre (mg/L).

$q_t$  : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps (t) (mg/g).

$q_e$  : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (te).

V : Volume de la solution du colorant (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

L'évolution de l'élimination de BM par l'EPT a été suivie en calculant le pourcentage d'élimination E (%) suivant l'équation (IV.4)

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV. 4})$$

## IV.8. Techniques expérimentales

### IV.8.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

L'analyse spectrophotométrique UV-visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Cette technique utilise la loi de Beer Lambert équation (IV.5) selon laquelle l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C \quad (\text{IV. 5})$$

Avec :

A : Absorbance ;

$I_0$  : Intensité du faisceau incident (A) ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

$\varepsilon$  : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $\text{L.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ) ;

C : Concentration massique du composé dosé ( $\text{g L}^{-1}$ ) ;

l : Epaisseur de la cuve (cm).

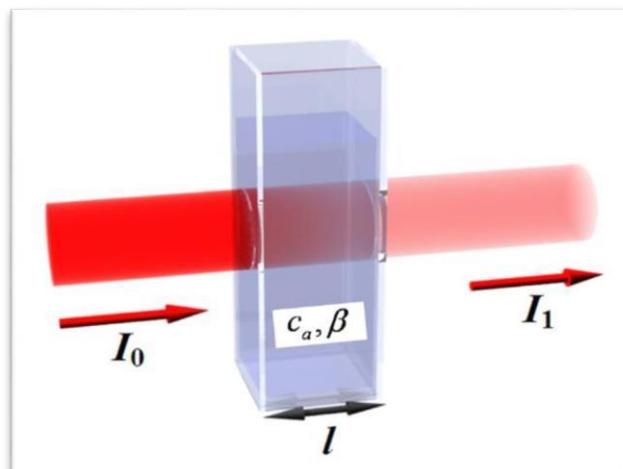


Figure IV.17 : La loi de Lambert-Beer.

Des écarts par rapport à cette loi peuvent se produire, à cause des formations de complexes, des interactions moléculaires, une insuffisance de résolution ou des problèmes instrumentaux [91].

Le principe consiste à introduire la solution à analyser (dont la longueur d'onde maximale a été déterminée auparavant avec le même principe) dans une cuve qui à son tour est introduite dans le spectrophotomètre. L'échantillon est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde comprise entre 200 et 800nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent au composé analysé une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés.

Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. L'étude de ce rayonnement permet d'obtenir l'absorbance de l'échantillon d'où la concentration

Le colorant utilisé dans cette étude a été dosé par un spectrophotomètre de marque THER MO SCIENTIFIC (EVOLUTION 220 UV-Visible Spectrophotomètre) voir la figure IV.18 à une longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda_{\text{max}}=664\text{nm}$ .



**Figure IV.18** : Spectrophotomètre UV-Visible

#### **IV.8.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF**

La spectrométrie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse fonctionnelle qui est basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons.

Le principe de l'analyse consiste à introduire une quantité d'échantillon à analyser dans l'appareil à infrarouge qui émet par la suite des radiations qui traversent l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquence et donne un graphique (spectre) du pourcentage de radiations transmises en fonction des nombres d'ondes.

Ce spectre s'étend généralement sur une longueur d'onde variant de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Il se divise en deux grandes parties : la première présente des groupements fonctionnels communs à tous les matériaux, elle s'étale entre  $4000-1500\text{ Cm}^{-1}$ , la deuxième partie qui s'étale entre  $1500-400\text{Cm}^{-1}$ , présente des groupements propres au matériau. Cette partie s'appelle l'empreinte digitale de la substance à analyser.

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque SHIMADZU IRAFFINITY-1 (Figure IV.19) piloté par un microordinateur. Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et de KBr. Tous les spectres ont été enregistrés sous air à la température ambiante.



**Figure IV.19** : Spectrophotomètre à transformée de Fourier (IRTF)  
de modèle (SHIMADZU IRAFFINITY)

# CHAPITRE V

---

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

## Chapitre V : Résultats et discussions

### V.1. Introduction

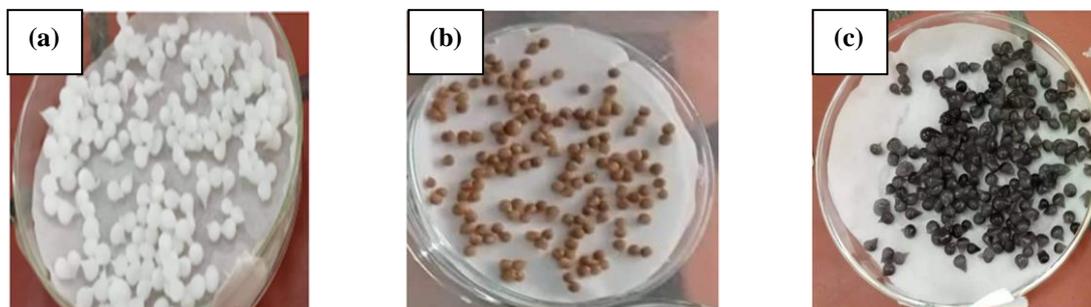
L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des épluchures de pomme de terre, à l'état brut ou après la préparation des billes Alginate de sodium / Epluchures de pomme de terre. Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé consiste à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène (colorant) comme modèle de polluant organique, sur les épluchures de pomme de terre comme matériau adsorbant naturel, à l'état brut ou après fabrication des billes avec un polymère biodégradable le cas de l'alginate de sodium. Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption du matériau utilisé ainsi que la détermination de la nature des isothermes d'adsorption.

### V.2. Caractérisation physique-chimique des biosorbants utilisés

Cette partie décrit les principaux résultats obtenus ainsi que leur discussion.

#### V.2.1. Morphologie des billes

L'observation topographique des billes composites permet d'avoir des informations sur leur homogénéité, l'état de la surface et leur forme. Les billes humides obtenues après la synthèse sont sphériques. Lors du séchage, elles restent sphériques ou prennent une forme allongée. Ceci est lié au mode de préparation des billes.



**Figure V.1** : photographies de billes Alginate (a), composite Alginate/EPT à l'état brut (b), composite Alginate/EPT à l'état carbonisé (c).

### V. 2. 2. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique très utile pour déterminer les groupements fonctionnels qui sont capables d'adsorber les colorants (Figure V.2). On remarque un pic très large vers  $3421\text{cm}^{-1}$  dû aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H associés à la cellulose, la lignine et à l'eau adsorbée. Un petit pic observé à  $2924\text{cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations C-H des chaînes alkyles. Un autre pic fin vers  $1654\text{cm}^{-1}$  caractéristique des fonctions carbonyles C=O. Une bande d'élongation C-O à  $1246\text{cm}^{-1}$  confirme aussi la structure de la lignine de l'adsorbant. Enfin, on observe un pic à  $1020\text{cm}^{-1}$  dû aux élongations C-O-C des fonctions cellulosiques présentes dans l'adsorbant. Les bandes  $991$ ,  $992$ ,  $856$  et  $759\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation de C-H aromatique [51].

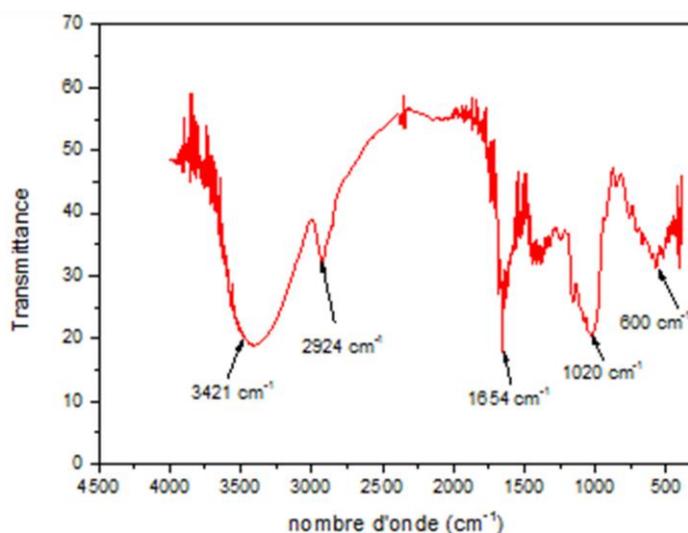
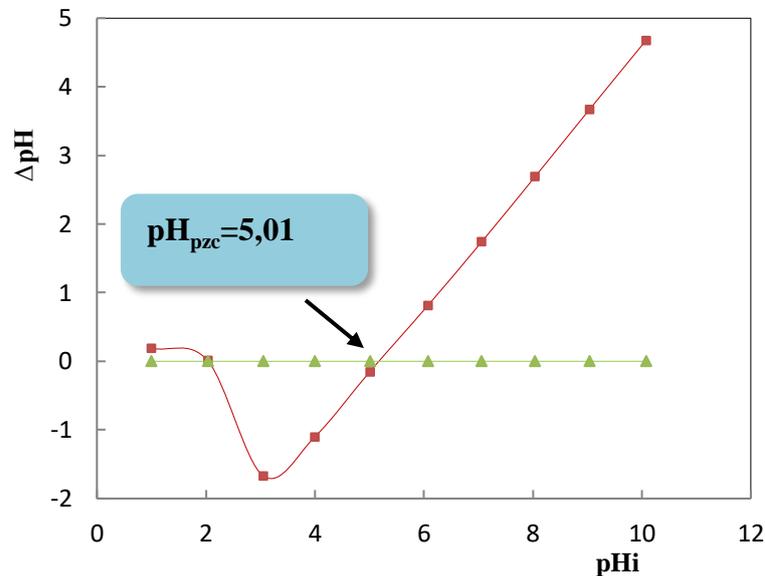


Figure V.2 : Spectre infrarouge des EPTs

### V.2.3. pH de Point de Zero Charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Le caractère acide ou basique d'une surface est exprimé par son point isoélectrique. Si le pH de la solution

est basique, la surface est acide et vice versa. Si le  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  alors la charge nette est positive et si le  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  alors la charge nette est négative.



**Figure V.3:** Détermination de pH au point zéro charge.

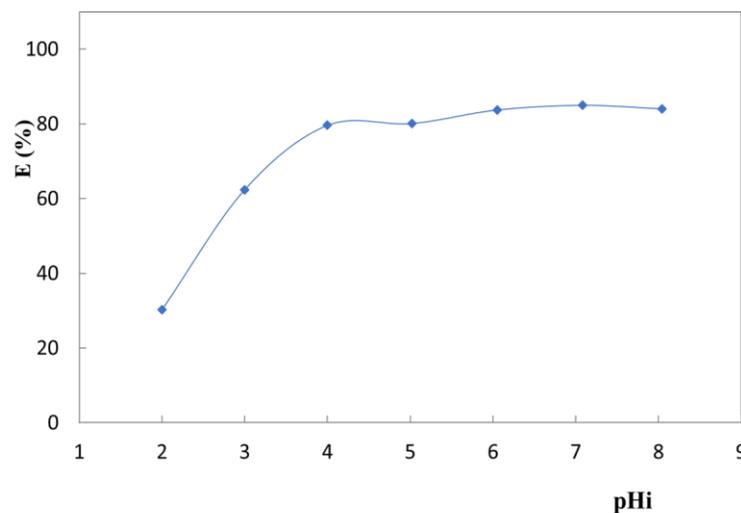
La figure V.3 montre que, le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  des EPTs est égal à 5,01. De ce fait la charge globale de la surface sera positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur ( $\text{BioS} = \text{BioS}^+$ ) (favorise la biosorption des colorants anionique) et elle sera négative lorsque les pHs sont supérieurs au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ( $\text{BioS} = \text{BioS}^-$ ) (favorise la biosorption des colorants cationiques). Comme le colorant utilisé dans cette étude est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations), ces ions auront donc une meilleure affinité avec la surface de l'adsorbant quand celui-ci est en présence d'un  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}=5,01$ .

### V.3. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption de BM

#### V.3.1. Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations. En général, le colorant cationique dissous est chargé positivement en solution aqueuse. L'effet du pH sur le taux d'adsorption du BM, a été étudié sur une large gamme de  $\text{pH} = 2-10$ . Avec une concentration initiale de 10 mg/L, une masse de l'adsorbant de 0,25g et à température

ambiante. Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl ou de NaOH. Les mélanges sont soumis à une agitation constante pendant 2h. Après filtration, le filtrat est récupéré et analysé par UV-Visible. Nous observons sur la Figure V.4 une forte augmentation du pourcentage d'élimination du colorant, lorsque le pH de la solution passe de 2 à 4, en passant de 30,19% à 79,92%. Au-delà du pH= 4 on remarque toujours une augmentation plus lente celle-ci, peut atteindre un pourcentage d'élimination de 84,9% à pH =8, ces résultats sont en adéquation avec la valeur de  $pH_{PZC}$  obtenue  $pH = 5,01$ . Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions  $H^+$  ce qui diminue l'interaction des ions du BM (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le BM et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions  $H^+$  et le colorant cationique pour les sites d'adsorption. Par contre au pH élevé, la concentration en  $H^+$  diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.



**Figure V.4:** Effet de la variation du pH sur l'adsorption de BM.

**Conditions :**  $m=0,2$  g,  $[BM]=10$  ppm,  $v=200$  tr/min et  $t=120$ m

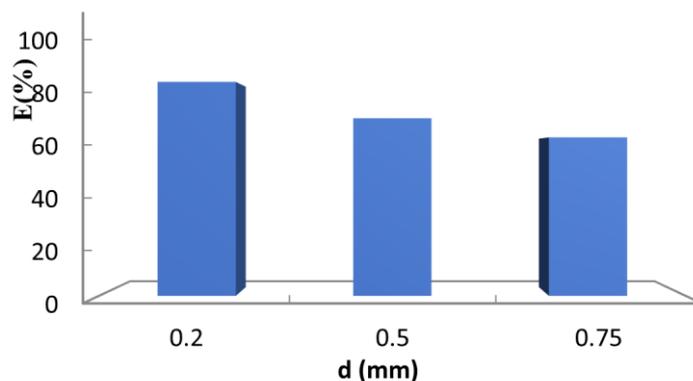
### V.3.2. Effet de la granulométrie des particules

Plusieurs études soulignent l'importance de la granulométrie des particules de EPT dans le processus d'adsorption : plus les particules de l'adsorbant sont fines, plus le matériau adsorbe rapidement. L'influence de la taille des particules fournit des informations importantes pour parvenir à une utilisation optimale de l'adsorbant.

L'influence de la granulométrie de l'adsorbant a été étudiée en agitant 50 ml de solution de BM à 10mg/l à différentes granulométries (0,2 ; 0,5 et 0,75mm) avec une masse de 0,2g, sous une agitation constante (200tr/min) pendant 120 min, à température ambiante et pH initial de la solution (6).

D'après la Figure V.5, qui représente le pourcentage d'élimination du BM en fonction de 3 différentes tailles de particules de l'adsorbant, une diminution du pourcentage d'élimination survient lorsque la taille de ces particules augmente, ceci peut être interprété par la diminution de la surface spécifique des EPT entraînant ainsi un déficit de sites actifs d'adsorption nécessaires à la fixation des molécules de bleu de méthylène.

Il est donc intéressant d'utiliser des particules de petites dimensions, dans la suite de notre étude, on a fixé le diamètre des particules à 0,2 mm.

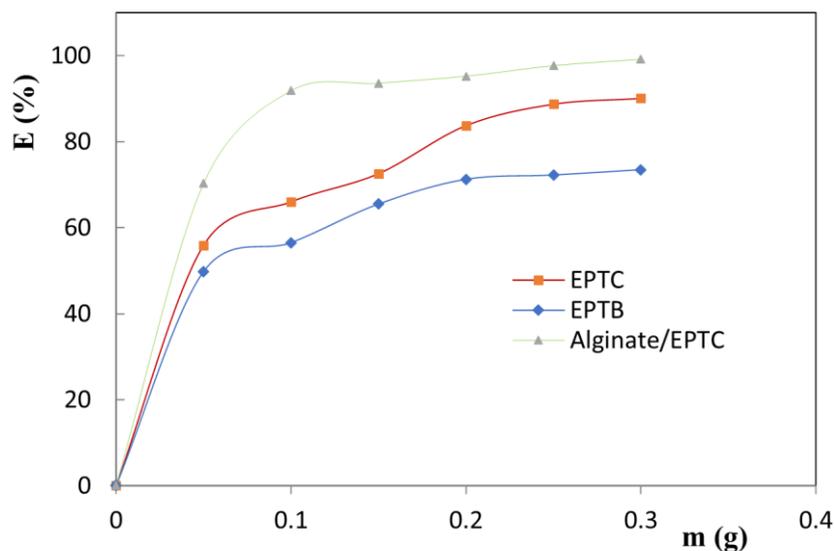


**Figure V.5 :** Evolution du pourcentage d'élimination du BM en fonction de la granulométrie de l'adsorbant.

**Conditions :** m=0,2 g, [BM]=10 ppm, v=200 tr/min, pH<sub>i</sub>=6 et t=120min.

### V.3.3. Effet de la masse du support

La concentration en adsorbant est considérée comme affectant de manière significative l'élimination des colorants en solution aqueuse. En fait les quantités de colorant fixées doivent être en accord avec les doses d'adsorbant pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption. L'effet de la dose d'adsorbant (masse de l'adsorbant) sur l'élimination du BM est illustré sur la figure ci-dessous :



**Figure V.6 :** Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du BM

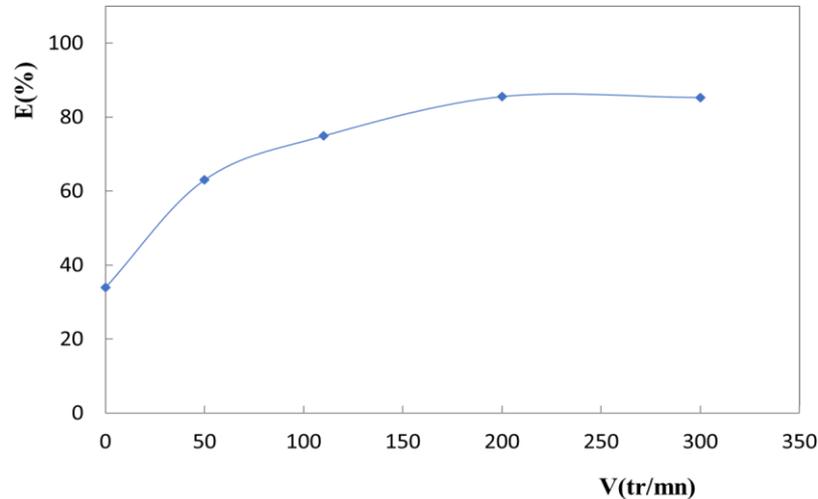
**Conditions :**  $d=0,2\text{mm}$ ,  $\text{pH}_i=6$ ,  $[\text{BM}]=10\text{ppm}$ ,  $v=200\text{tur/min}$ ,  $t=120\text{min}$ .

On peut voir sur la Figure V.6 que le taux d'élimination du BM sur les trois adsorbants augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Ce résultat est similaire à de nombreuses études antérieures. Cette amélioration du rendement peut être attribuée à l'augmentation de la superficie et à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption. En effet, une fois le facteur taille des grains d'adsorbant est maintenu constant, la surface sera directement proportionnelle à la masse d'adsorbant. Les courbes de la Figure V.6 montrent qu'une masse de 0,2g est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de ~73, 88 et 98% sur EPTB, EPTC et Alginate/EPTC respectivement. En outre, on constate qu'au-delà de 0,2g un palier apparaît, ce comportement peut être du à l'adsorption de la quasi-totalité du polluant et l'établissement d'un équilibre entre les molécules de BM adsorbées sur la surface de l'adsorbant et celles restant non adsorbées dans la solution.

### V.3.4. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière, elle a pour effet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption du colorant.

Nous avons testé une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 0 et 300 tr/min, les essais sous réalisés sous les conditions optimales à la température ambiante. Les résultats du test ont été rapportés dans le graphe au-dessous



**Figure V.7:** Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de BM sur EPT

**Conditions :**  $d=0,2\text{mm}$ ,  $\text{pH}_i=6$ ,  $[\text{BM}]=10\text{ppm}$ ,  $t=120\text{min}$ .

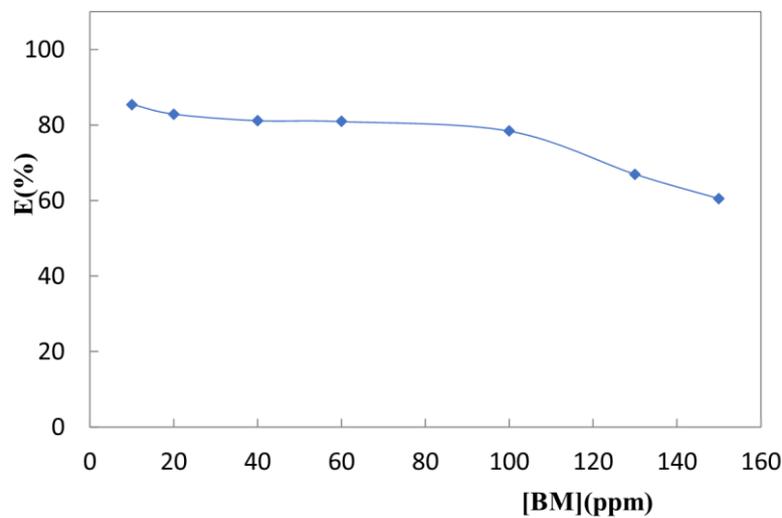
La figure montre que la quantité du BM adsorbée augmente avec l'augmentation de vitesse d'agitation et reste inchangée au-delà d'une vitesse d'agitation de 200 tr/min. Les faibles quantités observées pour des vitesses d'agitation allant de 0 à 150 tr/min sont dues à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant ce qui a pour conséquence une agglomération des particules de l'adsorbant et donc une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat induisant une augmentation de la résistance au transfert de matière à l'intérieur du film d'interface liquide-solide.

L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions plus favorables au transfert du polluant vers la surface des particules du support et l'équilibre serait atteint plus rapidement. En conclusion, une vitesse d'agitation modérée est souhaitable pour le phénomène d'adsorption, nous avons donc choisi comme vitesse optimale : 200 tours/min.

### V.3.5. Effet de concentration initiale de colorant

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration du colorant sur le taux d'adsorption, des échantillons de 0,2g du support sont mis en contact avec des solutions aqueuses de 50ml de volume, à  $\text{pH}_i=6$  et à différentes concentrations de BM.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.8, nous constatons que le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration de BM dans la solution. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de bleu de méthylène adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.

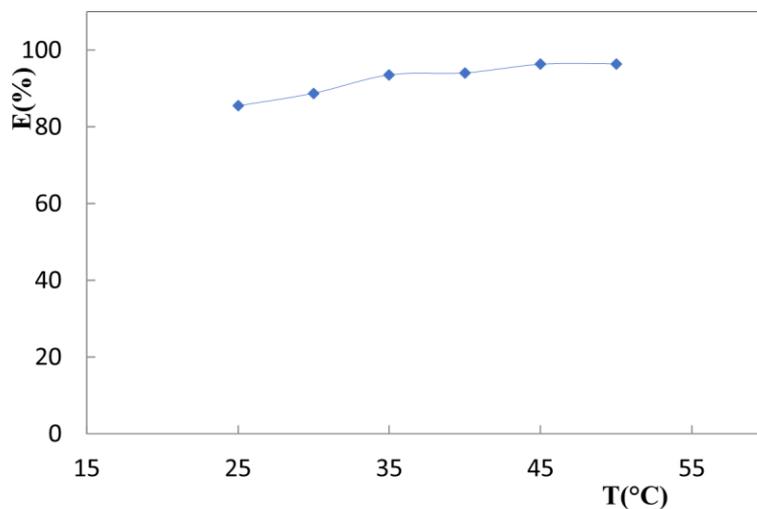


**Figure V.8:** Influence de la concentration initiale de BM sur le taux l'élimination de BM par les EPTs

**Conditions :**  $d=0,2\text{mm}$ ,  $\text{pH}_i=6$ ,  $v=200\text{tr/min}$ ,  $t=120\text{min}$ .

### V.3.6. L'influence de température sur l'adsorption de BM

La figure V.9 présente l'influence de la température sur le taux d'adsorption du BM. On remarque que l'augmentation de la température de 20 à 50° C favorise le taux de fixation du colorant sur les EPTs de 85% à 96%. Ce phénomène, laisse à penser que la réaction est endothermique. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes de l'adsorbant suite à une diminution de la viscosité de la solution et donc l'augmentation de la quantité adsorbée.



**Figure V.9:** Effet de la température sur le taux d'élimination du BM par les EPT

**Conditions :**  $d=0,2\text{mm}$ ,  $\text{pH}_i=6$ ,  $[\text{BM}]=10\text{ppm}$ ,  $v=200\text{tur/min}$ ,  $t=120\text{min}$ .

### V.3.7. Estimations des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques sont considérés comme des indicateurs réels pour l'application d'un processus d'adsorption, qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

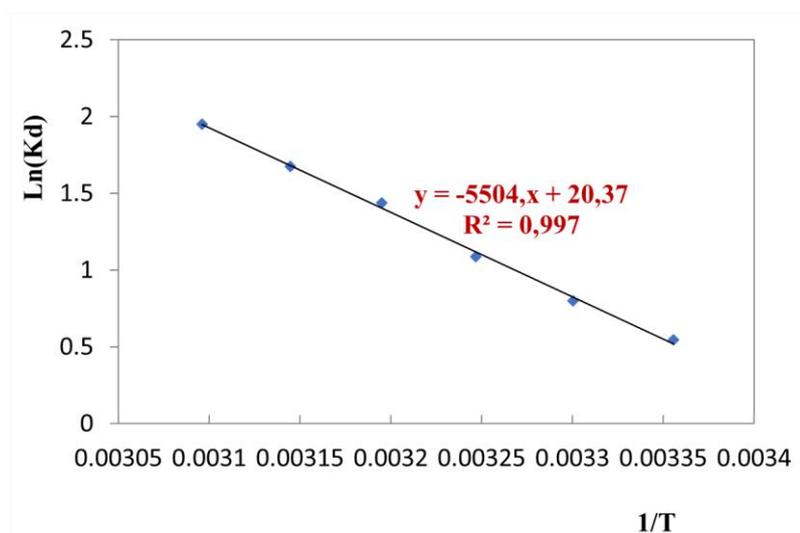
L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) peuvent être estimées à partir du tracé du  $\text{Ln}K_d = f(1/T)$  (Figure V.10), et dont les valeurs sont présentées dans le tableau V.1, et qui expliquent le mécanisme du processus d'adsorption du colorant par EPTs.

D'après les résultats présentés dans le Tableau V.1, La valeur positive de la variation de l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  ( $\Delta H^\circ > 0$ ) confirment que le processus de la fixation de notre colorant sur le matériau utilisé est endothermique, comme il a été déjà prévu dans la discussion précédente concernant l'étude de l'effet de température.

D'après la valeur de  $\Delta H^\circ$  (45,760 kJ/mol) qui varient entre une physisorption et une adsorption chimique, on peut dire que le processus de fixation du BM sur ce matériau est caractérisé par une adsorption physique suivie d'un effet chimique (réaction d'intercalation),

dans lequel les molécules adsorbées sont liées par des forces de grandes énergies, généralement supérieures à 40KJ/mole.

Pour une adsorption physique, la variation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  est le critère de base de la spontanéité d'une réaction, une valeur négative de  $\Delta G^\circ$  indique que la réaction est spontanée et l'affinité entre adsorbat-adsorbant est forte. D'après le Tableau V.1, on peut remarquer aussi que plus la température est élevée, plus la valeur de  $\Delta G^\circ$  est négative. Cela veut dire que le processus est plus favorable dans ces conditions. Les valeurs positives de l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  reflètent l'affinité de notre matériau vers le Bleu de méthylène en milieu aqueux et plus ces valeurs de  $\Delta S^\circ$  sont élevées plus on a une augmentation de désordre à l'interface solide-solution pendant l'adsorption.



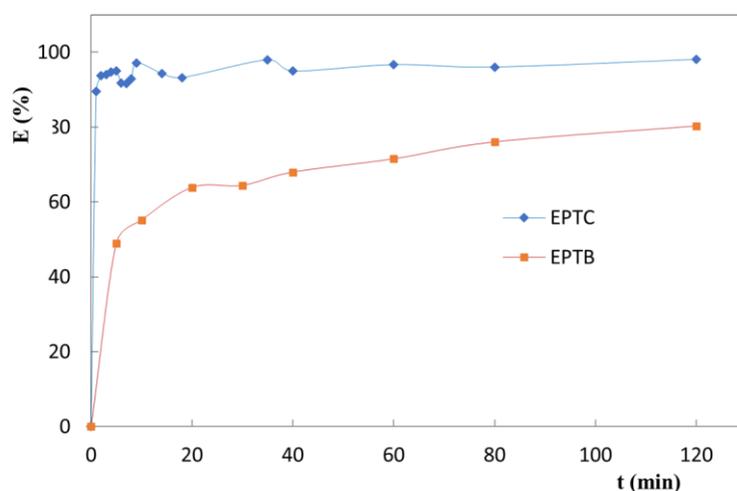
**Figure V.10 :** Variation de la constante d'adsorption en fonction de 1/T

**Tableau V.1:** Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du BM sur les EPTs

Température (K)	293	303	308	313	318	323
$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	-4,705	-5,552	-6,339	-7,245	-8.092	-8.939
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	45,760					
$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	169,356					
$R^2$	0,997					

### V.3.8. Effet du temps de contact

La détermination du temps de contact entre l'adsorbant et le soluté est une étape très importante, elle correspondant à un état de saturation de l'adsorbant par l'adsorbé. Les conditions choisies pour réaliser cette expérience est comme suite : une vitesse d'agitation de 200 trs/min, température  $T=20^{\circ}\text{C}$ , une masse du biosorbant (EPTB et EPTC) de 0,2g et concentration initiale du bleu méthylène  $C_0=10\text{mg/l}$ . A  $t=0$  on introduit 0,2g d'adsorbant dans une solution du BM de volume 50 ml. Les échantillons sont prélevés pour chaque 5 minutes et sont séparés par centrifugation, puis elles sont immédiatement dosé par une spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}=664\text{nm}$ . Les résultats obtenus sont reportés sur la figure V.10.



**Figure V.10:** Evolution du taux d'adsorption de BM sur les EPTC et les EPTB en fonction du temps.

**Conditions :**  $d=0,2\text{mm}$ ,  $\text{pH}_i=6$ ,  $[\text{BM}]=10\text{ppm}$ ,  $v=200\text{tr/min}$ ,  $m=0,2\text{g}$ .

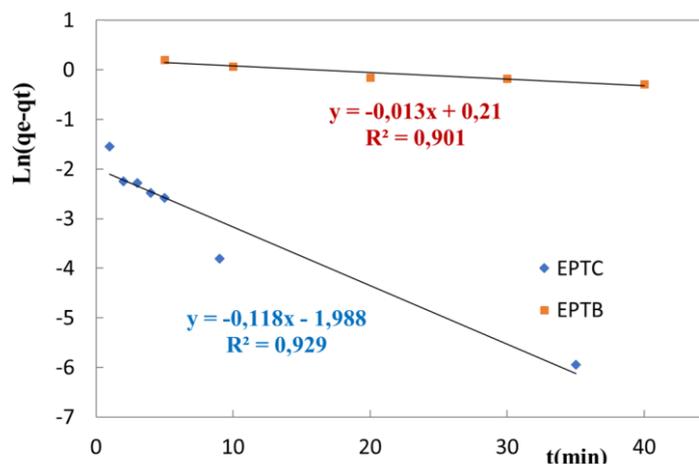
D'après la figure V.10, nous remarquons qu'il y a une augmentation du taux d'adsorption au début de contact entre le solide et le bleu de méthylène puis se stabilise à l'approche de la saturation. Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre varie de 10 à 40 min avec la variation de la nature physique de l'adsorbant. Le processus d'adsorption rapide pendant les premières minutes peut être interprété par la disponibilité des sites actifs vacants à la surface de l'adsorbant et que ces sites sont plus important que celui des sites restant après un certain temps. On peut dire dans ce cas qu'il y a un transfert des molécules de

la phase externe vers la surface de l'adsorbant dans la première couche, tandis que la deuxième partie lié au phénomène de diffusion et que l'élévation de la concentration initiale peut provoquer une augmentation de la capacité d'adsorption à cause de l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration.

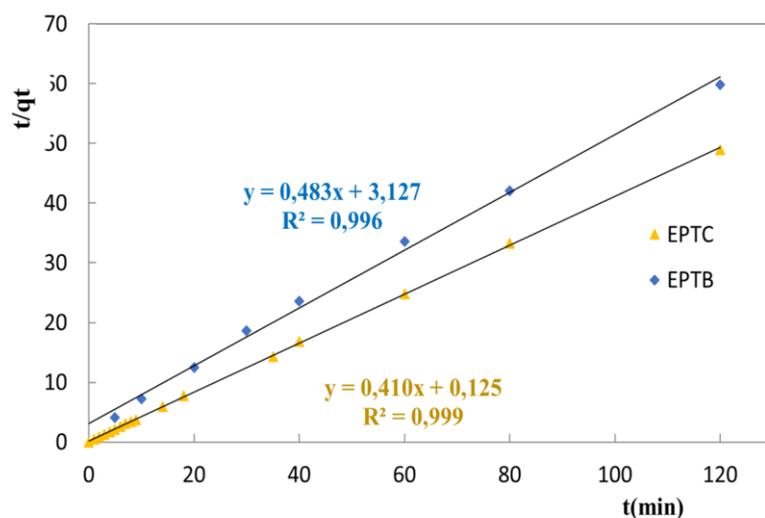
#### V.4. Etude de mécanisme de la cinétique d'adsorption

Le processus d'adsorption se produit selon une succession des étapes qui déterminent la vitesse globale du processus. A l'équilibre, la cinétique d'adsorption d'une molécule peut être modélisée. Dans notre travail, les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques simplifiés du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption. La validité de l'équation de la cinétique d'adsorption du premier ordre et du deuxième ordre est testée simultanément en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps et  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps.

L'application des deux modèles cinétique nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction. A partir des courbes des figures (V.11, V.12), on calcule les constantes de vitesse  $K_1$  et  $K_2$ . Les résultats obtenus indiquent que, le coefficient de corrélation déterminé par le modèle pseudo deuxième ordre est supérieure à celle déterminé par le modèle pseudo premier ordre, ce constat indique que le modèle de pseudo premier ordre est inadéquat pour expliquer la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les épiluchures de pomme de terre (à l'état brut ou carbonisé), c'est-à-dire que la vitesse de l'adsorption est de l'ordre 2. Les régressions linéaires montrent que la rétention du bleu de méthylène sur la surface de l'adsorbant utilisé dans cette étude est contrôlée par une cinétique de deuxième ordre, cela est confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque modèle. Les constantes de vitesse de chaque modèle sont représentées dans le tableau V.1.



**Figure V.11:** Représentation graphique d'une cinétique du premier ordre



**Figure V.12:** Représentation graphique d'une cinétique du deuxième ordre

**Tableau V.2:** Comparaison de constantes calculées respectivement à partir des modèles de la cinétique de premier ordre et du second ordre

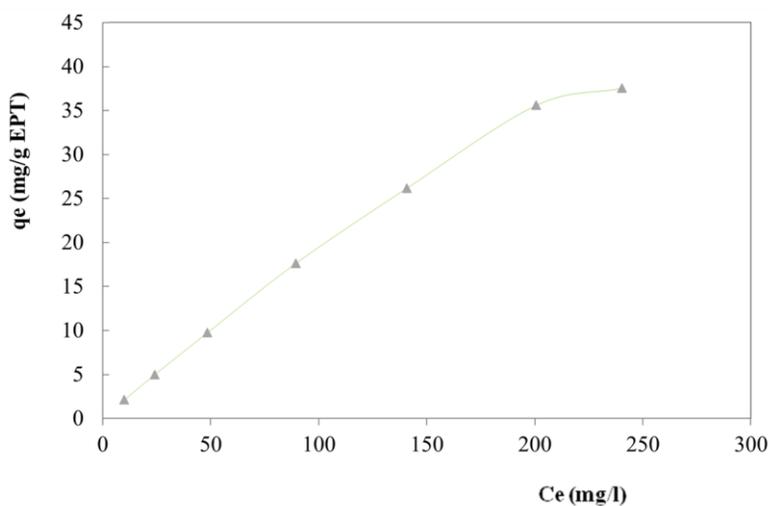
	Cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre		Cinétique du 2 <sup>eme</sup> ordre	
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>EPTB</b>	0,013	0,901	0,074	0,996
<b>EPTC</b>	0,118	0,929	1,344	0,999

### V.5. Etude des isothermes d'adsorption du BM

Les isothermes d'adsorption sont très utiles car elles permettent de montrer l'affinité adsorbant-adsorbat, de comprendre certains mécanismes liés à l'adsorption et de connaître aussi la quantité maximum que peut retenir un adsorbant à sa surface. Elles permettent aussi de montrer le mode d'adsorption (monocouche ou multicouche).

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant 0,2 g des épiluchures de pomme de terre dans des solutions colorées de différentes concentrations allant de 10 à 250 mg/L. L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant 2 heures sous une agitation de 200 tr/min. Après analyse des surnageants et détermination des concentrations résiduelles, nous avons étudié l'évolution de  $q_e$  en fonction de  $C_e$ .

L'isotherme obtenue sur la figure V.13 montre que la quantité de colorant adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle jusqu'à l'obtention d'un équilibre. Cette isotherme a une allure de type L selon la classification de Giles et al. Elle est caractérisée par une forte augmentation de la quantité adsorbée pour les faibles concentrations à l'équilibre. Ceci montre une grande affinité adsorbant-adsorbat dès les premières concentrations.



**Figure V.13 :** Isotherme d'adsorption du BM.

## V.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire, au moins sur une portion, une isotherme d'adsorption. Les plus connus et utilisés sont le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Les courbes de Langmuir et de Freundlich obtenues sont représentées sur les Figures V.14, et V.15 respectivement. Les paramètres d'équilibre obtenus avec les deux représentations sont portés sur le tableau V.3.

D'après les courbes des deux modèles testés (Langmuir et Freundlich) et suite aux valeurs des coefficients de régression ( $R^2$ ) très élevés et proches de 1, on note que le modèle de Langmuir convienne pour décrire le phénomène de fixation des ions de colorant sur les le matériau étudié. Le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire ce processus d'adsorption malgré des coefficients de corrélation empiriques assez élevés ( $\approx 0,999$ ), cela est confirmé par la valeur de la constante  $1/n$  qui est très proches ou égales à 1 et qui nous

laisse dire que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour d'écrire les isothermes d'adsorption puisque cela rend l'équation mathématique plus proche du modèle de Langmuir que celui de Freundlich, ce qui évoque une certaine homogénéité de la surface du matériau testé. En effet, l'équation de Langmuir est généralement applicable pour des adsorbants présentant des surfaces possédant des sites d'adsorption homogènes.

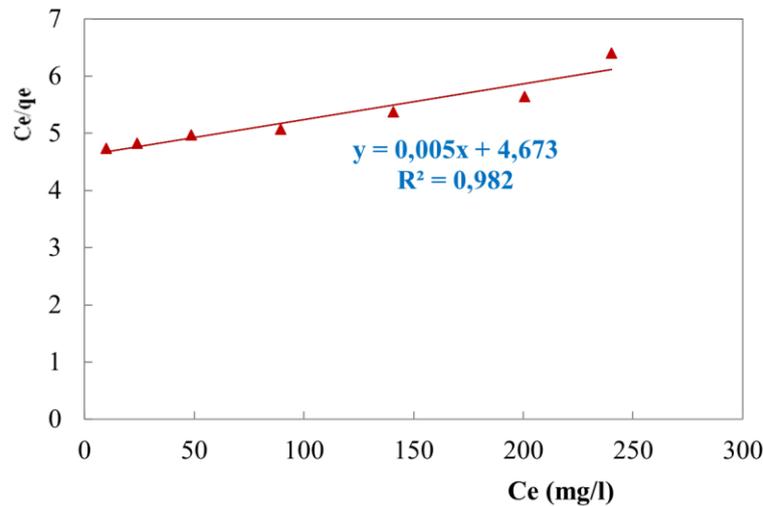


Figure V.14 : Linéarisation du modèle de Langmuir pour le BM.

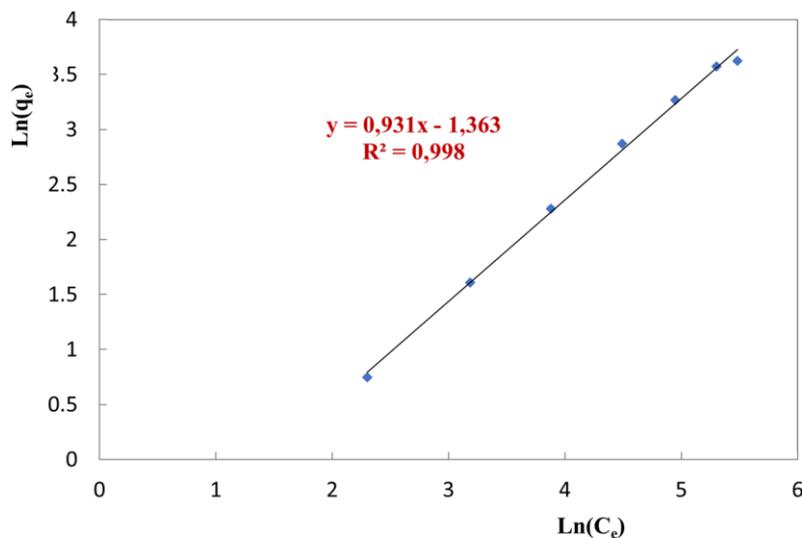


Figure V.15 : Linéarisation du modèle de Freundlich pour le BM.

**Tableau V.3** : Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption étudiés

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$
200	0,001	0,833	0,982	0,931	0,256	0,998

---

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

### CONCLUSION GÉNÉRALE

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

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

Nos résultats montrent que l'isotherme d'adsorption du colorant BM sur les EPT suit le modèle de Langmuir, ainsi les molécules du colorant s'adsorbent en monocouches et sans aucunes interactions entre elles.

Les résultats obtenus à l'issu de cette étude suggèrent que les épiluchures de pomme de terre pourrait être un adsorbant à faible coût intéressant pour éliminer le bleu de méthylène des eaux usées.

Les résultats de ce travail ouvrent de nouvelles Les vis-à-vis de bioadsorbant étudié. Plusieurs pistes peuvent être proposées comme suite du présent travail :

- Application de différents procédés de dégradation ou de photodégradation des polluants organiques ;
- Utilisation de nouveaux bioadsorbants alternatifs et abondants au Algérie mais aussi de matériaux composites pour l'adsorption des colorants cationiques et anioniques en mode batch et dynamique dans des mélanges simples, binaires et ternaires ;
- Valorisation des résidus des biomatériaux adsorbants.

---

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] M. R. Abukhadra, M. Shaban, and M. A. Abd El Samad, “Enhanced photocatalytic removal of Safranin-T dye under sunlight within minute time intervals using heulandite/polyaniline@ nickel oxide composite as a novel photocatalyst,” *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 162, pp. 261–271, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.ECOENV.2018.06.081.
- [2] M. H. Pérez *et al.*, “Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes,” *Appl Catal B*, vol. 64, no. 3–4, pp. 272–281, May 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.11.013.
- [3] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 209. Elsevier, pp. 172–184, 2014. doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [4] M. Shaban, M. R. Abukhadra, and A. Hamd, “Recycling of glass in synthesis of MCM-48 mesoporous silica as catalyst support for Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst for Congo red dye removal,” *Clean Technol Environ Policy*, vol. 20, no. 1, pp. 13–28, Jan. 2018, doi: 10.1007/s10098-017-1447-5.
- [5] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 209, pp. 172–184, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.CIS.2014.04.002.
- [6] V. K. Gupta and Suhas, “Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review,” *J Environ Manage*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, Jun. 2009, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2008.11.017.
- [7] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, “Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review,” *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 1–13, Oct. 2011, doi: 10.1016/J.DESAL.2011.07.019.
- [8] M. R. Fathi, A. Asfaram, and A. Farhangi, “Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies,” *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 135, pp. 364–372, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.SAA.2014.07.008.
- [9] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review,” *J Hazard Mater*, vol. 177, no. 1–3, pp. 70–80, May 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.12.047.
- [10] S. Rangabhashiyam, N. Anu, and N. Selvaraju, “Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents,” *J Environ Chem Eng*, vol. 1, no. 4, pp. 629–641, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.JECE.2013.07.014.

- [11] H. Ali, "Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review," *Water Air Soil Pollut*, vol. 213, pp. 251–273, 2010, doi: 10.1007/s11270-010-0382-4.
- [12] V. K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T. A. Saleh, and M. A. Barakat, "Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review," *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 193–194, pp. 24–34, Jun. 2013, doi: 10.1016/J.CIS.2013.03.003.
- [13] H. Djelal, M. Rigail, and L. Boyer, "Les effluents industriels et leur traitement," *Management & Avenir*, vol. n° 20, no. 6, pp. 275–288, Dec. 2008, doi: 10.3917/mav.020.0275.
- [14] I. Feddal, "CONTRIBUTION A L'ELIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE, EN MILIEU HYDRIQUE : BLEU DE METHYLENE (BM), SUR DES MATERIAUX ARGILEUX MODIFIES ," Thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, Sétif, 2016.
- [15] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos, and V. Tsiridis, "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide," *J Hazard Mater*, vol. 136, no. 1, pp. 85–94, Aug. 2006, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.11.017.
- [16] L. Ai, Y. Zhou, and J. Jiang, "Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance," *Desalination*, vol. 266, no. 1–3, pp. 72–77, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.DESAL.2010.08.004.
- [17] E. Errais, "Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques," Thèse de doctorat , Université de Strasbourg, France , 2011.
- [18] B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, "Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms," *Biotechnology Research and Innovation*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.BIORI.2019.09.001.
- [19] L. Pereira and M. Alves, "Dyes-environmental impact and remediation," in *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, Springer Netherlands, 2012, pp. 111–162. doi: 10.1007/978-94-007-1591-2\_4.
- [20] H. ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Textiles dyes as a source of wastewater contamination: Screening of the toxicity and treatment methods," *Revue des Sciences de l'Eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [21] M. HAMZAOUI, "Étude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants dans un système simple et binaire," Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem, 2018.

- [22] S. E. CHITOUR, "Physico chimique des surfaces," 2nd ed., Alger: Office des publications universitaires d'Algerie , 2004, p. 461.
- [23] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. H. Lo, and S. Babel, "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals," *Chemical Engineering Journal*, vol. 118, no. 1-2, pp. 83-98, May 2006, doi: 10.1016/J.CEJ.2006.01.015.
- [24] H. Messouk, : "Etude des effets du taux d'adjuvant sur la capacité d'adsorption d'un charbon actif préparé à partir de dattes locales (ghars)," Mémoire de magister , Université Kasdi Merbah Ouargla , 2002.
- [25] L.-M. Sun and F. Meunier, "Adsorption - Aspects théorique," *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, p. 3, Mar. 2003, [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-1/adsorption-j2730/>
- [26] D. Leinekugel-Le-Cocq, "Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.)," Thèse de doctorat , Université de Claude Bernard – Lyon 1, France , 2004.
- [27] A. D. Crowell, "The solid-Gas Interface," vol. 1, London: Edward Arnold Ltd, 1967.
- [28] H. ABDELATIF, "Étude théorique de la physisorption sur des surfaces solides," *Thèse de doctorat* . Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, Alger , p. 5, Sep. 18, 2017.
- [29] H. K. Boparai, M. Joseph, and D. M. O'Carroll, "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles," *J Hazard Mater*, vol. 186, no. 1, p. 461, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.029.
- [30] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi, and S. Haghdoost, "Fundamentals of adsorption technology," *Interface Science and Technology*, vol. 33, p. 8, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1.
- [31] S. E. CHITOUR, "Chimie des surfaces introduction a la catalyse," 2nd ed., Alger: Office des publications universitaires d'Algerie , 1981, p. 108.
- [32] K. D. Belaid, S. Kacha, M. Kameche, and Z. Derriche, "Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon," *J Environ Chem Eng*, vol. 1, no. 3, pp. 496-503, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jece.2013.05.003.
- [33] L. Nicolas, "Etude d'un procédé hybride Adsorption / Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels," *thèse de doctorat*. L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France , p. 77, Dec. 02, 2005. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/50193642>

- [34] O. Kheliel, "Les nitrates dans les eaux souterraines de la région de Biskra et possibilités de traitement," Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2018. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/330825106>
- [35] K. V. Kumar, "Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods," *J Hazard Mater*, vol. 142, no. 1–2, pp. 564–567, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.018.
- [36] S. Lagergren, "About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances," *Kongliga Svenska Vetenskaps Academiens Handlingar*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [37] Y. S. Ho and G. McKay, "Sorption of dye from aqueous solution by peat," *Chemical Engineering Journal*, vol. 70, p. 116, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0923-0467(98)00076-1.
- [38] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451–465, 1999, doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [39] M. el Khomri, N. el Messaoudi, A. Dbik, S. Bentahar, and A. Lacherai, "Efficient adsorbent derived from *Argania Spinosa* for the adsorption of cationic dye: Kinetics, mechanism, isotherm and thermodynamic study," *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, pp. 4–5, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100601.
- [40] W. Hassan, S. Noureen, M. Mustaqeem, T. A. Saleh, and S. Zafar, "Efficient adsorbent derived from *Haloxylon recurvum* plant for the adsorption of acid brown dye: Kinetics, isotherm and thermodynamic optimization," *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, p. 5, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100510.
- [41] M. Jain *et al.*, "Statistical evaluation of cow-dung derived activated biochar for phenol adsorption: Adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamic studies," *Bioresour Technol*, vol. 352, p. 9, May 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127030.
- [42] D. Cherik, "Etude de l'adsorption de diclofénac sur différents types d'adsorbants," *Thèse de doctorat*. Université de Boumerdès, 2018.
- [43] S. Delpeux-Ouldriane, "Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux," *Thèse de doctorat*. Université d'Orléans, France, 2010.
- [44] O. Gulnaz, A. Sahmurova, and S. Kama, "Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*," *Chemical Engineering Journal*, vol. 174, no. 2–3, pp. 579–585, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.09.061.
- [45] N. Yahaoui, "Etude de l'adsorption des composés phénologiques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite, et charbon actif," *Mémoire de magister*. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012.

- [46] S. Bachale M-Tech *et al.*, “Removal of lead (II) from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents: A review,” *Int J Chem Stud*, vol. 2, no. 7, p. 525, 2016, [Online]. Available: [www.allresearchjournal.com](http://www.allresearchjournal.com)
- [47] C. Giles and D. Smith, “A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical,” *Colloid Interface Sci*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, Jun. 1973, doi: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.
- [48] A. Gupta *et al.*, “A review of adsorbents for heavy metal decontamination: Growing approach to wastewater treatment,” *Materials*, vol. 14, no. 16, p. 5, Aug. 2021, doi: 10.3390/ma14164702.
- [49] G. Raj, “Surface Chemistry (Adsorption),” 4th ed., India: Krishna Prakashan Media, 2002.
- [50] E. Wibowo, M. Rokhmat, Sutisna, Khairurrijal, and M. Abdullah, “Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics,” *Desalination*, vol. 409, pp. 146–156, 2017, doi: 10.1016/j.desal.2017.01.026.
- [51] S. Boumchita Sidi Mohamed Ben *et al.*, “Elimination d’un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre,” *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 7, no. 1, pp. 73–84, Jan. 2016, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/297047569>
- [52] R. Krishnan G. *et al.*, “Removal of perchlorate from drinking water using granular activated carbon modified by acidic functional group: Adsorption kinetics and equilibrium studies,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 109, pp. 158–171, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.03.014.
- [53] J. Osnick, “Etude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d’effluents pollués,” *Thèse de doctorat*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, pp. 76–77, Dec. 17, 2009. [Online]. Available: <http://sakura.cpe.fr/ED206>
- [54] T. Wigmans, “Industrial aspects of production and use of activated carbons,” *Carbon N Y*, vol. 27, no. 1, pp. 13–22, 1989.
- [55] E. Koller, “Aide-mémoire Génie chimique,” 3rd ed., Paris : Dunod Groupe Usine nouvelle, 2010, p. 408.
- [56] Q. M. Zhang, H. K. Kim, and M. H. W. Chan, “Phase diagram and phase transitions of monolayer and bilayer CF<sub>4</sub> on graphite,” *Physical Review B*, vol. 34, no. 11, pp. 8050–8063, 1986. doi: 10.1103/PhysRevB.34.8050.
- [57] J.-M. Gay, J. Suzanne, G. Pepe, and T. Meichel, “STRUCTURAL STUDY AND WEITING BEHAVIOR OF ETHANE AND TETRAFLUOROMETHANE THICK

- FILMS ADSORBED ON GRAPHITE (0001),” *Surface Science*, vol. 204. pp. 69–97, 1988. doi: 10.1016/0039-6028(88)90269-5.
- [58] G. Crini and P.-M. Bardot, “Traitement et épuration des eaux industrielles polluées,” in *Presses universitaires de Franche-Comté*, France, 2007, p. 352.
- [59] A. Demirbas, “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review,” *J Hazard Mater*, vol. 157, no. 2–3, pp. 220–229, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.01.024.
- [60] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian, “A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals,” *Water Res*, vol. 33, no. 11, pp. 2469–2479, Aug. 1999, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00475-8.
- [61] G. Crini, “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review,” *Bioresour Technol*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, Jun. 2006, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2005.05.001.
- [62] K. C. Sekhar, S. Subramanian, J. M. Modak, and K. A. Natarajan, “Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control,” *Int J Miner Process*, vol. 53, no. 1–2, pp. 107–120, Feb. 1998, doi: 10.1016/S0301-7516(97)00061-6.
- [63] G. Vázquez, G. Antorrena, J. González, and M. D. Doval, “Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus pinaster* bark,” *Bioresour Technol*, vol. 48, no. 3, pp. 251–255, Jan. 1994, doi: 10.1016/0960-8524(94)90154-6.
- [64] P. Pimol, M. Khanidtha, and P. Prasert, “Influence of particle size and salinity on adsorption of basic dyes by agricultural waste: dried Seagrass (*Caulerpa lentillifera*),” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, no. 6, pp. 760–768, Jan. 2008, doi: 10.1016/S1001-0742(08)62124-5.
- [65] K. C. Kang, S. S. Kim, J. W. Choi, and S. H. Kwon, “Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 14, no. 1, pp. 131–135, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.JIEC.2007.08.007.
- [66] S. Aga, “Étude cinétique et thermodynamique de l’adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l’industrie agroalimentaire,” Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Setif., 2015.
- [67] M. v. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin, “On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques,” *Carbon N Y*, vol. 37, no. 8, pp. 1215–1221, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0008-6223(98)00317-0.

- [68] E. J. Roberts and S. P. Rowland, "Removal of mercury from aqueous solutions by nitrogen-containing chemically modified cotton," *Envir. Sci. Technol*, vol. 7, no. 6, pp. 552–555, 1973, doi: 10.1021/es60078a010.
- [69] R. , C. J. , M. F. , T. D. , & Brufau, J. Lizardo, "utilisation de la farine de caroube dans les aliments de sevrage," *Journées de la recherche porcine*, vol. 34, pp. 97–101, 2002.
- [70] M. Farnane *et al.*, "Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation," *Ecol Eng*, vol. 101, pp. 9–20, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ecoleng.2017.01.012.
- [71] C. , S. K. Alili, "Etude de la distribution des insectes en relation avec la composition des glands de chêne vert dans quelques yeuseraies de la région de Bouira," Mémoire de master, université de Bouira, 2019.
- [72] A. Örnek, M. Özacar, and I. A. Şengil, "Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: Equilibrium and kinetic studies," *Biochem Eng J*, vol. 37, no. 2, pp. 192–200, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.bej.2007.04.011.
- [73] Ö. Şahin and C. Saka, "Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> in two-step pretreatment," *Bioresour Technol*, vol. 136, pp. 163–168, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.02.074.
- [74] Y. R. R. Roussele, "LA POMME DE TERRE," *ED INRA*, 1996.
- [75] K. Boufares, "Comportement de trois variétés de pommes de terre (Sunta, Désirée et Chubaek) entre deux milieux de culture substrat et hydroponique," thèse de magister en agronomie, Université Aboubekr Belkaïd, Tlemcen, 2012.
- [76] N. Nasuha, B. H. Hameed, and A. T. M. Din, "Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue," *J Hazard Mater*, vol. 175, no. 1–3, pp. 126–132, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.138.
- [77] S. Dutta, A. Bhattacharyya, A. Ganguly, S. Gupta, and S. Basu, "Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue," *Desalination*, vol. 275, no. 1–3, pp. 26–36, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.DESAL.2011.02.057.
- [78] A. Khalfaoui, I. Bendjamaa, T. Bensid, A. H. Meniai, and K. Derbal, "Effect of calcination on orange peels characteristics: Application of an industrial dye adsorption," *Chem Eng Trans*, vol. 38, pp. 361–366, 2014, doi: 10.3303/CET1438061.
- [79] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, and A. Hellal, "Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>," *J Hazard Mater*, vol. 119, no. 1–3, pp. 189–194, Mar. 2005, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2004.12.006.

- [80] B. H. A. Rehm, *Alginates: biology and applications*, 1st ed., vol. 13. Springer , 2009. doi: 10.1007/978-3-540-92679-5.
- [81] A. Hambleton, “Étude des transferts des petites molécules au travers des films comestibles encapsulant des substances actives (arôme),” thèse de doctorat , Université de Bourgogne, France , 2010.
- [82] A. Boucherdoud Ahmed, “Préparation de supports adsorbants par encapsulation pour le traitement des eaux,” Thèse de doctorat , l’université Abdelhamid Ibn Badis, Mostganem, 2019.
- [83] J. Cenencs and R. A. Schoonheydt, “VISIBLE SPECTROSCOPY OF METHYLENE BLUE ON HECTORITE, LAPONITE B, AND BARASYM IN AQUEOUS SUSPENSION,” *Clays Clay Miner*, vol. 36, no. 3, pp. 214–224, 1988.
- [84] V. S. Sukumaran and A. Ramalingam, “Third Order Optical Nonlinearities and Spectral Characteristics of Methylene Blue,” *Journal of Quantum Information Science*, vol. 01, no. 02, pp. 69–72, 2011, doi: 10.4236/jqis.2011.12010.
- [85] G. Chcn, J. Pan, B. Han, and H. Yan, “Adsorption of methylene blue on montmorillonite,” *J Dispers Sci Technol*, vol. 20, no. 4, pp. 1179–1187, 1999, doi: 10.1080/01932699908943843.
- [86] J.-J. Lefrère, *Transfusion sanguine : Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext, 2000.
- [87] K. Gobi, M. D. Mashitah, and V. M. Vadivelu, “Adsorptive removal of Methylene Blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 3, pp. 1246–1252, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.CEJ.2011.05.036.
- [88] L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, and B. Azahari, “Adsorption Studies of Methylene Blue and Malachite Green From Aqueous Solutions by Pretreated Lignocellulosic Materials,” *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, vol. 48, no. 11, pp. 1688–1698, Jun. 2013, doi: 10.1080/01496395.2012.756912.
- [89] M. BENKARTOUSSA, “UTILISATION DE BIO-SORBANTS DANS L’ADSORPTION DE PLUS D’UN POLLUANT,” thèse de doctorat, Université de Constantine 3, 2020.
- [90] D. Nassima, B. Nadia, and B. Mokhtar, “LES ALGINATES ET LEURS APPLICATIONS EN INGENIERIE: APPLICATION A LA CONSTRUCTION D’UN BIOMATERIAU ALGINATES AND THEIR APPLICATIONS IN ENGINEERING: APPLICATION TO THE CONSTRUCTION OF A BIOMATERIAL,” *Algerian journal of arid environment*, vol. 65, pp. 65–71, 2018.

- [91] A. Khalfaoui, "Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane," Thèse de doctorat , Université Constantine, 2012.

## **Résumé**

Les eaux usées des industries de textiles sont toxiques et cancérigènes pour la vie aquatique et les êtres humains. La technologie d'adsorption a suscité un intérêt considérable en tant que l'un des approches les plus pratiques et les plus efficaces pour le traitement de ces eaux usées. Cependant, l'utilisation des adsorbants pu coûteux et de l'environnement a fait l'objet des études en tant qu'alternatives idéales au processus d'adsorption des colorants des eaux usées.

Ce travail a pour objectif d'étudier l'élimination d'un colorant textiles Bleu de Méthylène par un déchet naturelle les Épluchures de pomme de terre.

L'adsorption de colorants de Bleu de Méthylène a été étudiée dans un système batch. Des paramètres tels que la concentration initiale de colorant, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température ont été réalisés pour contrôler les conditions de fonctionnement. Les résultats expérimentaux ont indiqué que le processus d'adsorption est une réaction rapide et spontanée. Les données de l'isotherme d'adsorption des colorants sur le bioadsorbant a été bien ajustée au modèle de Langmuir.

Mots clés : Adsorption –Epluchures de pomme de terre – Colorant textile- biosorbant Bleu de Méthylène.

## **Abstract**

Wastewater from textile industries is toxic and carcinogenic to aquatic life and human health. Adsorption technology has attracted considerable attention as one of the most practical and effective approaches to the treatment of this wastewater. However, the use of inexpensive and environmentally friendly adsorbents has been investigated as ideal alternatives to the process of adsorption of dyestuffs from wastewater.

The objective of this work is to study the removal of textile dye by biosorbent potato peels and in batch system.

The adsorption of the dyes Methylene Blue was studied in a batch system. Parameters such as initial dye concentration, pH of the solution, adsorbent doses, contact time, and temperature were carried out to control the operating conditions. Experimental results suggested that the adsorption process is a rapid and spontaneous reaction. The dye adsorption isothermal data on both materials were well fitted to the Langmuir model.

Keywords: Adsorption – Potato peels – Textile dye-biosorbent - Methylene Blue.