

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Adsorption multi composants par le tourteau
et les écorces des grenades

Soutenu le 26/06/2023

Réalisé par : LAIFA Nawel
TOUMI Malek
LAOUAMRI Chaima

Encadré par :
BOULKRAH Hafida

Année Universitaire 2022-2023



Remerciement

Nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné le pouvoir, le courage et la patience pour l'élaboration de ce modeste travail.

Nous tenons à remercier notre encadreur **BOULkRAH Hafida** pour sa patience, sa disponibilité ainsi que les conseils et les orientations valeureux, pour le temps précieux qu'il nous a consacré, pour son encouragement durant la réalisation de notre travail.

Nous tenons également à remercier vivement les membres de jurys qui ont accepté d'évaluer notre travail.

Nous remercions également tous les membres de laboratoire de l'université du 20 aout Skikda qui nous ont beaucoup aidés à réaliser ce travail dans des bonnes conditions

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la
Réalisation de ce travail.



Dédicace

En guise de reconnaissance envers mon DIEU le Tout Puissant Je dédie ce modeste travail ;

A mes chers parents, ma mère RAZIKA et mon père MESSAOUD.

A mes chères sœurs et mes cher frères Sara, Souad, Mehdi, Khalil, Miso, Nabil et Ahmed.

A ma nièce et mes neveux : ilin, iyad et lamis.

A mes très chers amis.

A moi-même.

Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui m'apoussé vers le succès.

Narvel



Dédicace

*Grâce à DIEU « ALLAH » le tout puissant, nous avons pu aboutir
à ce modeste travail que je dédie ;*

*A la source de tendresse, de patience, de sacrifices et de générosité, A
mes chers parents*

Mon agréable maman FOUZIA.

Mon cher père BADREDINNE.

A toutes mes sœurs AMANI, RIHABE et SADJA.

A mes chères amis BALKISSE, MANAR et NAOUEL.

A mes amis qui m'ont aidé NAWEL et CHAIMA.

Malak



Dédicace

*En guise de reconnaissance envers mon DIEU le Tout Puissant Je dédie ce
modeste travail ;*

*A mes chers parents, mon cher prince père Abdelhak et mon adorable mère
Hafida.*

A mes chères sœurs Sara et Chiraz qui n'ont pas cessée et

A mes cher frères Mohamed, Hichem et Ayoub.

Sans oublier mes trinôme Nawel, Malek pour son soutien moral, sa

Compréhension tout au long de ce projet.

Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui

m'apoussé vers le succès.

Chaima

Chapitre I :

Tableau I. 1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....5
Tableau I. 2 : Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption.7

Chapitre II :

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.23
Tableau II. 2 : Classification des colorants synthétiques24
Tableau II. 3 : Classification tinctoriale des colorants et leur utilisation.27
Tableau II. 4 : Représente les techniques de traitements pour les colorants synthétiques.29

Chapitre III :

Tableau III. 1: Les caractéristique du spectrophotomètre cary 60 UV-vis.33
Tableau III. 2: Caractéristiques des produits chimique utilisés.34
Tableau III. 3: Représente les valeurs de λ_{max} tirées des spectres précédents sont rassemblées35
Tableau III. 4: Propriétés physico-chimique des colorants étudiés.36
Tableau III. 5: Variétés de grenadier autorisées à commercialiser en Algérie41
Tableau III. 6: Taux d'humidité pour les deux adsorbant.....45
Tableau III. 7: La densité apparente des deux adsorbant « **Tr** » et « **Pg** ».46
Tableau III. 8: Porosité des deux adsorbant « **Tr** » et « **Pg** ».47
Tableau III. 9: pH de la solution surnageant des deux adsorbants « **Tr** » et « **Pg** ».47
Tableau III. 10: Les conditions opératoires.50
Tableau III. 11: Les conditions opératoires.....51
Tableau III. 12: Constantes de Beer Lambert des deux colorants.54

Chapitre IV :

Tableau IV. 1: Cinétique d'adsorption du BM sur le « Tr » + « Pg » ($C_0= 10\text{mg/l}$, $m=0,5\text{g}$). ..	59
Tableau IV. 2: Cinétique d'adsorption du MO sur le « Tr » + « Pg » ($C_0= 10\text{mg/l}$, $m= 0,5\text{g}$). 59	
Tableau IV. 3: Valeur de capacité d'adsorption pour différentes valeurs de la masse d'adsorbant « Tr » ; « Pg ».	61
Tableau IV. 4: Valeur de la masse d'adsorption pour différentes valeurs de la masse d'adsorbant « Tr » ; « Pg ».	61
Tableau IV. 5: Les résultats du calcul des paramètres des modèle étudiés.	66
Tableau IV. 6: Concentration résiduelles et taux d'élimination des colorants pour le mélange des deux colorants « Tr ».	67
Tableau IV. 7: Concentration résiduelles et taux d'élimination des colorants pour le mélange des deux colorants sur « Pg ».	67

Chapitre I :

Figure I. 1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	3
Figure I. 2 : Schéma de l'adsorption physique	4
Figure I. 3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (1) diffusion externe ; (2) diffusion interne (dans les pores) ; (3) diffusion de surface.....	6
Figure I. 4 : Les différentes zones des isothermes d'adsorption	11
Figure I. 5 : Les différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC.....	12
Figure I. 6 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll	13
Figure I. 7 : Modèle d'une monocouche de Langmuir	14
Figure I. 8 : Schémasyntoptique des différentes voies d'activation de la coque de coco.....	18
Figure I. 9 : Les gels de silice	19
Figure I.10 : Polymères à Haute Performance.	19

Chapitre III :

Figure III. 1: pH mètre WTW 526.....	32
Figure III. 2: Le spectrophotomètre UV-Vis Cary 60.....	33
Figure III. 3: Tourteau de colza def	38
Figure III. 4: Tourteau de colza Margaron	37
Figure III. 5: Tourteau de colza vrac	38
Figure III. 6: Tourteau de soja 48% GM	39
Figure III. 7: Tourteau de soja trace vrac	38
Figure III. 8 : Tourteau de Lin Bio	39
Figure III. 9: Tourteau de Lin Bio	39
Figure III. 10: Tourteaux de cameline	39
Figure III. 11: Tourteau de colza.	40
Figure III. 12: Les graines de tourteau.....	39
Figure III. 13: Fiche commerciale.	40
Figure III. 14: Broyage du tourteau avec un moulin.....	40
Figure III. 15: Tamisage du tourteau.....	40
Figure III. 16 : Schéma de préparation du tourteau.	40

Figure III. 17: Photographie des feuilles, des fleurs et des fruits de grenadier (Anonymel) ..	41
Figure III. 18 : Préparation d'écorces de grenade.	42
Figure III. 19 : Schéma d'activation d'écorce de grenade.....	44
Figure III. 20: Le poids de verre de montre rempli avec « Tr »	46
Figure III. 21: Le poids de verre de montre rempli avec « Pg »	45
Figure III. 22: éprouvette vide et remplie avec « Tr »	47
Figure III. 23 : éprouvette vide et remplie avec « Pg »	46
Figure III. 24: La masse du bleu méthylène « poudre »	49
Figure III. 25: La masse du méthyle orange « poudre ».....	48
Figure III. 26: Solution mère de « BM ».	50
Figure III. 27: Solution mère de « MO ».....	48
Figure III. 28 : Les solution diluées du « BM ».	51
Figure III. 29 : Les solution diluées du « MO ».....	49
Figure III. 30 : Mélange « Tr » + BM	52
Figure III. 31 : Mélange « Pg » + BM	50
Figure III. 32 : Cinétique d'adsorption du MO sur « Tr ».....	52
Figure III. 33 : Cinétique d'adsorption du MO sur « Pg »	50
Figure III. 34 : Schéma de préparation du mélange.....	52
Figure III. 35: Diffusion de photon.....	53

Chapitre VI :

Figure IV. 1: longueur d'onde $\{\lambda = 663\text{nm}\}$	60
Figure IV. 2: longueur d'onde $\{\lambda =466\text{nm}\}$	58
Figure IV. 3: longueur d'onde $\{\lambda =466\text{nm}\}$	60
Figure IV. 4: longueur d'onde $\{\lambda =663\text{nm}\}$	58
Figure IV. 5: Cinétique d'adsorption du BM sur « Tr ».	61
Figure IV. 6: Cinétique d'adsorption du BM sur « Pg ».....	59
Figure IV. 7: Cinétique d'adsorption du MO sur « Tr ».....	62
Figure IV. 8: Cinétique d'adsorption du MO sur « Pg »	60
Figure IV. 9: Effet de la masse de « Tr »	63
Figure IV. 10: Effet de la masse de « Pg ».....	61

Liste des figures

Figure IV. 11: Effet de la masse de « Tr ».	64
Figure IV. 12: Effet de la masse de « Pg ».	62
Figure IV. 13: L'isotherme d'adsorption du « Tr ».	64
Figure IV. 14: L'isotherme d'adsorption du « Pg ».	62
Figure IV. 15: L'isotherme d'adsorption du « Tr ».	65
Figure IV. 16: L'isotherme d'adsorption du « Pg ».	63
Figure IV. 17: Présentation du modèle de Langmuir « Tr +BM ».	66
Figure IV. 18: Présentation du modèle de Langmuir « Pg + BM ».	64
Figure IV. 19: Présentation du modèle de Langmuir « Tr +MO ».	66
Figure IV. 20: Présentation du modèle de Langmuir « Pg + MO ».	64
Figure IV. 21: Présentation du modèle de Freundlich du « Tr +BM ».	67
Figure IV. 22: Présentation du modèle de Freundlich du « Pg + BM ».	65

Liste des abréviations

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	BRUNAUER-EMMET-TELLER
USB	Unités Structurales de Base
pH	Potentiel hydrogène
CO₂	Gaz carbonique
SiOH	Silanol
Si (OH)₄	L'acide Ortho Silicique
Al (OH)₃	Tri-hydroxyde d'aluminium
AlOH	Hydroxyde d'aluminium
Al₂O₃	L'oxyde d'aluminium
H₂O	L'eau
UV-Vis	Spectrophotomètre ultraviolet visible
CO₂	Dioxyde de carbone
NaOH	Hydroxyde de sodium
HCl	Chlorure d'hydrogène
H₂SO₄	L'acide sulfurique
BM	Bleu de méthylène
MO	Méthyle orange
Tr	Le tourteau
Pg	Les peaux de grenades « l'écorce de grenade »
pKa	L'indication de la ((constante d'acidité))
UF	Unité Fourragère
PDIN	Protéines Digestibles dans l'Intestin grêle
PS1	Pseudo première ordre
PS2	Pseudo second ordre

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
q_t	La capacité d'adsorption à l'instant t	[mg/g]
V	Volume de la solution	[l]
m	Masse de l'adsorbant	[g]
C_0	Concentration initiale en adsorbat on phase liquide	[mg/l]
C_t	Concentration à l'équilibre en adsorbat à l'instant t	[mg/l]
q_m	Capacite maximale d'adsorption théorique	[mg/g]
k_1	La constante de vitesse pour une cinétique de PS1	[mn^{-1}]
q_t	La capacité d'adsorption à l'instant t	[mg/g]
K_2	La constante de vitesse de PS2	[mg/g.min]
K_{id}	Constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire	[mg/g min ^{1/2}]
C	Concentration molaire de l'absorbante	[mol/l]
$\frac{X}{m}$	Masse de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant	
$\frac{C}{C}$	Concentration de soluté à l'équilibre	[mg/l]
K et n	Des constantes énergétiques	[sans unité]
q_m	Capacite maximale d'adsorption théorique	[mg/g]
K_L	La constante d'adsorption de Langmuir	[l/mg]
K_F	Les constantes de Freundlich.	[sans unité]
X_0	Masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de charbon	
C_s	Concentration de saturation.	
K	Coefficient déterminé empiriquement.	[sans unité]
R	Constante de gaz parfait	[J/mol. k]
T	Température	[°C]
a et b	Des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant	[sans unité]
λ_{max}	Longueur d'onde maximale	[nm]
H	Humidité	[%]

Liste des symboles

P₁	Le poids de verre de montre rempli, avant séchage	[g]
P₂	Le poids de verre de montre rempli, après séchage	[g]
D	Densité	[Sans unité]
P₀	Le poids de l'éprouvette vide	[g]
P₁	Le poids de l'éprouvette remplie	[g]
ε	La Porosité	[sans unité]
ρ méthanol	Masse volumique de méthanol	[g/cm ³]
C₁	Concentration de la solution mère	[mg/l]
V₁	Volume de la solution mère à prélever	[l]
C₂	Concentration de la solution fille	[mg/l]
V₂	Volume de la solution mère fille	[l]
V	Vitesse d'agitation	[tr/min]
A	Absorbance	[sans unité]
L	L'épaisseur de la cuvette	[cm]
ε	Coefficient d'adsorption molaire	[l/mol.cm]
R²	Le coefficient de corrélation	[sans unité]
t	Temps	[min]
E	Taux élimination pour les mélanges	[%]
C_t	Concentration totale	[sans unité]

Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de deux types de colorant : un colorant cationique le bleu de méthylène « **BM** » et un colorant anionique le méthyle orange « **MO** » sur deux matériaux naturels à base des déchets agricole, à savoir le tourteau brute « **Tr** » et l'écorces de grenade activée « **Pg** » préparés. Les études ont démontré que le « **Tr** » et les « **Pg** » présentent une capacité d'adsorption élevée pour le « **BM et MO** », sois seul ou mélangés. Ces résultats sont attribués à la structure poreuse de ces matériaux et à leur composition chimique, qui contient des composés bioactifs tels que les tanins, les flavonoïdes et les anthocyanes. Plusieurs paramètres influencent l'adsorption, notamment la quantité de l'adsorbant, la concentration du polluant et le pH.

L'étude de l'isotherme d'adsorption montre que les modèles de Langmuir décrit bien les données expérimentales. Les résultats indiquent que le tourteau et l'écorce de grenade sont des matériaux prometteurs pour des applications de purification et de décoloration des eaux

Mots clés : Adsorption, multi-composant, bleu de méthylène, méthyle orange, tourteau, l'écorces de grenade.

المخلص

في هذا العمل، درسنا امتزاز نوعين من الصبغة: صبغة كاثيونية «BM» بالميثيلين الأزرق وصبغة أنيونية برتقالية ميثيل «MO» على مادتين طبيعيتين تستندان إلى النفايات الزراعية، وهما «Tr» و «Pg» قشور الرمان المنشط. أظهرت الدراسات أن «Tr» و «Pg» لهما قدرة امتزاز عالية لـ «MO و BM» إما بمفردهما أو مختلطتين. تُعزى هذه النتائج إلى التركيب المسامي لهذه المواد وتركيبها الكيميائي، الذي يحتوي على مركبات نشطة بيولوجيًا مثل العفص والفلافونويد والأنثوسيانين. تؤثر العديد من البارامترات على الامتزاز، بما في ذلك كمية الامتزاز وتركيز الملوث والأس الهيدروجيني، تظهر دراسة isotherme الامتزاز أن نماذج Langmuir تصف البيانات التجريبية جيدًا. تشير النتائج إلى أن قشور الرمان ووجبة البقر مواد واعدة لتنقية المياه وتطبيقات التبييض.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، متعدد المكونات، الميثيلين الأزرق، ميثيل البرتقال، وجبة البقر، قشور الرمان

Abstract

In this work, we have studied the adsorption of two types of dye: a cationic dye « **BM** » methylene blue and an anionic dye « **MO** » orange methyl on two natural materials based on agricultural waste, namely prepared « **Tr** » and « **Pg** » activated pomegranate bark. Studies have shown that « **Tr** » and « **Pg** » have high adsorption capacity for « **BM and MO** » either alone or mixed. These results are attributed to the porous structure of these materials and their chemical composition, which contains bioactive compounds such as tannins, flavonoids and anthocyanins. Several parameters influence adsorption, including the amount of adsorbent, the concentration of the pollutant and the pH,

The study of the adsorption isotherm shows that the Langmuir models describe the experimental data well. Results indicate that pomegranate meal and bark are promising materials for water purification and bleaching applications.

Keywords: Adsorption, multi-component, methylene blue, orange methyl, meal of the cow, pomegranate peel.

Remerciement

Dédicace

Liste Des Tableaux

Liste Des Figure

Liste des Abréviations

Liste des symboles

Introduction Générale 1

Chapitre I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION ET LES ADSORBANTS

I.1. Introduction	3
I.2. Définition.....	3
I.3. Les types d'adsorption.....	3
I.3.1. Adsorption chimique « chimisorption »	4
I.3.2. Adsorption physique « physisorption »	4
I.3.3. La différence entre chimisorption et physisorption.....	5
I.4. Mécanisme d'adsorption	5
I.5. Les Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	7
I.6. La cinétique d'adsorption.....	7
I.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	8
I.6.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	8
I.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	9
I.7. Adsorption mono-composant	9
I.8. Adsorption multi composants.....	10
I.9. Les formes et les modèles des isothermes d'adsorption.....	11
I.9.1. Les forme générale des isothermes.....	11
I.9.2. Les classification des isothermes selon Giles et coll.....	12
I.9.3. Les modèles des isothermes d'adsorption.....	14
I.10. Généralités sur les adsorbants.....	16
I.10.1. Les critères de choix d'adsorbants	16

I.10.2. Les Différents types d'adsorbants	17
I.10.3. Les propriétés physique des adsorbants	20
I.11. Les Domaines d’application de l’adsorption	21
I.12. Conclusion	21

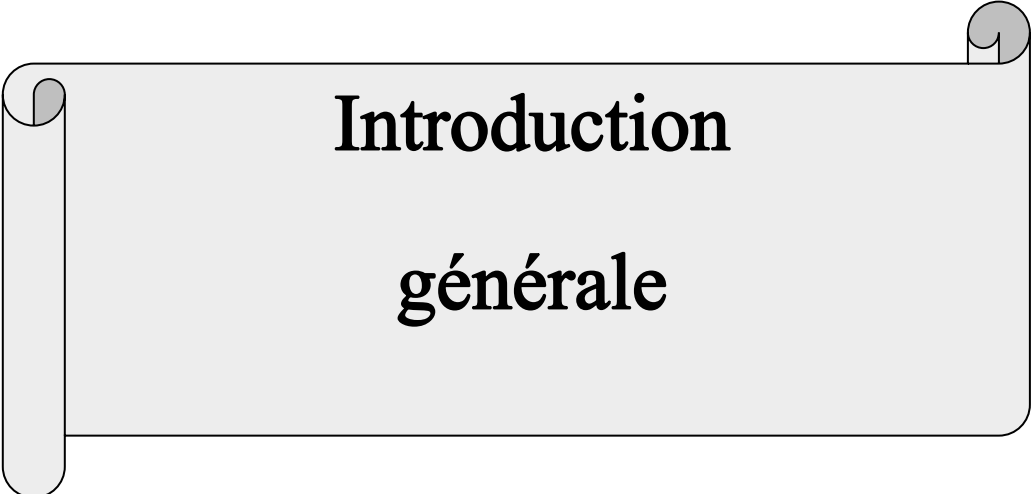
Chapitre II : LES COLORANTS

II.1. Introduction	22
II.2. Historique	22
II.3. Définition.....	22
II.4. Classification des colorants	23
II.5. L’pplication des Colorants	26
II.6. La Toxicité	26
II.7. Caractéristiques et propriétés générales des colorants et leurs utilisations	27
II.8. Inconvénients des colorants sur la santé humaine et sur l’environnement.....	28
II.9. Procédés d’élimination des colorants	29

Chapitre III : MATERIELES ET METHODES

III.1. Introduction.....	31
III.2. Matériels	31
III.3. Appareillages	31
III.3.1. pH mètre.....	32
III.3.2. L’agitateur	32
III.3.3. L’étuve.....	32
III.3.4. Centrifugeuse	32
III.3.5. Balance analytique	32
III.3.6. Plaque chauffante	33
III.3.7. Le spectrophotomètre UV –Visible.....	33
III.4. Produits chimiques utilisés	34
III.5. Les composants Utilisée	34
III.5.1. Méthyle orange (MO).....	34
III.5.2. Définition de bleu de méthylène (BM).....	34
III.6. Propriétés physico-chimiques des colorants	36
III.7. Préparation et caractérisation de l’adsorbant	37
III.7.1. Le tourteau.....	37

III.7.2. Description du grenadier	41
III.8. Détermination d'humidité des deux adsorbants.....	44
III.9. Détermination de la densité apparente	45
III.10. Détermination de la porosité.....	46
III.11. Détermination du pH.....	47
III.12. Préparation de la solution d'étalonnage.....	48
III.13. Effet de temps de contact.....	49
III.14. La masse des adsorbants	50
III.15. Isotherme d'adsorption du BM et MO.....	51
III.16. Préparation de l'adsorption multi composant	52
III.17. Additivité des absorbances	52
III.17.1. Loi de Beer-Lambert.....	54
III.17.2. Analyse multi-composants	55
Chapitre IV :Résultats et interprétations	
IV.1. Introduction	58
IV.2. Les courbes d'étalonnage du « BM & MO ».....	58
IV.3. Effet de temps de contact.....	59
IV.4. Effet de la masse des adsorbants	61
IV.5. Isotherme d'adsorption du BM et MO	62
IV.5.1 Isotherme de Langmuir	64
IV.5.2 Modèle de Freundlich.....	65
IV.6. Adsorption multi composants « BM et MO »	67
Conclusion générale.....	69
Référence bibliographique	



Introduction
générale

L'eau est un élément indispensable à la survie des êtres vivants. C'est la substance la plus remarquable et unique car elle se renouvelle naturellement. Il est utilisé pour les besoins quotidiens (hygiène personnelle, assainissement, entretien de la maison et diverses tâches ménagères), mais aussi dans l'industrie, l'agriculture, l'aquaculture, etc. Sans eau, la vie telle que nous la connaissons ne peut se développer.

La dégradation de l'environnement due à la pollution de l'eau par des produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, colorants, produits pharmaceutiques, hydrocarbures, organiques et inorganiques) présente un défi particulier au niveau international. Dans certains cas, la pollution peut être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule sur un sol très acide. En revanche, la plupart du temps, ce sont les actions humaines qui polluent l'eau.

A l'heure actuelle, les colorants synthétiques occupent une place importante dans le domaine industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie papetière, la cosmétique, l'agroalimentaire et surtout l'industrie textile. Ce qui génère une pollution aqueuse due aux effluents chargés de ces colorants. Pour réduire les effets néfastes de ces derniers de nouvelles technologies de traitement de l'eau fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi eux, l'adsorption, très utile industriellement, notamment pour la séparation des composés toxiques, réfractaires et non biodégradables.

L'adsorption mono-composant fait référence à l'adsorption d'une seule substance sur une surface solide. Dans ce cas, le matériau adsorbant attire et retient sélectivement les molécules ou les atomes d'un composant spécifique de la phase fluide. La force motrice de l'adsorption mono-composant est généralement l'interaction attractive entre l'adsorbant et les molécules adsorbées, qui peut être due à diverses forces physiques et chimiques telles que les interactions de van der Waals, les liaisons hydrogène ou les forces électrostatiques. Le comportement d'adsorption dans les systèmes mono-composants peut être décrit à l'aide d'isothermes, qui relient la quantité d'adsorbant sur la surface à sa concentration dans la phase fluide dans des conditions d'équilibre. Les isothermes couramment utilisées comprennent les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

L'adsorption multi-composant implique l'adsorption simultanée de plusieurs substances sur une surface solide. Contrairement à l'adsorption mono-composant, c'est un processus qui permet éliminer au moins deux polluants qui s'adsorbent en même temps avec

un degré de compétition différent dépendant de plusieurs paramètres thermodynamiques, physique ou chimique.

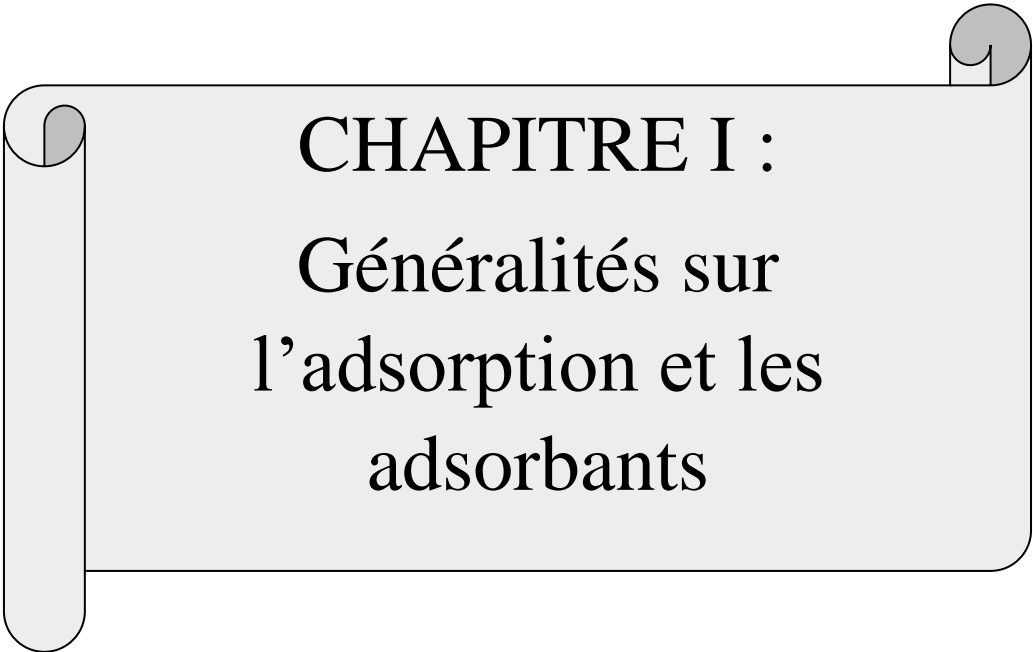
Ces dernières années, les chercheurs se sont concentrés sur le développement de nouveaux adsorbants, naturellement abondants, Economiquement rentable et efficace pour traiter les eaux chargées en colorants.

L'objectif principale de notre travail était d'évaluer un déchet végétal à l'état brut « **Tr** » et un déchet végétal activé « **Pg** » comme adsorbant pour l'élimination des polluants des colorants synthétiques, Il s'inscrit aussi dans le processus de développement de méthodes et de recherche de nouveaux matériaux efficaces et peu coûteux pour la pollution des eaux usées.

Une étude cinétique est thermodynamique de l'adsorption mono-composant et multi-composant de ces deux colorants, sur les bio-adsorbants a été effectuer.

Notre mémoire de Master est organisé en quatre principaux chapitres en plus de l'introduction générale et de la conclusion générale.

- ❖ Le premier Chapitre présente la théorie d'adsorption statique pour les mono-composants puis les multi-composants englobant plus de détails sur les phénomènes d'adsorption, les facteurs d'influence, caractéristique de la molécule, les types d'adsorption la modélisation des isothermes et les types des adsorbants.
- ❖ Le deuxième chapitre consacré aux colorants, leur classification et leurs effets sur la santé humaine et l'environnement.
- ❖ Le troisième chapitre présente un aperçu sur les colorants étudiés, les méthodes de préparation des adsorbants et les démarches expérimentales.
- ❖ Le dernier chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du bleu de méthylène (BM) et de méthyle orange (MO) seuls et mélangés par adsorption sur les matériaux préparés. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer les deux colorants. Nous avons donc établi les isothermes d'adsorption du BM et appliqué les modèles de Freundlich et de Langmuir.



CHAPITRE I :
Généralités sur
l'adsorption et les
adsorbants

I.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [1].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption [1].

I.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface, réversible ou irréversible [2] par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses, [3]. L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat surface solide.

De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [4].

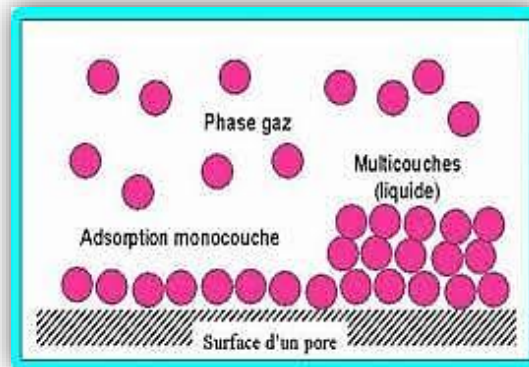


Figure I. 1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [5].

I.3. Les types d'adsorptions

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [6-7].

I.3.1. Adsorption chimique « chimisorption »

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalente (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. Ce phénomène est plus lent, très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz, une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement [8].

I.3.2. Adsorption physique « physisorption »

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [9]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [10]. La physisorption est rapide et réversible. Généralement limité par les phénomènes de diffusion [11]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court [12, 13].

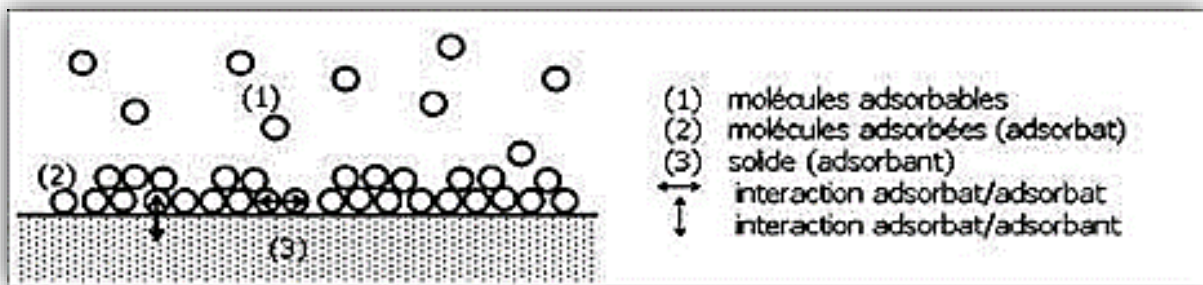


Figure I. 2 : Schéma de l'adsorption physique [14].

I.3.3. La différence entre chimisorption et physisorption

Tableau I. 1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [4].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 40 KJ/mole	>40 KJ/mole
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat

I.4. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- ✓ **1ère étape (La diffusion externe)** : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- ✓ **2ème étape (La diffusion interne)** : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

- ✓ **3ème étape** : La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D).
- ✓ **4ème étape** : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [7].

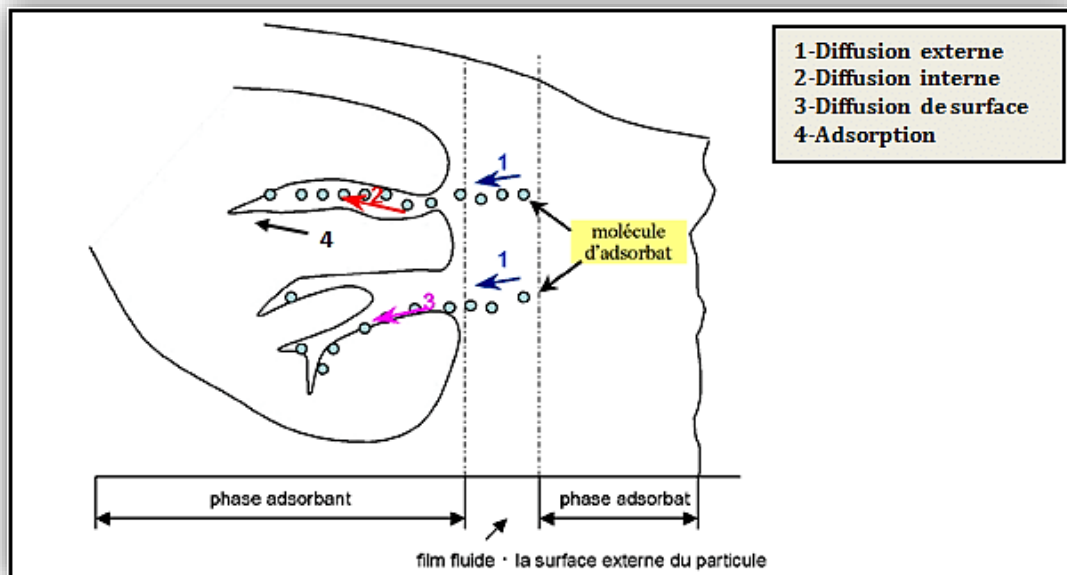


Figure I. 3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (1) diffusion externe ; (2) diffusion interne (dans les pores) ; (3) diffusion de surface.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués :

- ❖ Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions ;
- ❖ Adsorption par liaison hydrogène ;
- ❖ Adsorption par les forces de Van der Waals ;
- ❖ Rétention hydrophobe.

I.5. Les Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Tableau I. 2 : Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption.

Les facteurs	Les conditions opératoire
Adsorbant	<ul style="list-style-type: none"> - La surface spécifique ; - La nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à sa surface.
Adsorbat	<ul style="list-style-type: none"> - Taille moléculaire ; - Polarité ; - Solubilité : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ; - Masse moléculaire.
Les conditions opératoires	<ul style="list-style-type: none"> - Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ; - Le pH du milieu ; - La vitesse d'agitation ; - La température de la solution ; - La concentration en adsorbat et en adsorbant.

I.6. La cinétique d'adsorption

Calcul de capacité d'adsorption La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un polluant est donnée par la formule suivante [15-16] :

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

q_t: quantité adsorbé a l'instant « t » en (mg/g) ;

C₀ : Concentration initiale du polluant a l'instant t en (mg / l) ;

C_t : Concentrations du polluant à l'instant t en (mg / l) ;

V : volume de la solution du polluant en (l) ;

m : masse de l'adsorbant utilisée en (g).

I.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (I-1)$$

Où

k₁ : la constante de vitesse pour une cinétique de PS1 (**mn-1**).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant **t** en (**mg/g**).

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

Après intégration de l'équation (I.1) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [10-15]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (I-2)$$

La quantité adsorbée à l'équilibre **q_e** et la constante de vitesse **k₁** peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine.

I.6.2. Modèle du pseudo-second ordre

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. L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (I-4)$$

k₂: la constante de vitesse de PS2 (**mg/g.min**).

L'intégration de l'équation (I-4) devient :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + t \cdot \left(\frac{1}{q_e} \right) \quad (I-5)$$

La quantité adsorbée **q_e** et la constante de vitesse **k₂** peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe $\frac{t}{q_t}$ en fonction de **t**.

I.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [16].

L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [15-16] :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (I.6)$$

k_{id} : Constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g min}^{1/2}$).

C : Constante.

Les valeurs de k_{id} et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de q_t en fonction de $t^{1/2}$.

Dans la plupart des études, la courbe obtenue par ce modèle présente une multilinéarité généralement assimilée aux étapes successives de diffusion durant le processus d'adsorption.

I.7. Adsorption mono-composant

❖ Principe

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant. La fixation provient de l'établissement, entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40(kJ/mol).

On parle aussi d'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grande intensité (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique), ce qui rend en général le processus irréversible.

La relation empirique de Freundlich relie la pseudo-concentration à la surface du solide à la concentration dans la phase porteuse fluide.

À l'équilibre, on a :

$$X/m = K C^{\left(\frac{1}{n}\right)}$$

Avec :

X/m : masse de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant ;

C : concentration de soluté à l'équilibre ;

K et **n** : sont des constantes énergétiques.

Remarque :

À T= cte il s'agit d'isothermes de Freundlich. L'adsorption est favorisée :

- Pour l'adsorbant, par une faible granulométrie (la taille des grains doit être proche de la taille moléculaire), donc une grande surface spécifique (la surface accessible aux solutés doit être maximale).
- Pour l'adsorber, une masse moléculaire élevée, [23].

I.8. Adsorption multi composants

Le milieu à traiter est souvent un mélange dont plusieurs des constituants sont susceptibles d'être adsorbés. La capacité d'adsorption d'un polluant peut, de ce fait, être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive.

La sélectivité de l'adsorbant est alors déterminante. Elle représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables. Par exemple, au sein d'une même famille de molécule, la capacité augmente avec la masse moléculaire. De grosses molécules pourront ainsi venir déplacer de plus petit (élution préférentielle) [24]

La cinétique d'adsorption et la capacité de différents adsorbants ont été très étudiées. Dans la plupart des cas, les études ont été limitées aux faibles températures (273-400K) et aux faibles pressions partielles (0-1bar). La plupart des données publiées correspondent à des isothermes de corps purs. On dispose de très peu de données d'adsorption de mélanges multi-composants qui correspondent plus à la réalité industrielle [25].

I.9. Les formes et les modèles des isothermes d'adsorption

I.9.1. Les formes générales des isothermes

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en général trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier des solutés ou solvant d'un mélange aqueux [17].

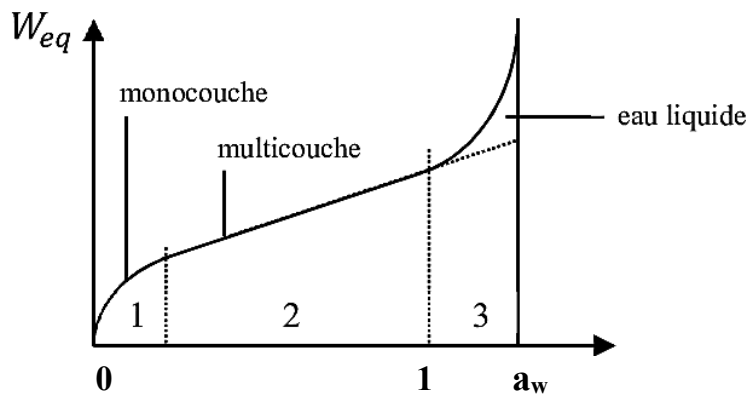


Figure I. 4 : Les différentes zones des isothermes de adsorption [17].

❖ **Zone 1 :** Constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du produit. Elle est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores du produit. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée [17].

❖ **Zone 2 :** Adsorption des molécules sur la monocouche initiale. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide [17].

❖ **Zone 3 :** Eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau micro capillaire constitue une phase continue [17].

Cette description très générale des isothermes d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC qui a établi six types différents d'isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité (cf. **Figure I.4**).

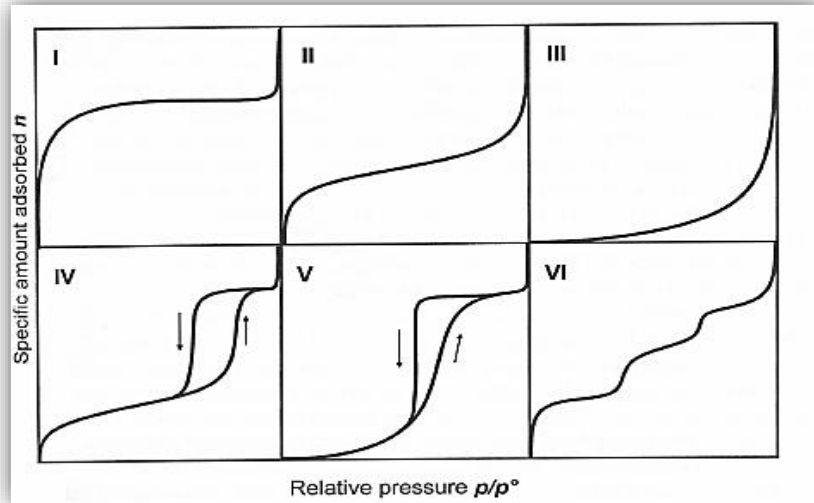


Figure I. 5 : Les différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC.

- ❖ **Type I :** Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de p/p_s , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
- ❖ **Type II :** Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.
- ❖ **Type III :** Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux : gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- ❖ **Type IV :** L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- ❖ **Type V :** Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux / gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- ❖ **Type VI :** Ce type d'isotherme en « marche » est très rare. Il est rencontré uniquement pour des surfaces très homogènes [17].

I.9.2. Les classifications des isothermes selon Giles et coll

La classification des isothermes d'adsorption la plus employée est celle proposée par Giles et coll. D'après cette classification (**Figure I.6**), quatre principaux types d'isothermes

peuvent être identifiés selon la forme initiale de la courbe d'isotherme : type C (Partition Constante), type L (Langmuir), type H (Haute affinité) et type S (Sigmoide).

Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes ligne droite croissante ceci signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant) [18].

Les isothermes de type H

La partie initiale de cette isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée apparait importante à concentrations quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [19].

Les isothermes de type L

Cette isotherme est typique à celle présentée par Langmuir. Dans ce cas le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [20].

Les isothermes de type S

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [1].

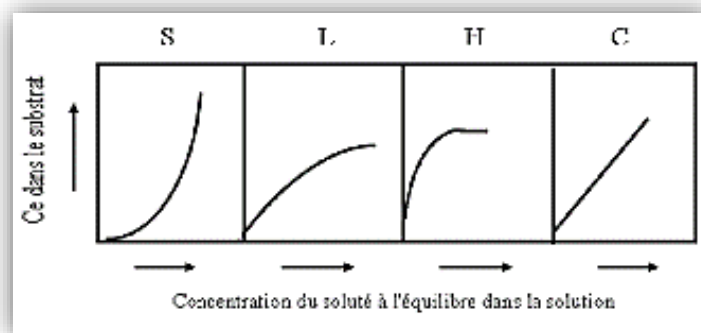


Figure I. 6 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll [22].

I.9.3. Les modèles des isothermes d'adsorption

Isotherme de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir (**Figure I-7**) [26,27].

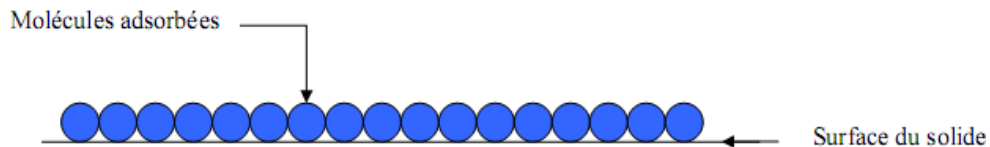


Figure I. 7 : Modèle d'une monocouche de Langmuir [21].

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation I-1 [27].

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (I.7)$$

Avec :

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : Constante d'adsorption de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

Les deux constantes K_L et q_m peuvent être calculés à partir de la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (I.8)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K_L \cdot q_m)$ [5]

Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) permet une représentation dans la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation

de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerne plusieurs sites d'adsorption (Surface d'adsorption hétérogène : sites d'adsorption énergétiquement différents). La relation de Freundlich est définie par [28] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.9)$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (**mg/g**).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (**mg/l**).

K_F et **1/n** : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.10)$$

En traçant **ln q_e** en fonction de **ln C_e**, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine **ln K_F** [29].

Modèle de BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T)

L'isotherme de (B.E.T) a été proposée en 1938. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Formation de plusieurs couches successives de molécules sur l'adsorbant.
- ✓ La surface de l'adsorbant est plane
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- ✓ La chaleur d'adsorption de la 1^{ère} couche est uniforme.
- ✓ La chaleur d'adsorption des couches suivantes est assimilée à la chaleur de liquéfaction.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{K C_e X_0}{(C_s - C_e) \left[1 + \frac{(K-1)C_e}{C_s} \right]} \quad (I.11)$$

Avec :

X₀ : Masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de charbon

C_s : Concentration de saturation.

K : Coefficient déterminé empiriquement.

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l).

On utilise la transformation de la (BET) suivante :

$$\frac{C_e}{\frac{X}{m}(C_s - C_e)} = \frac{1}{K X_0} + \frac{(k-1) C_e}{K X_0 C_s} \quad (\text{I.12})$$

Modèle de Temkin

L'isotherme de TEMKIN est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide. L'équation de TEMKIN formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides [30]. La forme de l'isotherme de TEMKIN à l'équilibre s'écrit [31] :

$$q_e = \frac{R.T}{b} \times \ln(a \times C_e) \quad (\text{I.13})$$

Sous sa forme linéaire :

$$q_e = B \times \ln a + B \times \ln C_e \quad (\text{I.14})$$

Avec :

$$B = RT/b$$

a Et **b** sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant

En posant (**q_e**) en fonction de (**lnC_e**) on obtient une droite de pente **B** et d'ordonnée à l'origine **B.lna**, cela permet la détermination des deux paramètres de TEMKIN, **a** et **b**.

I.10. Généralités sur les adsorbants

Les adsorbants sont des solides poreux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m² /g et jusqu'à plus de 1000 m² /g) afin de maximiser la capacité d'adsorption. Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée. Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées [32].

I.10.1. Les critères de choix d'adsorbants

La condition nécessaire pour obtenir une séparation entre le solvant et les solutés est de disposer d'un adsorbant vis-à-vis duquel l'adsorbabilité du solvant est inférieure à celle du soluté. Le choix de l'adsorbant peut être difficile et parfois impossible [4].

Pour cette raison : Les adsorbants doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont [33] :

- Présenter une surface spécifique assez importante ;
- ✓ Haute capacité d'adsorption ;
- ✓ Grande efficacité ;
- ✓ Sélectivité élevée ;
- ✓ Résistance physique ;
- ✓ Inertie chimique ;
- ✓ Aptitude à être régénéré facilement ;
- ✓ Prix peu élevé.

I.10.2. Les différents types des adsorbants

L'efficacité d'adsorption est fonction des natures de l'adsorbant et de la molécule piégée (l'adsorbat). Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse [34].

a. Charbon actif

Le charbon actif (ou activated carbon) ou encore charbon activé est matériau noir, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse, [34]. Ils sont obtenus par traitement spécial (pyrolyse) de charbons naturels (anthracite, tourbe) ou artificiels (bois de noix de coco carbonisé), [35]. Les diamètres des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de poudre, granulés pu extrudés (**Figure I.8**).

La pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéros atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire

du produit carbonisé. Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire. [35]

L'activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB) (**Figure I.8**). L'espace entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape.

Exemple : Schéma-synoptique-des-différentes-voies-d'activation-de-la-coque-de-coco-au-charbon.

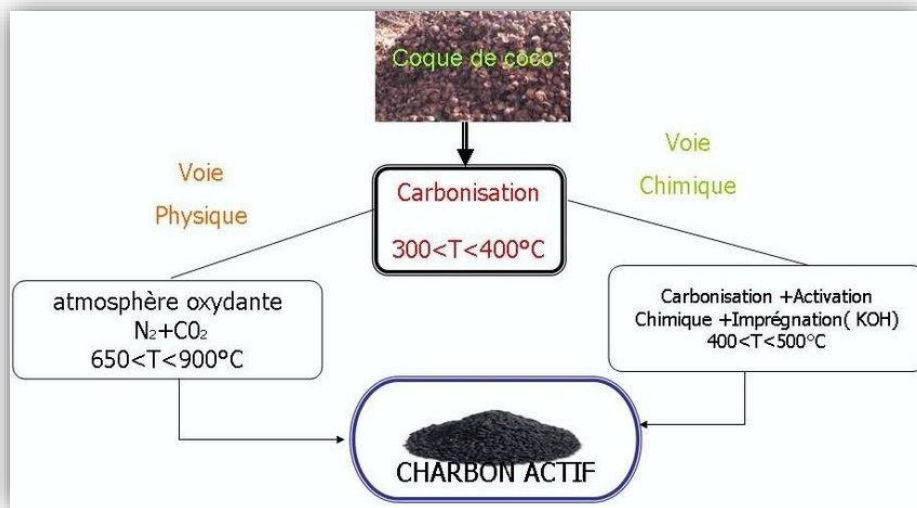


Figure I. 8 : Schéma synoptique des différentes voies d'activation de la coque de coco au charbon [36].

b. Gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique, [34].



Figure I. 9 : Les gels de silice [37].

c. Les polymères

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000 \text{ (m}^2/\text{g)}$ [34].



Figure I. 10 : Polymères à Haute Performance.

d. Les adsorbants organiques

Résines macromoléculaires à des surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 (m^2/g), leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible), [38].

e. Les adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers, bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m^2/g). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend du pH et de leur méso porosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc., [38].

f. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une Surface spécifique de 300 m^2/g .

I.10.3. Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques [39] ; porosité interne ;

- Masse volumique apparente de la couche en vrac ;
- Masse volumique de la particule ;
- Masse volumique vraie ;
- Surface spécifique des pores ;
- Rayon moyen des pores ;

Capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais. Le tableau suivant résume les propriétés de quelques adsorbants.

I.11. Les domaines d'applications de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultant de trois caractéristiques qui la différencie des autres procédés de séparation, à savoir [40] :

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confère au produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants de mélange.

Parmi les applications, on cite :

- ✓ Le séchage, la purification et désodorisation des gaz ;
- ✓ Purification des liquides particulièrement le traitement des eaux potables ;
- ✓ L'élimination des polluants dans les eaux résiduaires industrielle ou alimentaire
- ✓ Récupération de gaz carbonique (CO₂) des fumés industriels.

I.12. Conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption [5].



CHAPITRE II :

Les colorants

II.1. Introduction

Différentes industries utilisent les colorants synthétiques pour teindre leurs produits y compris l'industrie textile. Dans le procédé de teinture, l'industrie textile utilise environ 1 m^3 d'eau pour le traitement d'une tonne de textile. L'utilisation intensive des colorants a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans l'alimentation. Il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques. La présence de ces espèces dans l'eau, même à de faibles quantités, est très visible et indésirable. Leur présence dans les milieux aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux.[39]

II.2. Historique

Les premiers travaux de recherche faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles sont datés de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'Ally toluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique, l'industrie des colorants synthétiques était alors née [40]. Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne [37]. La production mondiale est estimée à 800 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [41].

II.3. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylene, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée, [42].

Tableau II. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [43,44,45,46].

Les groupements Chromophores	Les groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I-)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br-)
Azoxy (-N=N OU -N - N-)	Chloro (Cl-)
↓ \ /	
O O	

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères :

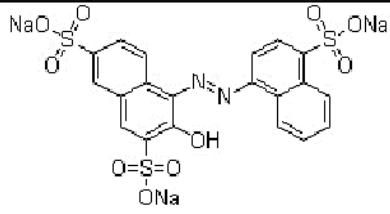
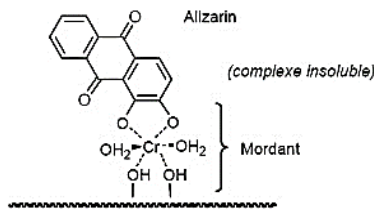
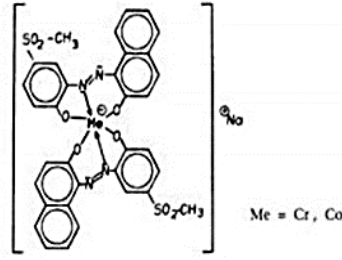
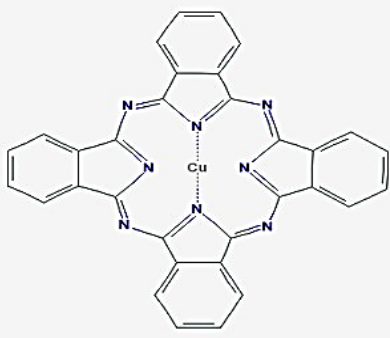
- ✓ Résistance à l'abrasion ;
- ✓ Stabilité photo lytique des couleurs ;
- ✓ Résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

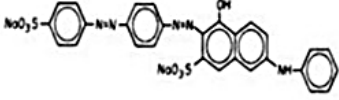
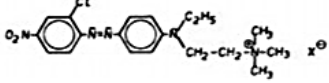
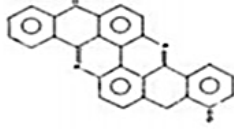
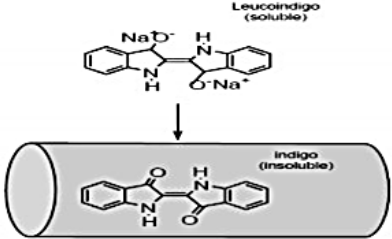
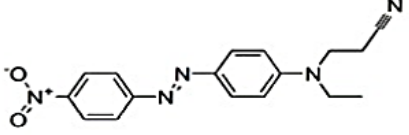
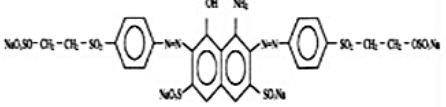
II.4. Classifications des colorants

Si la classification présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, 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 du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

Tableau II. 2 : Classification des colorants synthétiques [47].

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
acides	- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	azoïques	
mordant	- laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	<p>Allizarin (complexe insoluble)</p> 
métallifères	- fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)	 <p>Me = Cr, Co</p>
Pigments	utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd, Cr.	

<p>Directs</p>	<p>- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton</p>	<p>Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose</p>	
<p>Basiques (cationiques)</p>	<p>Fibres : acryliques, polyamide</p>	<p>Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire</p>	
<p>au Soufre</p>	<p>coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie</p>	<p>structure chimique exacte n'est pas toujours connue</p>	
<p>de Cuve et leurs Leuco-esters</p>	<p>teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques</p>	<p>indigoïdes et anthraquinoniques</p>	<p>Colorant de cuve</p>  <p>Colorant leuco-esters</p> 
<p>Dispersés</p>	<p>Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique</p>	<p>- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible</p>	
<p>Réactifs</p>		<p>Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile</p>	

II.5. L'application des Colorants

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

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques. [48]

II.6. La Toxicité

La variété de colorants synthétiques libérés par les industries peut provoquer une coloration anormale des eaux et constituer une menace pour la sécurité de l'environnement. Les colorants peuvent affecter l'activité photosynthétique de la vie aquatique en raison de la diminution de la pénétration de la lumière et peuvent également être toxiques pour certaines espèces aquatiques en raison de la présence de métaux, de composés aromatiques, etc. [49, 50,51].

De plus, les colorants sont également cancérigènes, mutagènes ou tératogènes. Ils peuvent causer de graves dommages aux êtres humains, tels qu'un dysfonctionnement des reins, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central [52]. Ils peuvent aussi provoquer une mutagenèse, des fractures chromosomiques, une cancérogenèse et une toxicité respiratoire. Les colorants azoïques ne sont toxiques qu'après clivage réducteur de la liaison azoïque en amines libres. La plupart des amines libérées par le clivage azoïque réducteur

sont aromatiques, c'est-à-dire des anilines substituées. La toxicité des colorants azoïques serait donc basée sur la toxicité de l'amine aromatique [53].

II.7. Caractéristiques et propriétés générales des colorants et leurs utilisations

Cette classification repose sur le domaine d'utilisation. 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. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes[44, 48, 54].

Tableau II. 3 : Classification tinctoriale des colorants et leur utilisation [55,56].

Colorants	Caractéristiques et propriétés Générales	Utilisations
Acides ou anioniques	-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. -Affinité élevée aux fibres textiles.	-Polyamide (70 à 75%) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques
Basiques ou cationiques	-Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques). -Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres. -Faible résistance à la lumière.	Fibres : acryliques, polyamide
Colorants de cuve	-Insolubles dans l'eau.	-Teinture et l'impression du coton et des fibres cellulosiques Polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques
Directs ou substantifs	-Capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. -Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton). -Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavages.	-Viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton.
	-Présence de groupes chromophore issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines.	-Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des

Colorants réactifs	-Présence d'une fonction chimique réactive du type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. -Solubles dans l'eau.	liaisons covalentes avec le support textile
Colorants à mordant	-Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.	-Laine. -Soie.
Colorants dispersés	-Très peu solubles dans l'eau. -Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.	- Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamides et d'acrylique.

II.8. Les inconvénients des colorants sur la santé humaine et sur l'environnement

- Les colorants aminés provoquent des irritations de la peau et des dermites ;
- La production d'eczéma et d'ulcération chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane ;
- Des colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes provoquent des réactions allergiques, asthme et surtout des dermites eczémateuses ;
- Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie ;
- Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée ;
- Les colorants qui se trouvent dans les rejets d'effluents des industries textiles dans les rivières peuvent nuire des espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux ;

- Absorption et réflexion de la lumière du soleil entrant dans l'eau par les colorants ce qui diminue l'activité photosynthétique des algues et des plantes aquatiques ;
- Les colorants ne sont pas biodégradables (à cause de leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes) ils cloront les eaux résiduaires même à des quantités très faibles et donc un effet visuellement inquiétant ;
- Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme et causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée. [57,55, 58]

II.9. Procédés d'élimination des colorants

Tableau II. 4 : Représente les techniques de traitements pour les colorants synthétiques [36, 59, 60].

Technologies	Avantages	Inconvenient
Coagulation/Floc culation	<ul style="list-style-type: none"> -Équipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO -Coût très abordable 	<ul style="list-style-type: none"> -Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	<ul style="list-style-type: none"> -Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités -Bonne capacité d'élimination des colorants 	<ul style="list-style-type: none"> -Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Prée post traitement nécessaires
	<ul style="list-style-type: none"> -Réduction efficace de la couleur 	<ul style="list-style-type: none"> -Investissement et cout de fonctionnements élevés -Lente limité en volume

Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> -Technologie simple -Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants 	<ul style="list-style-type: none"> -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> -Traitement de gros volumes -Opération simple -Réduction efficace de la couleur - Destruction effective des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> Investissements et fonctionnement très coûteux -Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydations inconnues -Production de boue
Procédés biologiques	<ul style="list-style-type: none"> -Approprié pour les colorants insolubles -Réduction de la couleur 	<ul style="list-style-type: none"> -Spécifique à certains colorants -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Fortes consommations énergétiques -Produits de dégradation inconnus -Formation de boue



CHAPITRE III :
Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Les points développés dans ce chapitre font le tour de la procédure expérimentale suivie pour la réalisation de notre travail, on y trouve essentiellement la liste du matériel et appareillages utilisés, la méthode suivie pour la préparation de l'adsorbant, le déroulement des expériences et la méthode d'analyse choisie.

III.2. Matériels

- ❖ Bêchers (1000 ml, 250 ml) ;
- ❖ Fioles (1000 ml, 500ml, 250 ml, 100ml, 50 ml) ;
- ❖ Erlenmeyers ;
- ❖ Verre de montre ;
- ❖ Pipettes graduées ;
- ❖ Eprouvette graduée ;
- ❖ Entonnoirs ;
- ❖ Tubes à essai ;
- ❖ Barreaux magnétiques ;
- ❖ Pissettes ;
- ❖ Tamis ;
- ❖ Burette.

III.3. Appareillages

- ❖ pH mètre ;
- ❖ Etuve ;
- ❖ Centrifugeuse type (Hettich-Universal.2S);
- ❖ Plaque chauffante magnétique multipositions (VELP.SCIENTIFICA.AM4 Multiple Heating Magneting Stirrer) ;
- ❖ Spectrophotomètre UV-visible ;
- ❖ Une balance analytique ;
- ❖ L'agitateur.

III.3.1. pH mètre

Des solutions aqueuses de colorant a été réalisée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque WTW 526 muni d'une électrode combinée en verre pour la mesure du pH et d'une sonde en acier pour la lecture de la température. Le pH des solutions aqueuses de colorant ont été ajustées par ajout de la solution de chlorure d'hydrogène (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentrations égales 0,1N.



Figure III. 1: pH mètre WTW 526.

III.3.2. L'agitateur

Appareil qui mélange uniformément la solution à préparer.

III.3.3. L'étuve

Est un appareil de chauffage fonctionnant le plus souvent à la pression atmosphérique (parfois sous vide ou sous gaz neutre) et permettant d'effectuer divers traitements thermiques à température réglée. Les laboratoires d'analyse ou de recherche en sont souvent pourvus.

III.3.4. Centrifugeuse

La séparation du mélange a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20 dont la vitesse de centrifugation été fixée à 6000 tr /min pendant 10 minutes.

III.3.5. La balance analytique

Toutes les pesées ont été faites sur une balance analytique de marque SCALTECSBC32, de précision égale à $\pm 0,0001$ g.

III.3.6. La plaques chauffante

La vitesse d'agitation des solutions et la température ont été contrôlées sur une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.

III.3.7. Le spectrophotomètre UV –Visible

Le spectrophotomètre UV-Vis Cary 60 possède une gamme de longueurs d'onde de 190 à 1100 nm qui peut être balayée en moins de trois secondes. Notre spectromètre UV-Vis flexible peut être équipé de cuvettes à grande longueur de trajet et d'accessoires de transmission ou de réflectance d'échantillons solides.

Tableau III. 1: Les caractéristique du spectrophotomètre cary 60 UV-Vis.

Spectre	Visible – UV
Source lumineuse	Xénon
Mode de mesure	En réflexion, en transmission
Autres caractéristiques	Benchtop
Applications techniques	De mesure
Longueur d'onde	Min : 190nm Max : 1100nm
Largeur	477 mm (18,78 in)
Profondeur	(567 mm (22 in))

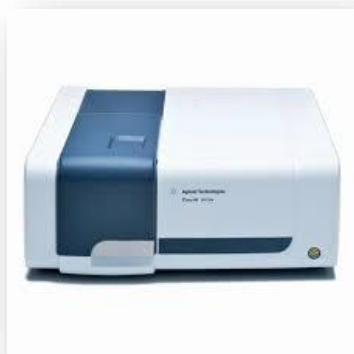


Figure III. 2: Le spectrophotomètre UV-Vis Cary 60.

III.4. Les produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés et leurs caractéristiques sont donnés dans le tableau.

Tableau III. 2: Les caractéristiques des produits chimique utilisés.

Produit Chimique	Formule chimique	Masse molaire (g /mol)	Pureté (%)	Marque
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40,00	98	SIGMA-ALDRICH
L'acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,079	95	Honeywell-Fluka

III.5. Les composants Utilisée

✚ Le bleu de méthylène (BM) ;

✚ Le Méthyle orange (MO).

III.5.1. La définition du méthyle orange (MO)

L'adsorbat étudié est le méthyle orange, c'est un indicateur coloré et encore appelé Orangé III, tropéoline D, hélianthine, ou orangé de diméthyle aniline. Utilisé est fourni par Aldrich, sa pureté est de 99% [62].

Le Méthyle orange (MO), acide complexe, [acide p-diméthyle amino-azobenzène sulfonique (forme acide) p-diméthyle amino-azobenzène-sulfonate de sodium (sel de sodium)] est un colorant de forme cristaux orange de formule brute C₁₄H₁₄N₃NaO₃S lorsqu'il est sous forme de sel [62].

Le couple acide-base correspondant est C₁₄H₁₄N₃O₂S-OH / C₁₄H₁₄N₃O₂S-O. Le pKa de ce couple est 3,39.

III.5.2. La définition du bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène est une molécule organique de formule brute C₁₆H₁₈ClN₃S. Il est aussi appelé méthyl-thioninium ou chlorure de tétra-méthyl-thionine, dont la base ammonium, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN.

Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué

d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Il se conserve au moins un an en flacon bien fermé.

III.5.2.1. La toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [63].

L'exposition aigue à ce produit causera :

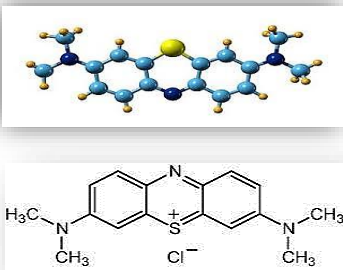
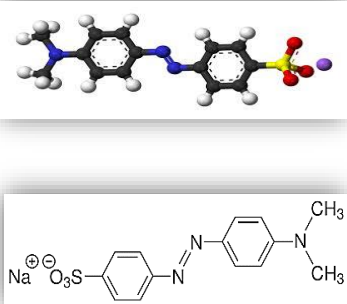
- ❖ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux ;
- ❖ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque ;
- ❖ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [64].
- ❖

Tableau III. 3: Les valeurs de λ_{\max} tirées des spectres précédents sont rassemblées.

Les colorants	λ_{\max} (nm)
Bleu de méthylène « BM »	663
Méthyle Orange « MO »	466

III.6. Les Propriétés physico-chimiques des colorants

Tableau III. 4: Les propriétés physico-chimique des colorants étudiés.

Nom	Bleu de méthylène	Méthyle orange
Famille	Colorant cationique	Colorant anionique
Classe	Diarylméthane - thianizinique	Colorants azoïques
Formule Chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Structure		
Etat physique	Solide	Solide
Colore index	Basic Blue 9	Orange
Masse molaire (g/mol)	319,86	327,33
Point de fusion °C	180	>300 °C
pH	3 (10 g/l, H ₂ O, 20 °C)	6.5 (5g / l, H ₂ O, 20 °C)
pKa	3.8	3.47 in water at 25 °C (77 °F)
Densité	400 - 600 kg/m ³	0.987 g / ml à 25 ° C
La stabilité	Stable dans les conditions ambiantes normales.	Stable. Incompatible avec des agents oxydants forts.

III.7. Préparation et caractérisation de l'adsorbant

Dans notre recherche, nous avons étudié deux adsorbants : tourteau « **Tr** » et les l'écorces de grenade « **Pg** ». Les solutions des composés organiques ont été préparées avec de l'eau distillée.

III.7.1. Le tourteau

Ce sont les sous-produits de la trituration : Résidu solide riche en protéines, obtenu lors du traitement des graines et des fruits oléagineux en vue de l'extraction d'huile. Ils représentent généralement de 50 à 75 % de la masse des graines. Ils sont utilisés en alimentation animale pour lesquels ils présentent une très bonne valeur alimentaire et sont source d'oméga 3.

1) Les caractéristiques du tourteau

- **Très riche en protéines**, il renforce la croissance, la musculature et l'ossature des animaux qui l'ingèrent ;
- **Bien équilibré** en acides aminés, il facilite la digestion ;
- **Riche en minéraux**, particulièrement en phosphore, et bien pourvu en calcium, il permet d'économiser 50% de compléments minéraux ;
- C'est un aliment **performant**, à haute valeur nutritionnelle.

2) Les différents types de tourteau

a. Le tourteau de colza

Le tourteau de colza peut être incorporé dans l'alimentation des bovins et des ovins. Il constitue une source de protéines appréciable. Il permet d'atteindre facilement un équilibre en acides aminés. Particulièrement riche en phosphore et bien pourvu en calcium, Il est employé comme matière première des bio-carburants. [65]



Figure III. 3: Tourteau de colza def [66].



Figure III. 4: Tourteau de colza Margaron [66].



Figure III. 5: Tourteau de colza vrac [66].

b. Tourteau de soja

Depuis plus de 30 ans, cette plante est un aliment de base de l'alimentation du bétail sous forme de graines et de farine. En fait, le soja est riche en protéines de haute qualité. Il est particulièrement riche en lysine, le premier acide aminé essentiel.

Le tourteau de soja est obtenu par pressage à chaud de la graine de soja, ensuite déshuilé par pression mécanique puis par solvant.



Figure III. 6: Tourteau de soja 48% GM [67].



Figure III. 7: Tourteau de soja trace vrac [68].

c. Tourteau de coton

Coproduit de la trituration des graines de coton, il est à la base d'une alimentation animale équilibrée et riche en protéines dans les rations pour ruminants.

d. Tourteau de Lin

Le tourteau de Lin biologique est utilisé dans l'alimentation animale pour la finition viande. Depuis 70 ans, ses bienfaits sur les animaux ne sont plus à démontrer. Sa teneur en Unité Fourragère (UF) et PDIN permet un engraissement rapide des animaux et notamment des bovins. La viande issue est reconnue de qualité par sa richesse en acide gras.

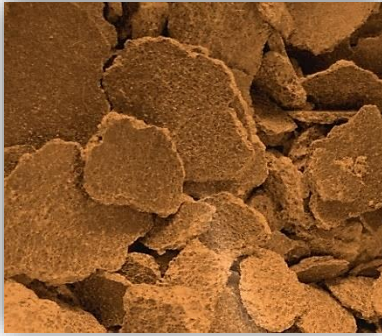


Figure III. 8: Tourteau de Lin Bio [67].



Figure III. 9: Tourteau de Lin Bio [67].

e. Tourteaux de Cameline

Tourteaux de Cameline en farine, bouchon et plaquette. Sont garantis naturels et certifiés en agriculture biologique.



Figure III. 10: Tourteaux de cameline [66].

Dans notre étude nous avons utilisé un tourteau de colza, qui contient mélange de soja, maïs, blé....



Figure III. 11: Tourteau de colza.



Figure III. 12: Les graines de tourteau.



Figure III. 13: Fiche commerciale.

3) Préparation du tourteau

Nous avons utilisé le tourteau brut sans additifs chimiques ni un traitement physique.

Le Broyage

Pour le besoin des études au laboratoire
Le broyage a été réalisé afin
d'obtenir un matériau homogène
et des grains de petite taille



Figure III. 14: Broyage du tourteau avec un moulin.

Tamissage

Les tailles des particules utilisées pour
Les essais d'adsorption ont été isolées
Mécaniquement au moyen d'un tamiseur
Dont la dimension des mailles correspond
À des diamètres : 1000 μm et 400 μm
et 150 μm (Figure III.15).

Les échantillons sont stockés

Dans des flacons pour Les tests.



Figure III. 15: Tamissage du tourteau.

- Nous avons utilisé la maille de diamètre = 1000 μm .

Figure III. 16 : Schéma de préparation du tourteau.

III.7.2. Description du grenadier

Le terme grenade vient du latin « malum granatum » qui signifie : « fruit à petits grains » [69] La grenade est un fruit sphérique quelque fois aplati, de 5 à 12cm de diamètre, à écorce dure et coriace de couleur jaune-rouge violacée avec des nuances brunâtres, elle renferme dans des « loges » délimitées par des cloisons épaisses, de nombreuses graines, translucides. La saveur de la grenade, douce et légèrement acidulée, est la résultante d'un équilibre harmonieux entre deux de ses constituants : les glucides, d'une part et les acides organiques, d'autre part [70] Selon Mortan (1987), la cueillette de la grenade se fait de 5 à 7 mois après la floraison. Elle ne munit plus après la cueillette il est donc important qu'elle soit cueillie à maturité.



Figure III. 17: Photographie des feuilles, des fleurs et des fruits de grenadier (Anonymel) [71].

1) La production de grenade en Algérie

Bien que le grenadier soit peu exigeant, les plantations ne sont pas très importantes en Algérie. Il existe de nombreuses variétés de grenades, de qualité est très différentes. Plusieurs sortes de grenadier sont signalées dans des petites jardins en Kabylie, on ne connaît que leur appellation locale (Lahlou, Elmouze,). Quatorze variétés sont actuellement autorisées à la production et à la commercialisation par l'Etat (tableau 01) [70].

Tableau III. 5: Variétés de grenadier autorisées à commercialiser en Algérie [70].

Variétés de grenadier commercialisées en Algérie		
Messaad	Corda travita	Doux de Kolea
Gajin	Sefri	Zemdautomne
Spanish duoy	Chelfi	Moller huesso
Mellisse	Sulfani	
Espagne rouge	Papers shell	

2) L'écorce de grenade

L'écorce du fruit du grenadier est également appelée « *malicorium* », il s'agit de la partie dure de fruit. Elle représente environ 50% du poids total de la grenade. Elle est généralement utilisée séchée, sous la forme de morceaux brunâtres ou vert rougeâtre à l'extérieur, un peu verruqueux, brillants, jaunâtre sur la face intérieure.

Ces fragments sont de consistance coriace, ils sont formés d'un parenchyme de cellules à paroi minces, au milieu desquelles on distingue des groupes de cellules pierreuses et de faisceaux fibro-vasculaires [72].

3) Composition chimique de l'écorce de grenade

Diverses propriétés biologiques démontrées par la peau de grenade ont été associées à la présence de flavonoïdes et de tanins. Parmi les graines, la pelure et le jus, la pelure est le constituant qui possède une activité anti oxydante la plus élevée en bonne corrélation avec la teneur élevée en polyphénols [73].

Cette partie du fruit contient les punicalagins, qui font partie de la famille d'ellagitannins qui comprend les tanins mineurs. Tous ces ellagitannins ont la capacité d'être hydrolysés en acide ellagique, La punicalagine est un polyphénol volumineux [74].

4) Préparation d'écorces de grenade

Les échantillons sont achetés sur le marché local. Une fois au laboratoire, Le matériel végétal utilisé est composé d'écorces de grenade.

Les écorces ont récupéré, puis nettoyées et séchées à une température ambiante et à l'abri de la lumière et de l'humidité durant 1 mois. Le séchage étant le moyen de conservation le plus simple, sa durée dépend de la teneur en eau dans le végétal et on finit par coupé les peaux de grenades en petites morceaux.



Pelures fraîches



Lavage + séchage



Pelures après séchage

Figure III. 18 : Préparation d'écorces de grenade.

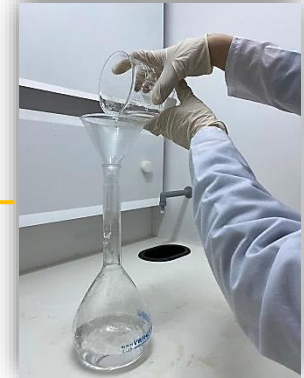
5) L'activation d'écorces de grenade « Pg » avec « NaOH »

On pèse 50g de « Pg »



{1}

Un mélange de 80g d'NaOH et l'eau distille.



{2}

On verse la solution de NaOH « 200ml » + 50g de « Pg » avec agitation à 70°C, puis on laisse pendant 3H.



{3}

Lavage

Séchage

On lave « Pg » avec l'eau distillée jusqu'à pH=6.21 en utilisant « H₂SO₄ »

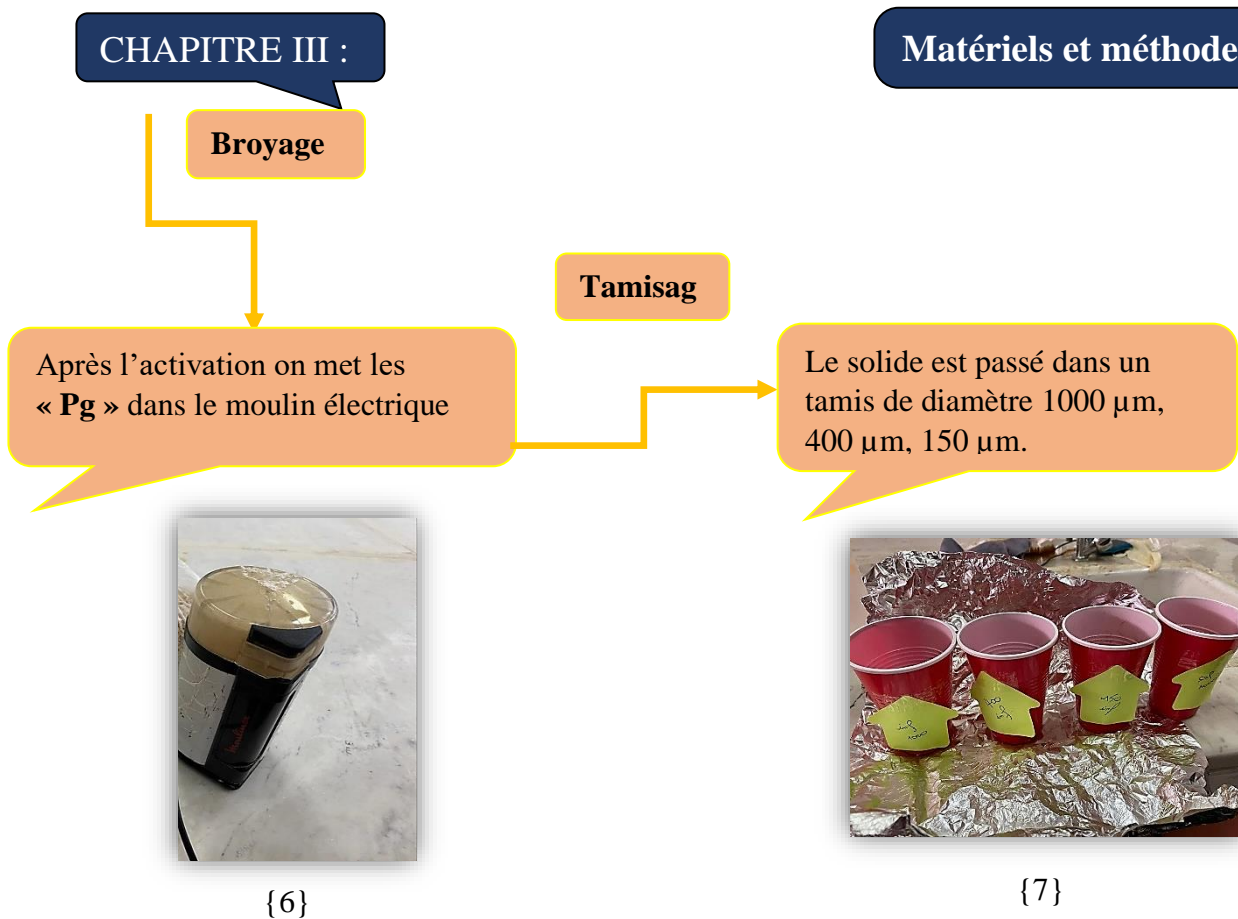
Puis on met les « Pg » dans l'étuve à 105°C pendant 2 H.



{4}



{5}



➤ Nous avons utilisé la maille de diamètre = 1000µm.

Figure III. 19 : Schéma d'activation d'écorces de grenade.

III.8. Détermination d'humidité des deux adsorbants

En contact permanent avec l'air ou par leurs stockages, les solides se chargent par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur l'hydrophilie de ce solide.

❖ Mode opératoire

On met 1g de chaque adsorbant dans un verre de montre, on pèse, puis on met l'échantillon dans une étuve à 105 °C pendant une heure. Ensuite, on le laisse refroidir dans un dessiccateur pendant 30 minutes. Après, on le repese.

La relation ci-dessous permet d'obtenir le taux d'humidité relatif pour les deux adsorbants.

$$H \% = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100$$

P₁ : Le poids de verre de montre rempli, avant séchage, en grammes.

P₂ : Le poids de verre de montre rempli, après séchage, en grammes.



Figure III. 20: Le poids de verre de montre rempli avec « Tr ».



Figure III. 21: Le poids de verre de montre rempli avec « Pg ».

Tableau III. 6: Taux d'humidité pour les deux adsorbant.

Adsorbants	Tourteau « Tr »	L'écorce de grenade « peau de grenade » « Pg »
P1 « g »	13.42	13.05
P2 « g »	13.35	12.94
H%	0.521	0.842

III.9. Détermination de la densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée.

❖ Mode opératoire

On pèse une éprouvette de 10 ml pour le « Tr » et pour les « Pg ». Puis, on la remplit avec le solide. Ensuite la repesée.

La relation suivante permet la détermination de la densité apparente :

$$D = \frac{(P1-P0)}{10}$$

P_0 : Le poids de l'éprouvette vide.

P_1 : Le poids de l'éprouvette remplie.

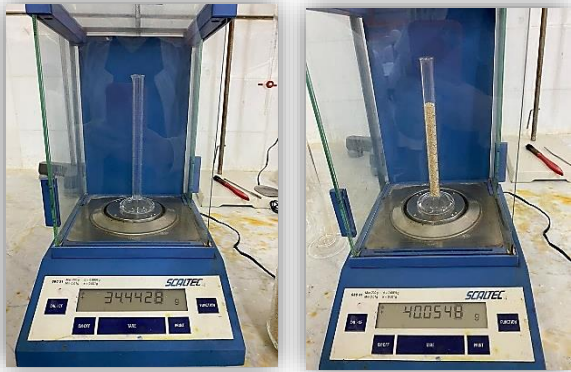


Figure III. 22:éprouvette vide et remplie avec « Tr ».



Figure III. 23 : éprouvette vide et remplie avec « Pg ».

Tableau III. 7: La densité apparente des deux adsorbant « Tr » et « Pg ».

Adsorbants	Tourteau « Tr »	L'écorce de grenade « peau de grenade » « Pg »
P ₀ « g »	34.44	15.1672
P ₁ « g »	40.05	22.06
D	0.561	0.454

III.10. Détermination de la porosité

La porosité est due à la présence dans la structure du solide des pores, de canaux et des cavités de différentes dimensions. Elle influence la diffusion des molécules à l'intérieur des solides.

On la détermine suivant le mode opératoire ci-dessous.

❖ Mode opératoire

On met dans une éprouvette de 10 ml un volume d'un solide de masse M₁. On ajoute du méthanol M₂ jusqu'à atteindre le volume de 2 ml dans l'éprouvette. La porosité est déterminée par la formule suivante.

$$\mathcal{E} = V_1/V_t = \{[(M_1 - M_0) / \rho_{\text{méthanol}}] - V\} / V_t$$

Avec :

$$\rho_{\text{méthanol}} = 0,79 \text{ g/cm}^3$$

$$V_t = 2 \text{ ml}$$

Tableau III. 8: Porosité des deux adsorbant « Tr » et « Pg ».

Adsorbants	Tourteau « Tr »	L'écorce de grenade « peau de grenade » « Pg »
M_0 « g »	45.100	43.579
M_1 « g »	46.235	44.998
V « ml »	1	1
ϵ	0.218	0.398

III.11. Détermination du pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

❖ Mode opératoire

On introduit 0.1 gramme de chaque adsorbant dans 100 ml d'eau, dont le pH est de 6,22 de l'eau distillée, de façon à le mouiller totalement. On agite le mélange, puis, on le laisse au repos pendant 24 heures. Ensuite, on mesure le pH de la solution surnageante à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III. 9: pH de la solution surnageant des deux adsorbants « Tr » et « Pg ».

Adsorbants	Tourteau « Tr »	L'écorce de grenade « peau de grenade » « Pg »
Ph	6.60	8.10

III.12. Préparation de la solution d'étalonnage

1) Préparation de bleu méthylène & méthyle orange

La solution mère de **BM** et **MO** ont été préparées par dissolution de la poudre de **BM** et **MO** dans (1L) de l'eau distillée sous agitation jusqu'à solubilisation totale de la poudre. Nous obtenons une solution d'une concentration initiale de 100 mg/l. Les solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère.

- ❖ Grâce à une balance analytique on pèse 0.1g de poudre pour chaque colorant :



Figure III. 24: La masse du bleu méthylène « poudre ».



Figure III. 25: La masse du méthyle orange « poudre ».

- ❖ La solution mère {Le mélange de l'eau distillé + le poudre de « **BM** » & « **MO** »}



Figure III. 26: Solution mère de « **BM** ».



Figure III. 27: Solution mère de « **MO** ».

2) Préparation des solutions diluées et les courbes d'étalonnage

Pour la préparation des courbes d'étalonnage de **BM** et **MO**, nous avons effectué des dilutions à partir de la solution mère du **BM** de concentration 10 mg/l (C1). Une série {6} de fioles jaugées de 100 ml (V2) ont été utilisées pour la préparation des solutions filles de concentration désirée (C2). La loi de dilution est donnée comme suis :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

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

V_1 : Volume de la solution mère à prélever (l) ;

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

V_2 : Volume de la solution fille (l).

A l'aide d'un spectrophotomètre nous avons déterminé les absorbances des solutions étalons à une longueur d'onde λ_{\max} égale à « 663 nm pour le **BM** » et « 466nm pour **MO** » déterminée par balayage de quelques solutions filles.



Figure III. 28 : Les solutions diluées du « **BM** ».



Figure III. 29 : Les solutions diluées du

« **MO** ».

III.13. Effet de temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert d'un soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases est un facteur important. En effet une adsorption rapide des solutés avec établissement de l'équilibre dans une période courte explique les propriétés remarquables de l'adsorbant pour son utilisation dans le traitement des effluents [75].

Les essais relatifs pour déterminer l'effet du temps de contact ont été réalisés à température ambiante et à pH = 6 de la solution. La concentration initiale en colorant est $C_0=10\text{mg/l}$ dans un volume de 500 ml de « **BM ; MO** » et une masse d'adsorbant de 0,5 g. L'ensemble est mis sous une agitation moyenne de 200 tr/min. Puis nous avons suivi la variation de la concentration de **BM** et **MO** résiduel en solution aqueuse en fonction du temps. Ensuite les solutions sont analysées spectrophotométriquement afin de mesurer l'absorbance.

✚ Pour le « BM »



Figure III. 30 : Mélange « Tr » + BM.



Figure III. 31 : Mélange « Pg » + BM.

✚ Pour le « MO »



Figure III. 32 : Cinétique d'adsorption du MO sur « Tr ».



Figure III. 33 : Cinétique d'adsorption du MO sur « Pg ».

III.14. la masse des adsorbants

Dans cette expérience on a étudié l'influence de la variation de la masse d'adsorbant sur le processus d'adsorption. La masse d'adsorbant fait partie des facteurs affectant les propriétés d'adsorption car elle détermine le degré d'adsorption.

❖ Pour le « BM »

Tableau III. 10: Les conditions opératoires.

Les colorants	Concentration initiale	pH de solution	T°C	Vitesse d'agitation
BM	10 mg/l	8.19	Ambiante	90 min

❖ Pour le « MO »

Tableau III. 11: Les conditions opératoires.

Les colorants	Concentration initiale	pH de solution	T°C	Vitesse d'agitation
MO	10 mg/l	9.19	Ambiante	20 min « Pg » 90 min + « Tr »

III.15. Isotherme d'adsorption du BM et MO

L'étude de l'adsorption d'un liquide ou gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et de la structure poreuse du solide. La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption » [76].

Mode opératoire

Pour chaque adsorbat « **BM** et **MO** », nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer plusieurs solutions en faisant varier les concentrations allant de 5 mg/l à 100 mg/l de chaque adsorbat « **BM** et **MO** » avec une masse constante 0,2g au pH du milieu et à température ambiante.

Les suspensions ainsi obtenues sont agitées grâce à un agitateur pendant un temps de contact de « **90 min** pour le **Pg** ou **Tr + BM** » et « **20 min** pour les **Pg + MO** » ; celui-ci étant jugé suffisant pour atteindre l'équilibre.

Les différents prélèvements effectués sont analysés par spectrophotométrie UV-visible aux différentes longueurs d'ondes maximales d'absorption précitées pour les deux adsorbats « **BM** et **MO** ».

Les concentrations résiduelles du **BM** et **MO** à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage établies.

III.16. Préparation de l'adsorption multi composant

Mode opératoire

On à préparer 5 essais du « BM & MO » avec une variation de volume des deux adsorbats

0.05 g de chaque adsorbant



On agitant les deux adsorbants dans une température ambiante « chaque adsorbant avec son temps d'équilibre » + la centrifugation



Ensuite on les ajoute dans L'UV-visible.

Figure III. 34 : Schéma de préparation du mélange.

III.17. Additivité des absorbances

III.17.1. Loi de Beer-Lambert

Si l'on suppose qu'un faisceau de lumière monochromatique et d'intensité I_0 traverse une solution de concentration c d'un échantillon absorbant contenu dans une cuvette d'épaisseur l [77], l'absorbance de cet échantillon est calculée à partir de la loi de Beer Lambert :

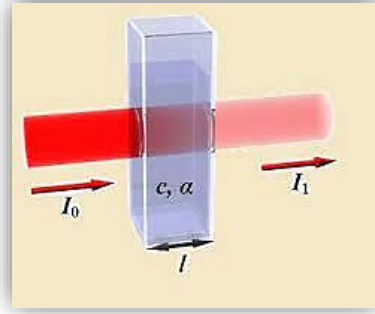


Figure III. 35: Diffusion de photon.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon L c$$

$$A = K C$$

Où

A : absorbance (sans unité).

C : concentration de la solution absorbante (mol/l).

ε : coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$).

L : épaisseur de la cuvette (cm).

$$L = 1$$

$$K = \varepsilon$$

➤ À $\lambda=663 \text{ nm}$

$$\varepsilon^{663} = \frac{k}{L} = \frac{0,1984}{1} = 0,1984$$

➤ À $\lambda=466 \text{ nm}$

$$\varepsilon^{466} = \frac{k}{L} = \frac{0,0624}{1} = 0,0624$$

III.17.2. Analyse multi-composants

❖ Méthode algébrique de base

Soit un mélange de deux composés a, b en solution de concentrations C_a C_b , dont nous mesurons les absorbances A_1 , A_2 a les deux longueurs d'onde λ_1 , λ_2 respectivement. Connaissant les valeurs des absorbances spécifiques de chacun des deux composés pris isolément pour ces deux longueurs d'onde (4 valeurs au total, de ε_a^1 à ε_b^2) on écrira, par application de **la loi d'additivité des absorbances**, le système suivant de deux équations (on suppose que le trajet optique des cuves utilisées est de 1cm) :

$$\lambda_1 \quad A_1 = \varepsilon_a^1 C_a^1 + \varepsilon_b^1 C_b^1$$

$$\lambda_2 \quad A_2 = \varepsilon_a^2 C_a^2 + \varepsilon_b^2 C_b^2$$

ε_j^i : ε du composé i , à la longueur d'onde j

i : Correspond au composé a, b

j : correspond à la longueur d'onde λ_1, λ_2

La résolution de ce système, qui correspond à une matrice inverse $[2 \times 2]$, permet de trouver les deux concentrations cherchées C_a, C_b .

$$\begin{bmatrix} C_a \\ C_b \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_a^1 & \varepsilon_b^1 \\ \varepsilon_a^2 & \varepsilon_b^2 \end{bmatrix}^{-1}$$

Cette approche donne de bons résultats quand les composés ont des spectres significativement différents, mais elle devient moins précise quand les spectres sont voisins.

On note :

Tableau III. 12: Constantes de Beer Lambert des deux colorants.

Les colorant λ_{max}	$\lambda = 663\text{nm}$	$\lambda=466\text{nm}$
BM	$K_{BM}^{663}=0,1984$	$K_{BM}^{466}=0,0062$
MO	$K_{MO}^{663}=0,0003$	$K_{MO}^{466}=0,0624$

Pour le multi composants, l'application de **la loi d'additivité** de l'absorbance conduit au système à deux équations suivantes :

$$\text{\AA } \lambda = 663 \quad A_M^{663} = A_{BM}^{663} + A_{MO}^{663}$$

$$\text{\AA } \lambda = 466 \quad A_M^{466} = A_{BM}^{466} + A_{MO}^{466}$$

Où :

$$A_M^{663} = K_{BM}^{663} C_{BM} + K_{MO}^{663} C_{MO}$$

$$A_M^{466} = K_{BM}^{466} C_{BM} + K_{MO}^{466} C_{MO}$$

Avec :

C_{BM} : Concentration du bleu de méthylène dans le mélange,

C_{MO} : Concentration du méthyle orange dans le mélange,

A_M^λ : absorbance du mélange a la longueur d'onde λ .

La résolution de ce système, qui correspond à une matrice inverse $[2 \times 2]$, permet de trouver les deux concentrations recherchées C_{BM} , C_{MO} :

$$\begin{bmatrix} C_{BM} \\ C_{MO} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} A_M^{663} \\ A_M^{466} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} K_{BM}^{663} & K_{MO}^{663} \\ K_{BM}^{466} & K_{MO}^{466} \end{bmatrix}^{-1}$$



CHAPITRE IV :

Résultats et interprétations

IV.1. Introduction

Nous avons fait une étude expérimentale sur l'adsorption sur un support naturel, L'écorce de grenade et le tourteau, pour la récupération d'un colorant cationique le bleu de méthylène et un colorant anionique le méthyl orange, à partir de solutions aqueuses. Les effets des conditions opératoires tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse des adsorbants.

IV.2. Les courbes d'étalonnage du « BM & MO »

✚ Courbe d'étalonnage de **BM** dans les deux longueurs d'onde :

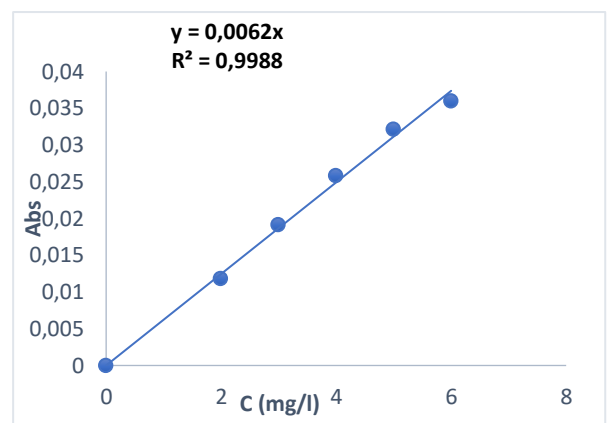
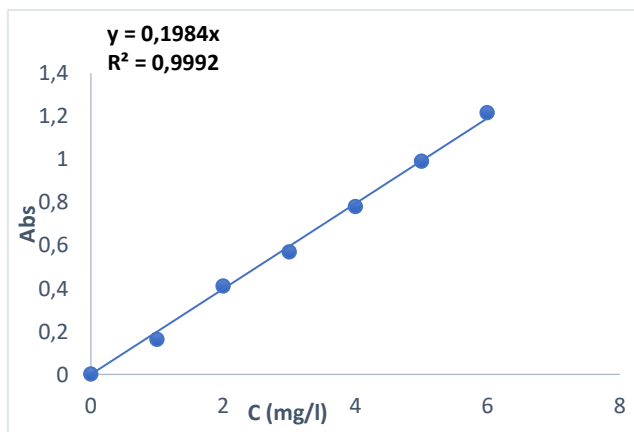


Figure IV. 1: Longueur d'onde $\{\lambda = 663\text{nm}\}$.

Figure IV. 2: Longueur d'onde $\{\lambda = 466\text{nm}\}$.

✚ Courbe d'étalonnage de **MO** dans les deux longueurs d'onde :

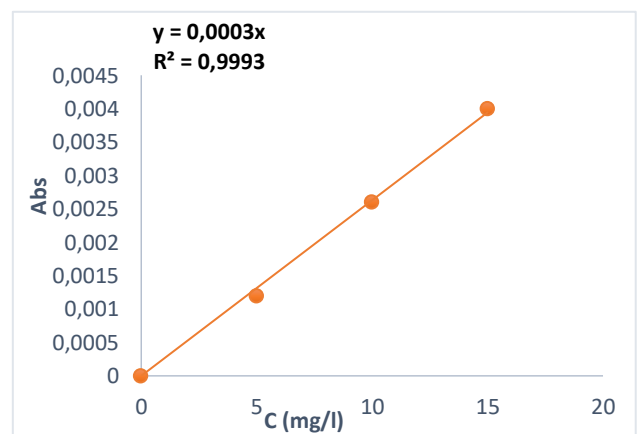
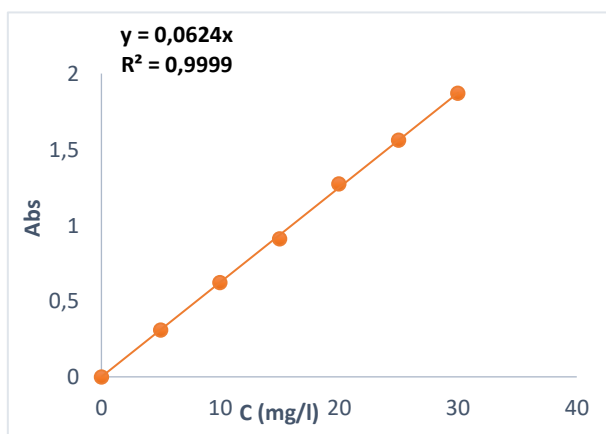


Figure IV. 3: Longueur d'onde $\{\lambda = 466\text{nm}\}$.

Figure IV. 4: Longueur d'onde $\{\lambda = 663\text{nm}\}$.

IV.3. Effet de temps de contact

✚ Pour le BM :

Tableau IV. 1: Cinétique d'adsorption du **BM** sur le « **Tr** » + « **Pg** » ($C_0= 10\text{mg/l}$, $m=0,5\text{g}$).

	temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	60	90	150
Tr	C_t (mg/l)	10	7,457	6,302	5,921	5,616	5,251	4,467	4,035	3,275	3,003
Pg	C_t (mg/l)	10	1,893	1,894	1,873	1,856	1,841	1,836	1,808	1,798	1,614

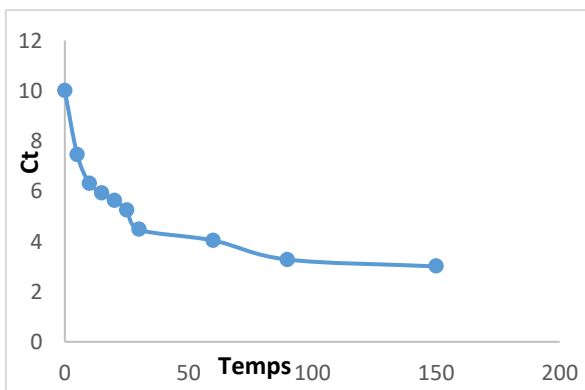


Figure IV. 5: Cinétique d'adsorption du **BM** sur « **Tr** ».

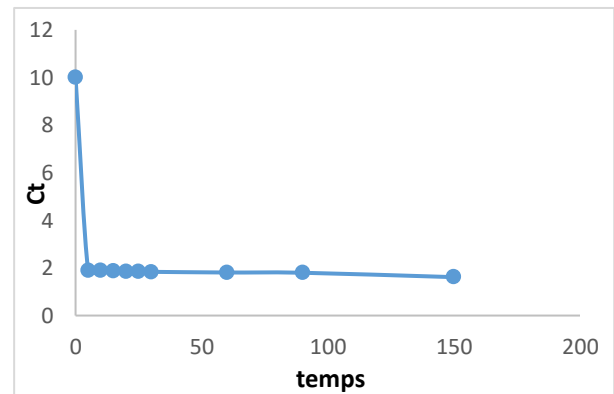


Figure IV. 6: Cinétique d'adsorption du **BM** sur « **Pg** ».

✚ Pour le MO :

Tableau IV. 2: Cinétique d'adsorption du **MO** sur le « **Tr** » + « **Pg** » ($C_0= 10\text{mg/l}$, $m= 0,5\text{g}$).

	temps(min)	0	5	10	15	20	25	30	60	90	150
Tr	C_t (mg/l)	10	9,996	9,970	9,958	9,938	9,932	9,926	9,877	9,820	9,820
Pg	C_t (mg/l)	10	9,000	8,562	8,503	8,457	8,455	8,454	8,454	8.453	8.454

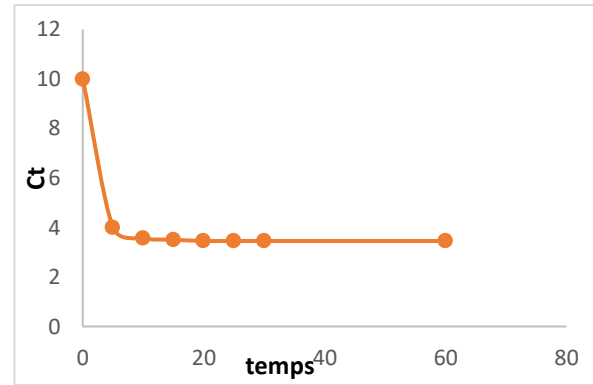
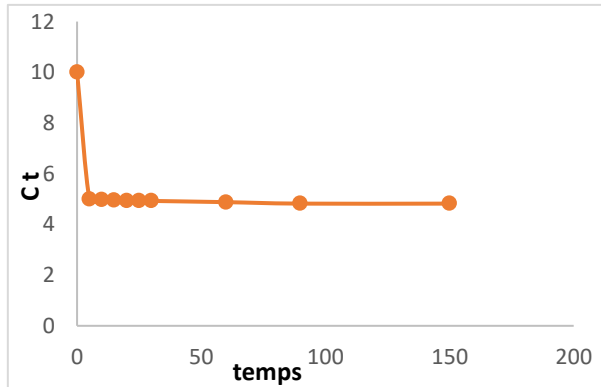


Figure IV. 7: Cinétique d'adsorption du **MO** sur « **Tr** ». **Figure IV. 8:** Cinétique d'adsorption du **MO** sur « **Pg** ».

➤ Résultats et discussion

D'après les figures représentées ci-dessus, on obtient des courbes avec des allures presque identiques pour chaque couple adsorbant-adsorbé mais avec des valeurs des concentrations à l'équilibre différentes puisque chaque adsorbant possède une structure et des propriétés physico-chimiques qui diffèrent d'un adsorbant à un autre. On remarque une rétention plus forte du **BM** et **MO** sur les écorces de grenade que celle du tourteau.

Noter que la cinétique d'adsorption du **BM** est rapide jusqu'à atteindre le temps d'équilibre de 90 minutes pour le Tourteau et l'écorce de grenade activés. Au-dessus de cette valeur, la concentration à l'équilibre reste constante jusqu'à 150 minutes d'interaction. Dans le reste de notre étude, nous allons travailler avec un temps de contact : 90 minutes.

La cinétique d'adsorption du **MO** est rapide où le temps d'équilibre est atteint au bout de 90 minutes pour le « **Tr** » et 20 minutes pour les « **Pg** ». Au-dessus de cette valeur, la concentration à l'équilibre reste constante jusqu'à 150 minutes d'interaction.

IV.4. L'effet de la masse de l'adsorbant

❖ Pour le « BM » :

Tableau IV. 3: Valeur de capacité d'adsorption pour différentes valeurs de la masse d'adsorbant « Tr » ; « Pg ».

La masse « Tr » « g »	0,4	0,6	0,8	1
R « Tr » (%)	93,821	95,282	94,315	94,752
R « Pg » (mg/g)	90,0141	90,1613	88,7520	88,8085

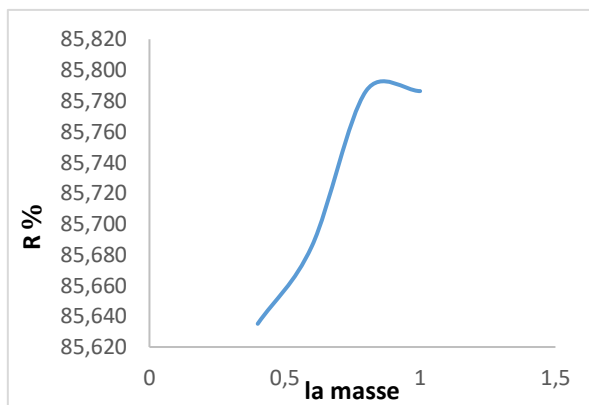


Figure IV. 9: Effet de la masse de « Tr ».

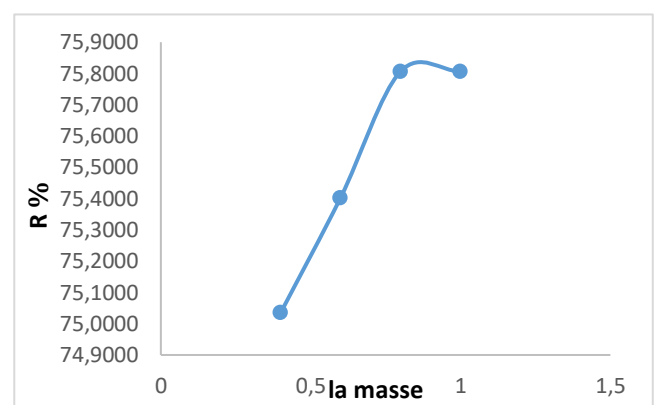


Figure IV. 10: Effet de la masse de « Pg ».

❖ Pour le « MO » :

Tableau IV. 4: Les valeurs de la masse d'adsorption pour différentes valeurs de la masse d'adsorbant « Tr » ; « Pg ».

La masse « Tr »	0,4 g	0,6 g	0,8 g	1 g
R « Tr » (%)	55,436	56,506	56,077	56,115
R « Pg » (%)	55,436	56,506	56,077	56,115

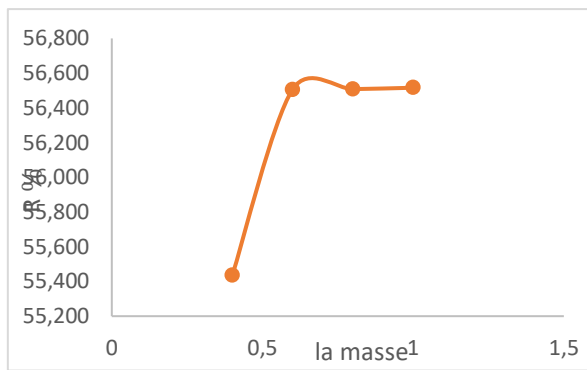


Figure IV. 11: Effet de la masse de « Tr ».

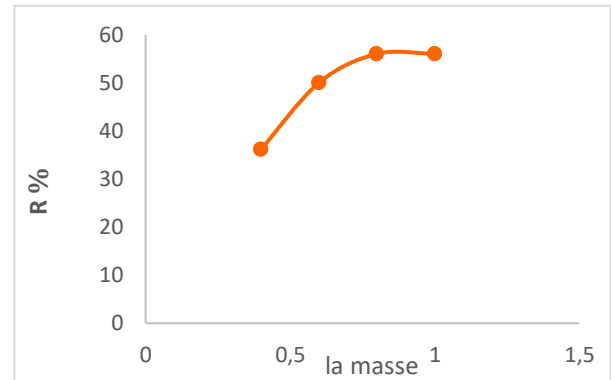


Figure IV. 12: Effet de la masse de « Pg ».

➤ **Résultats et discussion**

D'après les résultats présentés sur les figures nous pouvons constater que le rendement d'élimination des deux colorants **BM** et **MO** augmente avec l'accroissement de la dose introduite des deux adsorbants (**Tr**, **Pg**) jusqu'à la dose optimale (0.8g), le rendement augmente puis diminue légèrement, car l'augmentation de la masse des adsorbants provoque l'augmentation de la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption jusqu'à la saturation des sites actifs.

Quand la concentration des deux adsorbants dépasse une certaine valeur, le rendement devient constant car l'ajout des adsorbants n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats.

IV.5. L'isotherme d'adsorption du BM et MO

✚ **Pour le « BM » :**

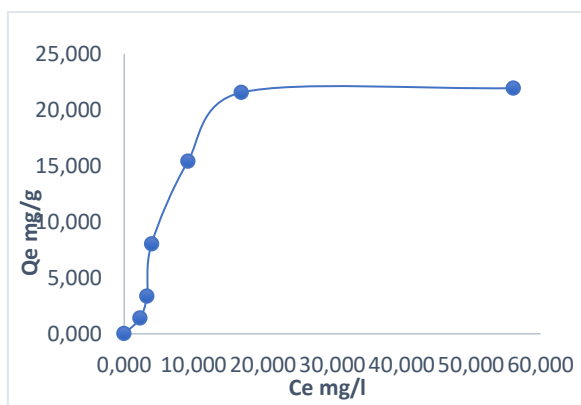


Figure IV. 13: L'isotherme d'adsorption du « Tr ».

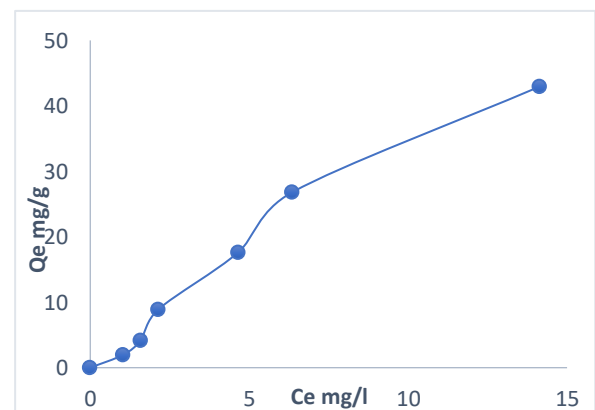


Figure IV. 14: L'isotherme d'adsorption du « Pg ».

➤ **Résultats et discussion**

Selon la classification des isothermes d'adsorption adoptée par GILES l'isotherme d'adsorption du **BM** sur le **tourteau** et sur les **peaux de grenade** « **Figure IV.12** » et « **Figure IV.13** » est de **type L**. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et le colorant pour l'occupation de sites d'adsorption [79].

Pour le MO :

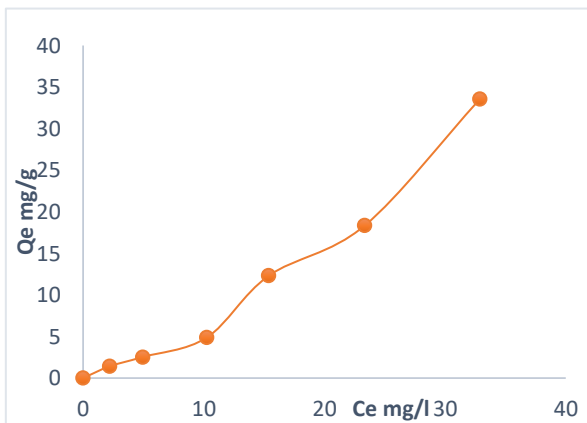


Figure IV. 15: L'isotherme d'adsorption du « **Tr** ».

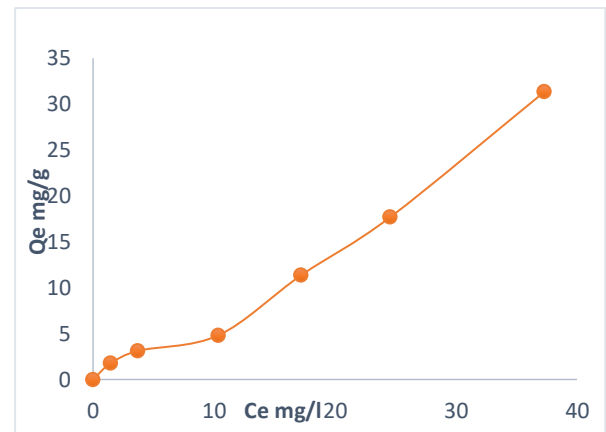


Figure IV. 16: L'isotherme d'adsorption du « **Pg** ».

➤ **Résultats et discussion**

Selon la classification des isothermes d'adsorption adoptée par GILES l'isotherme d'adsorption du **MO** sur le **tourteau** et sur les **peaux de grenade** « **Figure IV.14** » et « **Figure IV.15** » est de **type S**. Ce type suppose que l'interaction entre les molécules d'adsorbant est plus forte que celle entre l'adsorbant et l'adsorbant. La première portion de la courbe représente une adsorption monocouche puis, il se forme une couche multimoléculaire [79].

IV.5.1. Isotherme de Langmuir

❖ Pour le BM :

L'isotherme de Langmuir des deux adsorbants « Tr & Pg » est représentée sur les figures.

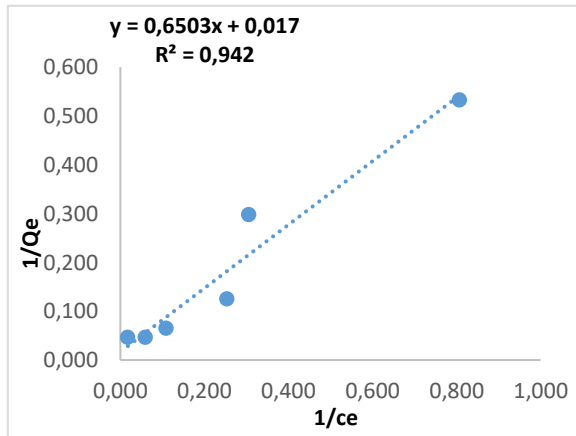


Figure IV. 17: Présentation du modèle de Langmuir « Tr + BM ».

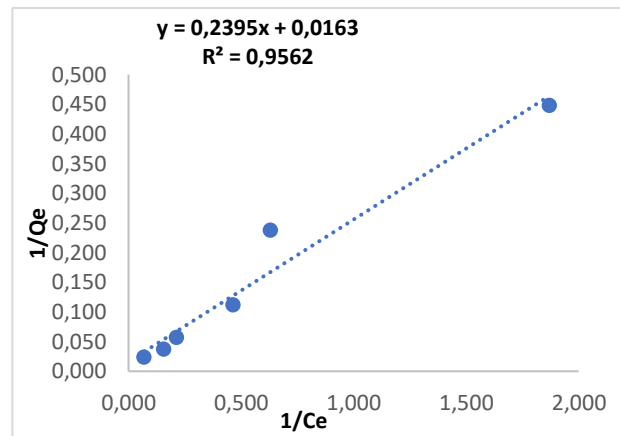


Figure IV. 18: Présentation du modèle de Langmuir « Pg + BM ».

❖ Pour le MO :

L'isotherme de Langmuir des deux adsorbant « Tr & Pg » est représentée sur les figures.

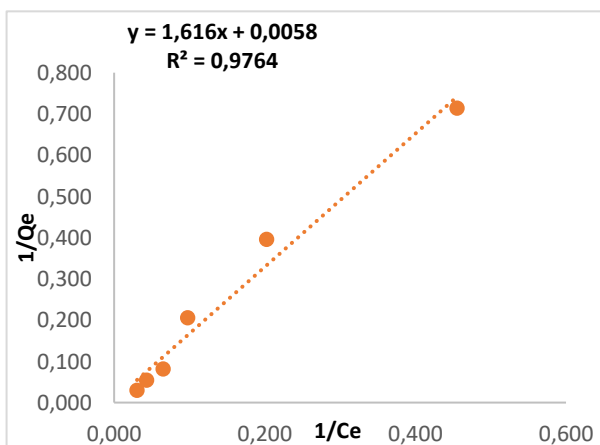


Figure IV. 19: Présentation du modèle de Langmuir « Tr + MO ».

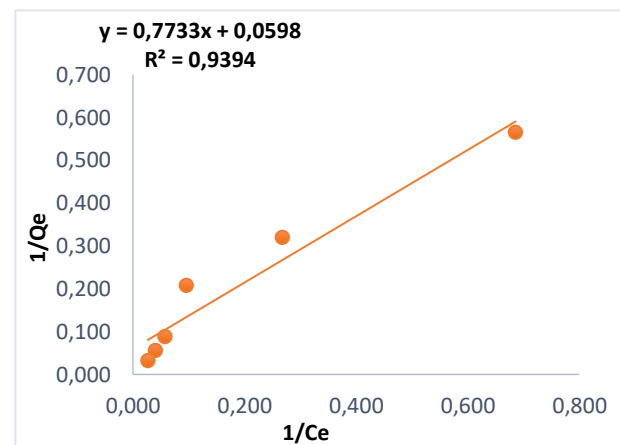


Figure IV. 20: Présentation du modèle de Langmuir « Pg + MO ».

IV.5.2. Modèle de Freundlich

❖ Pour le BM :

L'isotherme de Freundlich des deux adsorbant « Tr & Pg » est représentée sur les figures

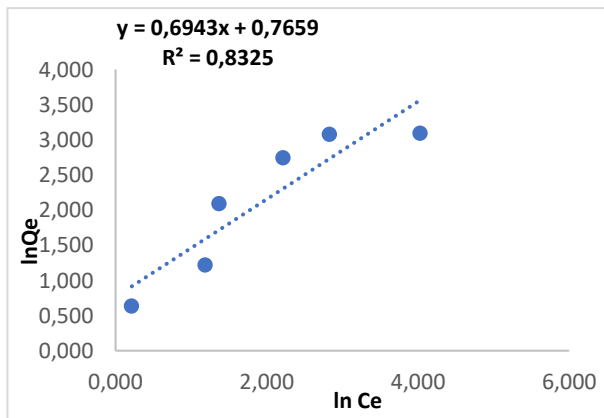


Figure IV. 21: Présentation du modèle de Freundlich du « Tr + BM ».

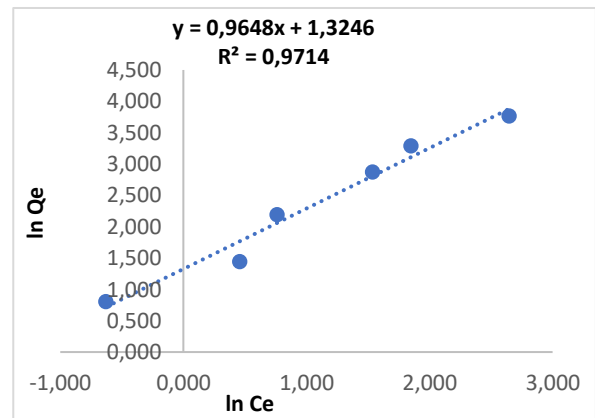


Figure IV. 22: Présentation du modèle de Freundlich du « Pg + BM ».

❖ Pour le MO :

L'isotherme de Freundlich des deux adsorbant « Tr & Pg » est représentée sur les figures

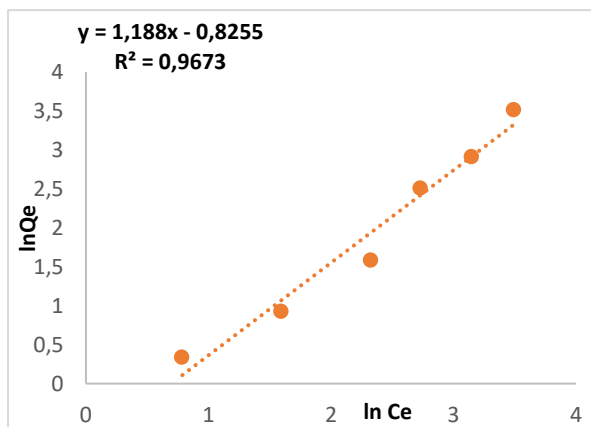


Figure IV. 23: Présentation du modèle de Freundlich du « Tr + MO ».

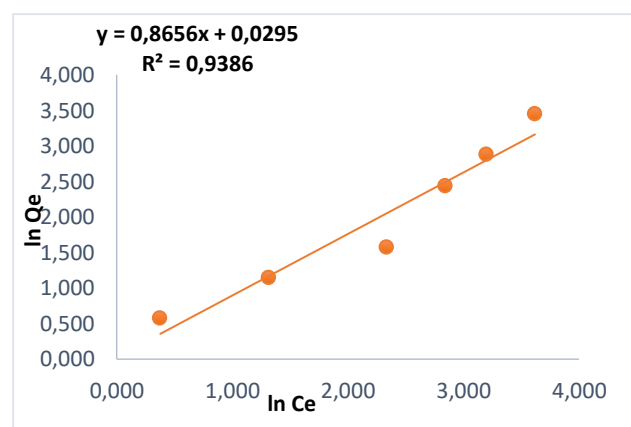


Figure IV. 24: Présentation du modèle de Freundlich du « Pg + MO ».

Tableau IV. 5: Les résultats du calcul des paramètres des modèle étudiés.

Colorant	Isotherme					
	Langmuir			Freundlich		
	Q max(mg/g)	K _L	R ²	K _F	1/n	R ²
BM « Tr »	58.8235	0.0261	0.9420	2.1509	0.6943	0.8325
MO « Tr »	172.4137	0.0035	0.9764	0.4380	1.188	0.9673
BM « Pg »	61.3496	0.06805	0.9562	3.7606	0.9648	0.9714
MO « Pg »	16.7224	0.0773	0.9394	1.029	0.8656	0.9386

➤ Résultats et discussion

On remarque que l'adsorption du BM et MO sur le tourteau et sur les écorces de grenade suivent les deux modèles de Langmuir et de Freundlich. Les coefficients de corrélation R^2 sont très élevés.

Il apparaît que le modèle de Langmuir est le mieux approprié pour la représentation de l'isotherme d'adsorption du système considéré ($R^2 \approx 1$). La valeur de $1/n$ et inférieur à 1 cela signifie que l'adsorption est favorable, ainsi que celle de K_F qui démontre que le modèle de Freundlich est satisfaisant.

IV.6. Adsorption multi composants « BM et MO »

✚ Pour le « Tr » :

Tableau IV. 6: Concentration résiduelles et taux d'élimination des colorants pour le mélange des deux colorants sur « Tr ».

	50ml 'BM' 50ml 'MO'	70ml 'BM' 30ml 'MO'	30ml 'BM' 70ml 'MO'	10ml 'BM' 90ml 'MO'	90ml 'BM' 10ml 'MO'
C_M^{BM}	7,3985	14,61034	1,88119	1,89329	14,6210
C_M^{MO}	9,7259	10,9287	42,818	52,1488	14,3209
Concentration totale	17,1244	25,5491	44,6991	54,0421	28,94201
E (%)	82,8756	74,4509	55,3009	45,9579	71,05799

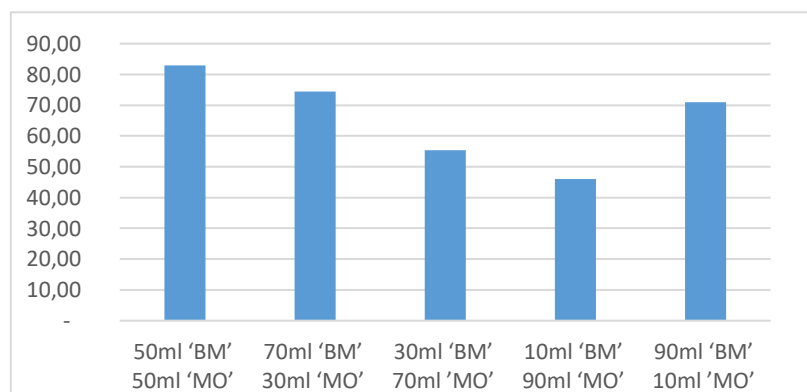


Figure IV. 25: L'effet de taux d'élimination pour le « Tr ».

✚ Pour les « Pg » :

Tableau IV. 7: Concentration résiduelles et taux d'élimination des colorants pour le mélange des deux colorants sur « Pg ».

	50ml 'BM' 50ml 'MO'	70ml 'BM' 30ml 'MO'	30ml 'BM' 70ml 'MO'	10ml 'BM' 90ml 'MO'	90ml 'BM' 10ml 'MO'
C_M^{BM}	8,005901	10,6685	5,80194	2,19190	16,03880
C_M^{MO}	47,2805	27,0420	57,8291	57,54427	16,5117
Concentration totale	55,2864	37,7105	63,63112	59,7361	32,5505
E (%)	44,7136	62,2895	36,3688	40,2639	67,4495

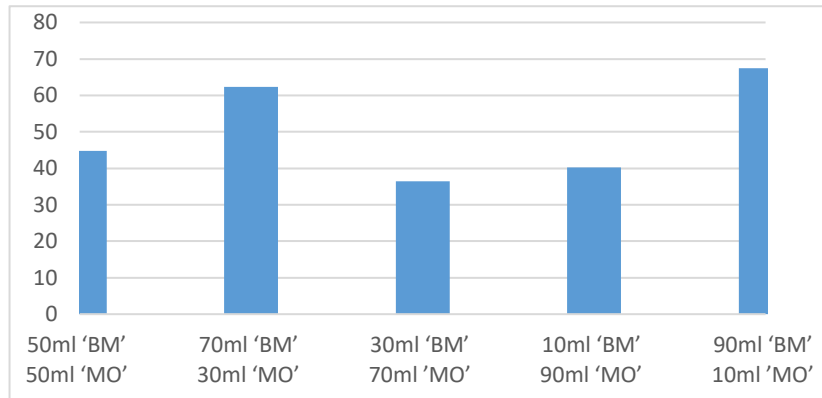


Figure IV. 26: L'effet de taux d'élimination pour le « **Pg** ».

➤ **Résultats et discussion**

On remarque que le taux d'élimination du **MO** et **BM** sur le tourteau est élevé, Lorsque les concentrations des deux colorants sont équivalentes.

Plus les concentrations du **BM** est élevée dans le mélange ; plus le taux d'élimination par les écorces de grenade s'accroît.

Les concentrations du **BM** sont élevée puisqu'il y a une forte absorbance a ce **pH = 8.19**, la surface de l'adsorbant et charger négativement « le **BM** est un colorant cationique » donc il y a un échange ionien entre eux grâce à ses expéditions positives ; par contre le **MO** est un colorant anionique il a des charges d'ions négative crée une discordance avec les adsorbants « **Tr ; Pg** ».



Conclusion

générale

Notre étude effectuée au niveau du laboratoire du hall technologique de l'université de Skikda rentre dans le cadre de la dépollution des eaux. Nous avons testé la capacité d'adsorption préférentielle des deux colorants BM et MO ainsi que le mélange de ces derniers sur de le tourteau « **Tr** » brut et l'écorce de grenade « **Pg** » activé par NaOH(2N).

L'adsorption mono-composant, permet la purification, la séparation et l'élimination des impuretés de manière sélective. D'un autre côté, l'adsorption multi-composant, présente des défis supplémentaires en raison des interactions complexes entre les différents composants. Cependant, l'utilisation d'écorces de grenade activée ou du tourteau brut comme adsorbants permettent la séparation sélective de mélanges complexes et seul, en exploitant les différences d'affinité entre les différentes substances adsorbées.

On a utilisé l'analyse spectrale en obtenant les spectres UV-visible par balayage de longueur d'onde pour les solutions simples et binaires. Une fois les spectres obtenus, les longueurs d'onde d'absorption maximale ont été déterminées pour le bleu méthylène « **BM** » et le méthyle orange « **MO** » 663 nm et 466 nm respectivement.

Une caractérisation physicochimique des bio-adsorbants a été effectuée. L'analyse granulométrique a montré le diamètre moyen des particules est $\geq 1000 \mu\text{m}$ pour le tourteau et l'écorces de grenade. Les deux derniers adsorbants présentent respectivement une densité apparente de 0.561 g/l et de 0.454 g/l, une teneur en humidité de 0.521% et 0.842 %, une porosité de 0.218 et 0.398, un pH de 6.60 et 8.10.

Les essais d'adsorption mono-composant du **BM** et **MO** sur le tourteau et l'écorces de grenade ont été réalisés. Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- La cinétique d'adsorption pour le tourteau « **Tr** » et l'écorces de grenade « **Pg** » avec le « **BM** » est de l'ordre de $t = 90 \text{ min}$ est suffisant pour atteindre l'équilibre adsorbant/adsorbat.
- La cinétique d'adsorption pour le tourteau « **Tr** » et l'écorces de grenade « **Pg** » avec le « **MO** » est de l'ordre de $t = 90 \text{ min}$ et $t = 90 \text{ min}$ respectivement.
- Concernant la masse : le rendement augmente puis diminue légèrement, car l'augmentation de la masse des adsorbants provoque l'augmentation de la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption jusqu'à la saturation des sites actifs.

- Pour des concentrations du **MO** et **BM** allant de 5 à 100 mg/l, l'efficacité d'adsorption augmente avec la teneur initiale en utilisant une dose fixe de tourteau brut et l'écorces de grenade activé (0.2 g/l). La modélisation des résultats de l'équilibre a montré l'applicabilité des deux modèles de Freundlich et Langmuir. De plus, les coefficients de corrélation R^2 sont très élevés, il apparaît que le modèle de Langmuir et le meilleur isotherme qui décrits les résultats expérimentaux avec une dominance des interactions.

Le principe d'additivité des absorbances a été appliqué en déterminant l'absorbance des composants. Nous avons pu déduire que la méthode des équations simultanées est une méthode simple qui nous permet de déterminer la concentration des deux composés d'un mélange binaire d'une manière simple.

- Pour le multi-composant on remarque que le taux d'élimination du **MO** et **BM** sur le tourteau est élevé, Lorsque les concentrations des deux colorants sont équivalentes.

En conclusion, l'adsorption mono-composant et multi-composant sont des processus importants avec des applications variées. L'utilisation de l'écorce de grenade activée et du tourteau brut comme adsorbants offre des opportunités prometteuses pour améliorer les performances d'adsorption dans diverses applications industrielles.



Référence bibliographique

- [1] Ghali Souad. 'Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives : Utilisation dans le traitement des eaux'. Mémoire de magister de l'université du 20 août 1955, Skikda, 2008.
- [2] Dahoui F," Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon brute préparé à partir des écorces de chêne". Mémoire de master de Université Mohamed Khider - Biskra, Année universitaire : 2019 – 2020.
- [3] Bouazza F, "Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées", Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen, (2012).
- [4] Khalfaoui A. 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 Mentouri -Constantine, 2012.
- [5] Boukrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [6] S. AZIRI " étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou, (2012).
- [7] N. SEDIRA " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013).
- [8] EMILLAN. KCOLLER, génie chimique pages 340-341. (2001).
- [9] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 (2009) 387-395.
- [10] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, J. Hazard. Mater. 162 (2010) 939 -994.
- [11] M.Djabbar, Argile de Maghnia : Purification et adsorption des polluants, Thèse de Doctorat, Université d'Oran-Algérie,2014.
- [12] El Azzouzi M., Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. (1999).
- [13] El Madani M., Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état (2004).
- [14] D. R. Browing, Methodes Spectroscopique, Edition Masson cie. (1974).

- [15] Gode F. and Pehlivan E., (2003). A comparative study of two chelating ionex changeresins for the removal of chromium (III) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 100, p : 231–243.
- [16] Gupta V.K., Mittal A., Jhanc D. and Mittal J., (2012). Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottomash as adsorbent, *RSC Adv.*, 2, p : 8381–8389.
- [17] Mouton C, "Analyse des procès d'adsorption a l'interface solide –gaz par l'étude du phénomène dépolariation". These de Doctorat, Université Montpellier II, France, (1994).
- [18] Marsteau, S., 2006. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail. *Inst. Natl. Rech. Sécurité.*
- [19] Ettlili, N., 2008. Procédé d'adsorption avec régénération électrique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse Dr. Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- [20] isothermes de Sorption : Modeles et determination sommaire. Available at : [https://www.doc-developpement-durable.org/file/Energie/Solaire\(juillet2008\)thermique/cours/cours isotherme de sorption.pdf](https://www.doc-developpement-durable.org/file/Energie/Solaire(juillet2008)thermique/cours/cours isotherme de sorption.pdf) (Accessed : 04 June 2015).
- [21] Bougdah N. Étude de L'adsorption de micropolluants organiques sur la Bentonite, mémoire de magister, (Skikda- Algérie) (2007).
- [22] Yahiaoui N. Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister, Tizi ouzou. Algérie (2012).
- [23] Errais E. Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Pour l'obtention du diplôme de docteur de l'université de Strasbourg. France. (2011).
- [24] Mouaziz S. Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium-Application à l'adsorption du bleu Talon. Mémoire de Master, Tlemcen .Algérie. (2012).
- [25] Chitour C.E. Physicochimie des surfaces. © Office des publications universitaires p: 9-491. (2004).

- [26] Amirouche L. Étude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de Magister. Tizouzou. Algérie (2011).
- [27] Scacchi C., Bouchy M., Foucaut J.F., O. Zahraa et Fournet R. (2011). Cinétique et catalyse, 2^{ème} Edition, Lavoisier, p : 373.
- [28] GESMIA Souad, L'adsorption des colorants (Bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Mémoire Master, Université Mohamed khider – Biskra, Juin 2015.
- [29] J.ZELDOVITCH d'après J. Chaussidon, A.Jelli. Chimie physique des phénomènes de surface, 1971, Masson et Cie.
- [30] O. FERRANDON, H. BOUABANE et M. MAZET. Contribution à l'étude de la validité de différences modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Journal of water science, vol. 8, no 2, 1995, p. 183-20.
- [31] Djourdem Abderrahmane, Elimination du Phénol et du Vert de Malachite par la sciure de bois activée, Mémoire de Magister, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur, 2009.
- [32] ARRIS Sihem, Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales, Thèse doctorat, Université de Constantine faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle, 2008.
- [33] Bel Djilali H, "Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice d'hydroxyde double lamellaire sur l'adsorption : application sur un colorant textile" Mémoire de Magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran "Mohamed Boudiaf", Algérie, 2010.
- [34] Bouziane N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazol par voie photo chimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, mémoire de magistère, Constantine. Algérie (2007).
- [35] Colorant indicateur d'humidité du gel de Silice : [Www.gel-de-silice.com](http://www.gel-de-silice.com) (2020) de. Available at <https://gel-de-silice.com/colorant-indicateur-dhumidite-du-gel-de-silice/> (Accessed : 05 June 2015).
- [36] DJEBRI Manel Yassine, Préparation de membranes chitosane/montmorillonite application à la rétention du vert de malachite, mémoire de Master, Université Abou Baker Belkhaïd-Tlemcen-, 25/06/2014.

- [37] N. LAMRI, « Elimination du colorant Orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », mémoire de Magister, 2010, Université Mentouri Constantine.
- [38] Koller E. Aide-mémoire Génie chimique. 2e édition ©Dunod, Paris, 2001, 2005.
- [39] M. ABBAS ; valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux : thèse de Doctorat ; université M'Hamed Bougera Boumerdes, p15, 25-04-2015.
- [40] Abel, A. (2012). Colour Design || The history of dyes and pigments : from Natural dyes to high performance pigments, p 433–470.
- [41] Ben Mansour H., R. Mosrati, D. Corroler, K. Ghedira, D. Bariller et L. Chekir-Ghedira (2010). « Acid violet 7 and its biodegradation products induce chromosome aberration, lipid peroxidation and cholinesterase inhibition in mouse bone marrow ». Environ. SCI. Pollut. Res., 17, 1371-1778.
- [42] Aarfane A, Salhi A, El Krati M, Tahiri S, Monkade M, Lhadi E.K, Bensitel M, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers", J. Master. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939
- [43] Perrin R, pierre S.J. "Chimie industrielle » 2eme édition, (1999).
- [44] Van der Zee F.P. "Anaerobic azodyer reduction". These doctorat, Wageningen University, the Netherlands, (2002).
- [45] Zille.A. "Laccase Reactions for Textile Applications ". These Doctorat, University do Minho Escola of Engenharia(2005).
- [46] Bizani E, Fytianos K, Poullos I, Tsiridis V. "Photocatalytic decoloration and degradation of dye solutions and waste waters in the presence of titanium dioxide" , Hazardous Materials 136, p :85–94 (2006).
- [47] Dahoui F, "Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon brute préparé à partir des écorces de chêne", thèse de master, Université Mohamed Khider de Biskra Faculté des sciences et de la technologie Département de chimie industrielle, Année universitaire : 2019 – 2020.

- [48] Bentahar Y, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse", Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, France, (2016).
- [49] Mittal, A. K., & Gupta, S. K. (1996). « Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea* : batch studies » *Water science and technology*, 34(10), 81-87.
- [50] Lazar, T. (2005). *Color Chemistry : Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd revised edition. *Color Research & Application*, 30(4), 313–314.
- [51] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., & Pattabhi, S. (2003). « Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions ». *Bio resource technology*, 87(1), 129-132.
- [52] Brown, M. A., & De Vito, S. C. (1993). « Predicting azo dye toxicity ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23(3), 249–324.
- [53] S. Barclay, C. Buckley, (2000) « Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group », University of Natal Durban, South Africa, For Water Research Commission volume I.
- [54] BENDJELLOUL Meriem, Conception d'adsorption à propriétés de surface modulables par des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorant acides en solution aqueuses, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, 24/05/2017.
- [55] Hamza FERKOUS, Élimination des colorants azoïques Bleu Noir Naphtol dans l'Eau par Sonochimie et procédés Innovants d'oxydation, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2016.
- [56] CHEBLI Derradji, Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS, 18/02/2012.
- [57] MEROUANIA Djillali Redha, Traitement de colorant azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem, 03.11.2011.

- [58] Melle NAIT MERZOUG Nesrine, APPLICATION DES TIGES DE DATTES DANS L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES, mémoire de magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2013/2014.
- [59] Elodie Guivarch et Mehmet A. Oturan, Méthode de dépollution, 11/2014.
- [60] BENAÏSSA Asma, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen – Algérie, 20/06/2012.
- [61] M. Flandrin- Bletty. Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès, 1976.
- [62] Sabah Elbariji, Maria Elamine, Habiba Eljazouli, Hassan Kabli, Abdellah Lacherai, Abdallah Albourine, Traitement et valorisation des sous-produits des bois. Application à l'élimination des colorants industriels, Université Ibn Zohr, mai 2006.
- [63] Khedda Aichaet Maziri Karima, Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysites, Mémoire de Master, Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana, 2018.
- [64] M^{elle} Fatima Zahra SAIDI. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de magister en chimie (Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen -) ; 2013 ; p11.
- [65] Chambre d'Agriculture de la Manche - 50009 Saint-Lô Cedex – France.
- [66] Tourteau de Colza OGM ou non OGM (no date) Accueil. Available at: <https://margaron.fr/alimentation-animale/tourteau-de-colza-ogm-ou-non-ogm> (Accessed: 05 June 2015).
- [67] Agriconomie (no date b) Accueil, Agriconomie. Available at: <https://www.agriconomie.com/tourteau-soja-48/p255305> (Accessed: 06 June 2015).
- [68] Tourteau de Colza Vrac (no date) Agrilisa.com : semences, produits phytosanitaires, engrais, ... Available at: <https://www.agrilisa.com/Catalogue/Fiche/164/tourteau-de-colza-vrac> (Accessed: 06 June 2015).
- [69] Tourteau de Colza Vrac (no date) Agrilisa.com : semences, produits phytosanitaires, engrais, ... Available at: <https://www.agrilisa.com/Catalogue/Fiche/164/tourteau-de-colza-vrac> (Accessed: 06 June 2015).

- [70] INRAA,2006. Deuxième rapport national sur l'état des ressources phylogénétique pour l'alimentation et l'agriculture.
- [71] Limited, A. Fleur de Grenadier Banque de photographies et d'images à haute résolution, Alamy. Available at: <https://www.alamyimages.fr/photos-images/fleur-de-grenadier.html> (Accessed: 06 June 2015).
- [72] Wald, E. 2009.Le grenadier (*punica granatum*): Plante historique et évolutions thérapeutiques récentes, UHP-Université Henri Poincaré.
- [73] Guo, S., Deng, Q., Xiao, J., Xie, B., and Sun, Z. 2007.Evaluation of antioxidant activity and preventing DNA damage effect of pomegranate extracts by chemiluminescence method. *J Agric Food Chem.* 55(8): 3134–3140.
- [74] Faria, A. and C. Calhau 2011."The bioactivity of pomegranate : impact on health and disease." *Critical reviews in food science and nutrition*51 (7) : 626-634.
- [75] O. BOURAS "propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation". Thèse de doctorat, Université Limoges, (2003).
- [76] Chaourare.f. Adsorption de réactivered 141 par un déchet lignocellulosique : le marc de café. Mémoire de Master, Année Universitaire 2020-2021.
- [77] Bouchiha. S « Estimation de la masse optimale de bentonite pour des mélanges de colorants. Valorisation de la bentonite polluée ». Mémoire de Master en Génie Chimique, ENP 2017.
- [78] L, Mohamed. Et al. " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline (Title)." *J. Mater. Environ. Sci*, 6, (2015), P. 1049-1059.
- [79] GERÇEL, Özgül, et al. " Preparation of activated Carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbiarigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions." *Applied surface science* 253.11 (2007) : p. 4843-4852.
- [80] GESMIA Souad, L'adsorption des colorants (Bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Mémoire Master, Université Mohamed khider – Biskra, Juin 2015.
- [81] BENAMRAOUI Faouzia, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus l'agriculture, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Setif-1Ufas (Algérie), 2014.

Référence bibliographique

[82] GESMIA Souad, L'adsorption des colorants (Bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Mémoire Master, Université Mohamed khider – Biskra, Juin 2015.

