



Faculté de Technologie  
Département de Pétrochimie et Génie des procédés

## THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de

### Doctorat LMD

Domaine : **Science et Technologie**

Filière : **Génie des procédés**

Spécialité : **Génie chimique**

Option : **Matériaux et Environnement**

Présentée par

**KAHOUL Ibtissem**

### *Thème*

**Transformation de produits naturels abondants en matériaux à capacité adsorbante**

Devant le jury composé de :

Président	ZAGHDOUDI Rachida	Professeur	Université du 20 Août 1955- Skikda.
Examineurs :	SERIDI Achour	Professeur	Université du 8 Mai 1945 - Guelma.
	KRID Ferial	MCA	Université du 20 Août 1955- Skikda.
	MESSIKH Nabil	MCA	Université du 20 Août 1955- Skikda
Rapporteur :	DJAZI Fayçal	Professeur	Université du 20 Août 1955- Skikda.

Année 2021

## **Dédicaces**

Je dédie ce modeste travail:

A mon cher père, pour ses encouragements et ses conseils.

A ma très chère mère, pour sa tendresse, sa compréhension, sa patience et son soutien.

A mon beau père Larbi

A mon mari AZIZ pour son soutien

A ma petite princesse ALISSYA

A mes sœurs et mes frères: HANAN, ASMA, OUSSAMA, HAMZA

A ma chère tante MALIKA

A mes belles sœurs NESRINE et SALIMA.

A mes beaux-frères : SAID, ILYAS et IDIR

Sans oublier mes petits neveux : IYAD, KHALED, KHALIL, MEHDI, JAD, NAIL, ADEM,  
AMJAD, NADIR et mes petites nièces LYNE, NADINE et DASSIN

A toute la famille KAHOUL et KADJI

A mes amis et tous ceux que j'aime.

## Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur DJAZI Fayçal, Professeur au département de Pétrochimie et génie des procédés et directeur de Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces ( LRPCSI) à l'université de SKIKDA, pour m'avoir encadrée , conseillée, encouragée et soutenue tout au long de la thèse avec patience et disponibilité, et pour la confiance qu'il m'a accordé.

Je remercie vivement Mr Dr. BOUGDAH Nabil pour son aide et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder.

J'adresse mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à Mr MAGRI Pierre pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie et Physique - approche multi échelles des milieux complexes LCP-A2MC Université de Lorraine Metz pour sa contribution à la réalisation de ce travail et pour ses précieux conseils et ses discussions scientifiques intéressantes.

J'adresse mes vifs remerciements à Mme Dr. DJILANI Chahrazed et à Mr Dr. BELHOCINE Yougharta pour leurs aides précieuses.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le Professeur MEDJRAM Mohamed Salah, pour m'avoir accueillie au sein de son Laboratoire de Recherche LGCE.

Je tiens tellement à exprimer ma gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de discuter et d'évaluer ce travail.

Je tiens à remercier Madame ZAGHDOUDI Rachida Professeur à l'université du 20 Août 1955-Skikda de m'avoir honoré en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Madame KRID Feriel, Maître de conférences A à l'université du 20 Août 1955-Skikda, à Messieurs SERIDI Achour , Professeur à l'université du 8 Mai 1945-Université de Guelma et MESSIKH Nabil , Maître de conférences à l'université du 20 Août 1955 – Skikda, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin je remercie chaleureusement sans les citer toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenu et ont contribué à la concrétisation de ce travail.

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) , colorant cationique utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie sur des adsorbants qui sont les épiluchures d' haricots (EH) et les épiluchures de glands (EG), et le grignon de lentisque pistachier ( GL) qui se trouvent dans le nord de l'Algérie à l'état brut , et aussi améliorer leur capacité de rétention par activation sous irradiation micro-onde avec agent activateur KOH . Différents paramètres expérimentaux ont été réalisés tel que : pH, le temps d'équilibre, variation de la masse des adsorbants, variation de concentration initiale en colorant. Les résultats expérimentaux ont montré que le taux d'élimination d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les trois adsorbants à l'état brut et après activation sous irradiation micro-onde peut atteindre 89,3%.

Les adsorbants ont été caractérisés en utilisant l'analyse thermogravimétrique (TGA), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique à balayage (SEM).

Les épiluchures d'haricots , les épiluchures de gland et le grignon de lentisque pistachier à l'état brut et activé peuvent être utilisés comme adsorbants éco-efficace et à faible coût pour éliminer le bleu de méthylène d'une solution aqueuse par un processus d'adsorption.

**Mots-clés :** Charbon activé ; déchets agricoles ; Adsorption ; Bleu de méthylène ; Micro-ondes.

## **Abstract**

The present study aims to describe a new adsorbents obtained from agricultural wastes as raw materials and also improve their retention capacity by activation under microwave irradiation with KOH activating agent for the removal of methylene blue from aqueous solutions.

The adsorbents were characterized using, thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

The adsorption properties were examined considering several parameters including the effect of pH, contact time, adsorbent dosage and initial concentration. The elimination ratio can reach up to 89.3%. The Bean peel, Acorn peel and Pistacia Lentiscus powders can be used as an eco-efficient and low cost adsorbent for removing methylene blue from aqueous solution by adsorption process.

**Keywords:** Activated carbon, Agricultural wastes, Adsorption, Methylene blue, Microwave.

## ملخص

يتناول هذا البحث دراسة امتزاز الصبغة الزرقاء للميثيلين (BM) ، وهي صبغة كاتيونية تستخدم في صباغة القطن والخشب والحريير على ماصات قشر الفاصوليا (EH) شظايا التفشير (EG) ، و ثفل المصطاكى (GL) الموجودة في شمال الجزائر في حالتها الخام ، وكذلك تحسين القدرة الاستبقاء من خلال التنشيط تحت إشعاع الميكروويف مع عامل التنشيط KOH. تم تحقيق معايير تجريبية مختلفة مثل: الرقم الهيدروجيني ، وقت التوازن ، تباين الكتلة الممتزة ، تباين تركيز الصبغة الأولي. وأظهرت النتائج التجريبية أن معدل إزالة الامتزاز للصبغة الزرقاء الميثيلين على الممتزات الثلاثة في الحالة الخام وبعد التنشيط تحت إشعاع الميكروويف يمكن أن تصل إلى 89.3 %.

تم تمييز الممتزات باستخدام التحليل الحراري (TGA) ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

يمكن استخدام قشور الفاصوليا وتقسير الشجيرات و ثفل المصطاكى في حالتها الخام والمفعلة كمتصات صديقة للبيئة ومنخفضة التكلفة لإزالة مادة الميثيلين الزرقاء من محلول مائي بعملية أكسدة. الامتزاز. **الكلمات المفتاحية:** فحم منشط. نفايات زراع. الامتزاز. أزرق الميثيلين . الميكروويف.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale .....</b>	<b>01</b>
------------------------------------	-----------

## **Partie théorique**

### **Chapitre I : Revue bibliographique sur la pollution de l'eau**

I.1. Introduction.....	05
I.2. Polluants présents dans l'eau.....	05
I.3. Classification des sources de pollution de l'eau.....	07
I.3.1. Source urbaine.....	07
I.3.2. Source industrielle.....	07
I.3.3. Source agricole.....	08
I.3.4. Source naturelle.....	08
I.3.5. Source microbiologique.....	08
I.4. Les différentes étapes de traitement des eaux.....	08
I.4.1. Traitement des eaux usées.....	08
I.4.1.1. Prétraitement.....	08
I.4.1.2. Traitement primaire.....	09
I.4.1.3. Traitement secondaire.....	09
I.4.1.4. Traitement tertiaire.....	10
I.4.1.5. Traitement quaternaire.....	10
I.5. Conclusion.....	10
Références bibliographiques.....	12

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

II.1. Généralités.....	13
II.2. Classification des colorants.....	14
II.2.1. Classification chimique.....	14
II.2.2. Classification tinctoriale.....	17
II.3. Application des Colorants.....	18

II.4. Toxicité des colorants.....	19
II.4.1. Toxicité sur la santé humaine.....	19
II.4.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels.....	20
II.4.3. Impacts environnementaux.....	21
II.5. Procédés d'élimination des colorants.....	22
II.5.1. Procédés chimiques.....	22
II.5.1.1. Les procédés d'oxydation classique.....	22
II.5.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	23
II.5.2. Procédés physicochimiques.....	23
II.5.2.1. La coagulation-précipitation.....	23
II.5.2.2. Les techniques membranaires.....	24
II.5.2.3. L'échange d'ions.....	24
II.5.2.4. L'adsorption.....	24
II.5.3 Procédés biologiques.....	25
II.6. Aspect comparatif entre les procédés physico-chimiques étudiés.....	25
Références bibliographiques.....	28

### **Chapitre III : Généralité sur l'adsorption et la biomasse**

III.1. Définition de l'adsorption.....	32
III.2 Nature de l'adsorption.....	32
III.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	33
III.4. Les facteurs influençant l'adsorption.....	34
III.4.1. la température.....	35
III.4.2. nature de l'adsorbant.....	35
III.4.3. nature de l'adsorbat.....	35
III.4.4. Orientation des molécules.....	35
III.4.5. Surface spécifique.....	35

III.5. Isothermes d'adsorption.....	36
III.5.1. Capacité d'adsorption.....	36
III.5.2. Classification des isothermes d'adsorption.....	36
III.5.3. Modèles d'adsorption.....	38
III.5.3.1 Modèle de Langmuir.....	39
III.5.3.2 Modèle de Freundlich.....	40
III.6. Principaux types d'adsorbants.....	41
III.7. Les applications de l'adsorption.....	42
III.8. Valorisation de la biomasse.....	42
III.8.1. Définition de la biomasse.....	42
III.8.2. Différentes sources de la biomasse lignocellulosique.....	42
III.8.3. Structure et composition générique de la lignocellulose.....	42
III.8.4. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.....	45
III.9. Transformation de la biomasse lignocellulosique en charbon actif.....	47
III.9.1. La carbonisation.....	47
III.9.2. L'activation.....	48
Références bibliographiques.....	50
<b>Chapitre IV : Les micro-ondes</b>	
IV.1. Généralités.....	54
IV.2. Définition.....	54
IV.3. Les réacteurs micro-ondes.....	55
IV.3.1. Réacteurs multimodes.....	55
IV.3.2. Réacteur monomodes.....	55
IV.4. Principe du chauffage par four micro-ondes.....	56
IV.5. Interactions onde-matière.....	57
IV.6. Les micro-ondes en chimie.....	58
Références bibliographiques.....	59

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre V : Elaboration et caractérisation des matériaux**

V.1. Introduction.....	60
V.2. Principe.....	60
V.3. Origine des matériaux bruts.....	60
V.4. Préparation des matériaux.....	60
V.4.1 Préparation des charbons actifs.....	61
V.4.2 Procédure d'activation sous irradiation par micro-onde.....	62
V.5. Analyse physico-chimiques.....	62
V.5.1. La teneur en humidité.....	62
V.5.2. Le taux de cendre.....	63
V.5.3. Analyse thermogravimétrique ATG.....	65
V.5.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	67
V.5.5. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	69
V.5.6. Microscopie électronique à balayage MEB.....	72
V.6. Conclusion.....	74
Références bibliographiques.....	75

### **Chapitre VI : Adsorption du bleu de méthylène**

VI.1. Introduction .....	76
VI.2. Caractéristiques du colorant Bleu de méthylène BM.....	76
VI.2.1. Préparation des solutions.....	77
VI.3. Etude de l'élimination des colorants.....	78
VI.3.1. Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du colorant.....	78
VI.3.2. Effet de la quantité d'adsorbant.....	80
VI.3.3. Influence du pH.....	81
VI.3.4. Etablissement de l'isotherme d'adsorption.....	83
VI.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	85

VI.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	91
VI.7.Conclusion.....	98
Références bibliographiques.....	100
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>102</b>
<b>Annexes</b>	
Annexes 1.....	104
Annexes 2.....	115

## LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
II.1	Structure d'un colorant Azoïque	15
II.2	Structure d'un colorant triphénylméthane	15
II.3	Structure de l'indigo	16
II.4	Structure d'un colorant xanthènes	16
II.5	Structure d'un colorant anthraquinonique	16
II.6	Structure d'un colorant phtalocyanines	17
II.7	Structure d'un colorant nitré	17
III.1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	32
III.2	Schéma de diffusion d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	34
III.3	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	37
III.4	Isotherme de l'adsorption selon Langmuir	40
III.5	Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich	41
III.6	La structure de la cellulose	43
III.7	Illustration schématique des xyloses	44
III.8	Illustration schématique des unités formant la lignine	45
III.9	Schéma du processus de la production du charbon actif	49
IV.1	Onde électromagnétique	54
IV.2	Specre électromagnétique et nature des interactions onde / matière	55
IV.3	Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B)	56
IV.4	Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation microonde	58
V.1	TGA/DTG des EH (a), EG (b) et GL (c)	66

V.2	Spectres DRX des matériaux bruts EH (a), EG (b) et GL (c)	68
V.3	Spectres FTIR des EH (a), EG (b) et GL (c)	70
V.4	Images MEB des matériaux bruts EH (a), EG (b) et GL (c)	72
V.5	Images MEB de différents charbons activés : EHA (a), EGA (b) et GLA (c)	73
VI.1	Structure chimique du BM	77
VI.2	Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur les adsorbants bruts et activés	79
VI.3	Influence de la masse des adsorbants sur l'adsorption du BM	80
VI.4	Effet du pH sur l'adsorption du BM	82
VI.5	Isotherme d'adsorption du BM	84
VI.6	Cinétique d'adsorption pseudo-premier ordre sur les adsorbants bruts EH (a), EG(b) et GL (c)	86
VI.7	Cinétique d'adsorption pseudo-premier ordre sur les adsorbants activés EHA(a), EGA(b) et GLA (c)	87
VI.8	Cinétique d'adsorption pseudo-second ordre sur les adsorbants bruts EH (a), EG(b) et GL (c).	88
VI.9	Cinétique d'adsorption pseudo-second ordre sur les adsorbants activés EHA(a), EGA(b) et GLA (c)	89
VI.10	Modélisation selon Langmuir sur les adsorbants bruts EH(a), EG (b) et GL (c)	93
VI.11	Modélisation selon Langmuir sur les adsorbants activés EHA (a), EGA (b) et GLA(c)	94
VI.12	Modélisation selon Freundlich sur les adsorbants bruts EH(a), EG (b) et GL (c)	95
VI.13	Modélisation selon Freundlich sur les adsorbants activés EHA(a), EGA(b) et GLA (c)	96

## LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	page
II.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes	14
II.2	Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile	18
II.3	Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants	26
III.1	Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique	33
III.2	caractéristiques des principaux adsorbants industriels	41
III.3	Composition de biomasse lignocellulosique	43
III.4	Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	46
V.1	Conditions opératoires de la carbonisation	62
V.2	Détermination de la teneur en humidité H(%) des différents précurseurs	64
V.3	Détermination des taux de cendre T.C(%) des différents précurseurs	64
VI.1	Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène	77
VI.2	Paramètres cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants bruts et activé	90
VI.3	Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur les adsorbants bruts et les charbons actifs.	97

## LISTE DES ABREVIATIONS

AEP	Alimentation en eau potable
ATG	Analyse Thermogravimétrique
A/m	vecteur d'induction magnétique
BM	Bleu de Méthylène
C <sub>0</sub>	Concentration initiale
C <sub>e</sub>	Concentration d'équilibre
Ch	charbon
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
DRX	Diffraction des Rayons X
EG	Epluchures de Gland
EGA	Epluchures de Gland après activation
EH	Epluchures d'Haricots
EHA	Epluchures d'Haricots après activation
GL	Grignon de Lentisque pistachier
GLA	Grignon de Lentisque pistachier après activation
H	teneur en humidité
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
KOH	hydroxyde de potassium
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MES	matières en suspension
m <sub>f</sub>	masse finale
m <sub>i</sub>	masse initiale
MI	matières inhibitrices
MO	matières organiques
P <sub>1</sub>	Poids du creuset rempli avant séchage
P <sub>2</sub>	Poids du creuset rempli après séchage
pH	potentiel d'hydrogène
PPO	pseudo-premier ordre
PSO	pseudo-second ordre
q <sub>e</sub>	quantité adsorbée à l'équilibre

qt quantité adsorbée à l'instant t  
R Rendement  
 $R^2$  facteur de corrélation  
STEPs stations d'épuration des eaux usées  
t temps de contact  
T.C. Teneur en cendres  
 $\mu\text{m}$  micromètre  
V/m vecteur champ électrique  
X/m quantité adsorbée

# Introduction Générale

## Introduction générale

La protection de l'environnement devenue une préoccupation majeure de notre société, le développement de différents procédés encourageant la réduction des facteurs sources de pollution a pris une importance quasi-vital pour l'amélioration des méthodes de dépollution.

La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ce processus a conduit à de nombreux travaux de recherche tant au niveau fondamental qu'à travers ses applications [1].

Depuis des siècles les colorants ont été appliqués dans pratiquement tous les compartiments de notre vie, de la peinture à la teinture du papier, de la peau aux vêtements, etc... Ces colorants peuvent être naturels ou synthétiques. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines à l'exemple de la teinture et impression sur fibres et tissus en tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les produits à usage médicaux et cosmétiques [2]. La majorité des colorants sont des composés difficilement biodégradables et sont reconnus, toxiques ou nocifs aussi bien pour l'homme que pour la faune et la flore. Pour ne citer que quelques exemples, la tartrazine développe un certain nombre de réactions chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [3]. Aussi a-t-on noté qu'en 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancer de la vessie :

Ces maladies ont particulièrement touché des ouvriers allemands [4].

Actuellement une des préoccupations majeures reste celle des rejets aqueux de colorants textiles qui sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique de la vie aquatique présentant par conséquent un danger potentiel de bioaccumulation pouvant affecter l'homme par transport ou effet d'entraînement à travers la chaîne alimentaire [5].

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup les cycles biologiques [6]. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [7].

Les colorants présents dans les eaux usées de teinturerie constituent une pollution visuelle et chimique qui doit être traitée avant le rejet dans le milieu récepteur.

En général, ceux-ci (les colorants) sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables constituant ainsi une source de dégradation de l'environnement [8].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [9].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués telles que la coagulation, la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [10].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [11].

Le principe du traitement par adsorption consiste à piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe théoriquement plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, particulièrement les épiluchures d'haricot, les épiluchures des glands et le grignon de lentisque pistachier à l'état brut afin d'éliminer le colorant cationique : bleu de méthylène, par adsorption, et aussi améliorer leur capacité de rétention par activation sous irradiation par micro-onde avec agent activateur comme la potasse KOH.

L'étude de l'effet des irradiations par micro-ondes avec agent activateur KOH dans la modification des trois adsorbants afin d'augmenter le rendement et la capacité d'adsorption, a également fait l'objet de cette étude.

Cette étude comporte deux grandes parties en six chapitres descriptifs; la partie théorique qui est constituée de quatre chapitres et la partie expérimentale contenant deux chapitres.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur la pollution de l'eau où sont décrites les principales sources de sa pollution, leurs origines, ainsi que les différentes étapes de traitement de ces eaux polluées.

Le deuxième chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique sur les colorants, leur classification, leur toxicité ainsi que leur impact environnemental.

Le troisième chapitre est consacré au phénomène de l'adsorption. Une étude détaillée est présentée, définissant tous les types d'adsorption, les mécanismes d'adsorption ainsi que la composition de la biomasse lignocellulosique.

Le quatrième chapitre présente une étude bibliographique sur les micro-ondes.

Le cinquième chapitre présente la synthèse et la caractérisation des matériaux.

Le sixième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, la masse de l'adsorbant, et la concentration du milieu ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Nous terminons cette étude par une conclusion générale.

### Références bibliographiques

- [1] 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 doctorat Université Mentouri de Constantine(2012).
- [2] Benaissa. A « Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle ». Thèse doctorat Université AbouBakrBalkaid, Tlemcen ,Algérie, (2012) .
- [3] Han R., Ding D., Xu Y., Zou W., Wang Y., Li Y., ZouL., Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresour. Technol*, Vol 99, p2938–2946 (2008).
- [4] Bliefert C., Perraud R., *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets*. Editions de boeck, Bruxelles, p10. (2004).
- [5] Chowdhury A K., Sarkar A D., Bandyopadhyay A., Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, *Clean*, Vol 37, p581–591. (2009).
- [6] Moursli A., Bengueddach A., *JIMP10 Recueil. Journées internationales sur les matériaux poreux*. Université d'Oran du 09 au 10 Mars ; 155-164 (2010).
- [7] Kadri velu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S., *Bioresource Technology*, 87 (1) 129-32 (2003).
- [8] Hamouche . A « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels » Thèse doctorat Université M'hamedBougara-Boumerdes (2012).
- [9] Ghosh D.et K.G. Bhattacharyya Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295-300. (2002).
- [10] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Envir. Chem. Engin.* 1 629-641(2013).
- [11] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. *Flui.Phas.Equil.* 317 9-14 (2012).

# Partie Théorique

Chapitre I:  
Revue bibliographique  
sur la pollution  
de l'eau

### I.1. Introduction

Si la pollution de l'eau est connue comme étant un problème majeur présentant un vrai danger pour la vie humaine et aquatique, il n'en demeure pas moins qu'elle concerne également aussi bien les eaux superficielles que les eaux souterraines. Les origines de cette pollution des eaux sont multiples et variées et intimement liées à l'activité humaine : pollution domestique, urbaine, industrielle et agricole. Cette pollution est de nature chimique ou microbiologique... Nous présenterons dans ce chapitre les différents types de polluants ainsi que les sources de pollution de l'eau pour décrire ensuite les procédés principaux impliqués dans le traitement des eaux [1].

### I.2. Polluants présents dans l'eau

On distingue plusieurs catégories de polluants de l'eau [2] tels que :

- **Les sels minéraux:** Ils représentent à la fois par les masses mises en cause et par les effets biologiques des polluants majeurs qui nuisent à la potabilité des eaux superficielles voir même aux usages industriels si leur concentration est assez importante [3].
- **Les acides et les alcalins :** Déchargés par l'industrie chimique et autres installations industrielles, ils sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation), mais aussi pour la vie aquatique sachant qu'il est généralement admis que pour la survie des poissons le pH doit se situer dans une fourchette comprise entre 4,5 et 9,5... En théorie le pH doit être neutre pour que l'eau soit considérée comme pure. Sans omettre le fait que le fonctionnement des stations d'épuration peut également être perturbé par la présence de ces polluants [4].
- **Les matières en suspension (MES):** Elles désignent toutes les matières organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau pour donner une eau trouble. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau freinant ainsi la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent dans le milieu diminue, et les espèces animales en souffrent [5].
- **Les matières organiques (MO):** Ce sont tous des déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires ainsi que les hydrocarbures. A l'inverse des MES, ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes et provoquent leur prolifération. Les micro-organismes se mettent alors à vider le milieu de son oxygène qui s'avère fatal pour la vie aquatique. Lorsque le milieu se retrouve totalement vidé de

son oxygène les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), qu'elles réduisent en sulfure qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène en engendrant une odeur d'œufs pourris [4]. Cette odeur nauséabonde est caractéristique d'une eau très polluée.

- **Les matières inhibitrices (MI) :** Elles s'avèrent toxiques pour les daphnies (zooplancton). On y trouve des métaux ou métalloïdes (mercure, plomb), des pesticides dont notamment les organochlorés (lindane), certaines huiles minérales et certains hydrocarbures. Les MI présentent des risques d'effets toxiques immédiats ou différés par accumulation dans les chaînes alimentaires et des risques d'effets cancérigènes [4].
- **Les déchets solides divers :** Ce sont des objets divers d'origines variées qui posent des problèmes d'esthétique (rejet sur les rives et les plages) et de gêne (avarie à des engins de pêche) et peuvent en se déposant sur les fonds causer des préjudices à la faune et à la flore aquatique [4].
- **Les détergents synthétiques :** Ils comprennent un groupe de produits qui sont à la fois émulsionnants et moussants. Ils ont plusieurs inconvénients tels que la formation de mousse sur les rivières qui apparaît à partir de 0,3mg/l à 1mg/l. Leur dégradation par les bactéries peut aboutir à des molécules non moussantes mais non biodégradables qui peuvent s'accumuler dans les organismes. De même qu'en AEP le goût de savon peut apparaître à des doses très faibles (quelques  $\mu\text{g/l}$ ). [6]
- **Les phénols :** Le phénol est un polluant organique de l'eau. Sa structure est simple mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (-OH). A température ordinaire, il se présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une dose de 1mg/l est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potable doit être inférieure à 0.1 $\mu\text{g/l}$  [7].
- **Les métaux lourds :** On appelle métal lourd l'élément naturel (métal ou métalloïde dans certains cas), caractérisé par une masse volumique assez élevée supérieure à 5g/cm<sup>3</sup>. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés [4]. Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à causer des problèmes, même présents sous forme de traces de l'ordre du microgramme par litre [8].
- **Les matières colorantes :** Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement

désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés avec de grandes quantités de matières organiques en suspensions. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [9]. En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques.

L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

- **La pollution thermique :** Elle est due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement des installations industrielles diverses. Cet échauffement engendre de nombreux inconvénients tels que l'appauvrissement des eaux en oxygène, l'action stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, la croissance de l'activité bactérienne...etc [10].

### **I.3. Classification des sources de pollution de l'eau**

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée pour des usages industriels et domestiques. Elle n'est jamais pure de par les impuretés qu'elle renferme sous les 3 états: solides, liquides ou gazeux. Celles-ci peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux.

#### **I.3.1.Source urbaine**

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle mais celles-ci ayant subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [11].

#### **I.3.2. Source industrielle**

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc [12]. Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de

l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l [13].

### **1.3.3. Source agricole**

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [13]. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

### **1.3.4. Source naturelle**

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique  $\text{CO}_2$  qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . On comprend ainsi qu'une concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [13].

### **1.3.5. Source microbiologique**

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [14].

## **I.4. Traitement des eaux usées**

Les stations d'épuration des eaux usées (STEPS) ont pour objectif le traitement des eaux industrielles et des eaux domestiques. Lors de la restitution de l'eau dans le milieu naturel sa qualité doit respecter les normes de rejet. Les traitements varient selon la nature des eaux usées (charge polluante). Le procédé de traitement comprend différentes étapes [1].

### **I.4.1. Prétraitement**

Le prétraitement a pour objectif d'éliminer les éléments les plus grossiers qui sont susceptibles de gêner les traitements ultérieurs et d'endommager les équipements.

- **Dégrillage:** il s'agit de se débarrasser des déchets volumineux. Les eaux usées passent au travers d'une grille dont les barreaux plus ou moins espacés retiennent les matières les plus volumineuses. Le tamisage utilisant des grilles dont l'espacement est plus réduit, complète cette phase de prétraitement si nécessaire.
- **Dessablage:** il débarrasse les eaux usées des sables par sédimentation. L'écoulement de l'eau à une vitesse réduite dans un bassin appelé « dessableur » entraîne leur dépôt au fond de l'ouvrage.
- **Dégraissage:** il vise à éliminer les graisses par flottation (en injectant de l'air). Celles-ci peuvent gêner l'efficacité des traitements biologiques qui interviennent ultérieurement.

#### **I.4.2. Traitement primaire**

Après les prétraitements il reste dans l'eau une charge polluante dissoute et des matières en suspension (MES). Ce traitement consiste à éliminer ces matières en suspension ;

- soit par décantation afin de les agglomérer
- soit par un traitement physicochimique en utilisant par exemple, un coagulant comme le chlorure ferrique qui permet d'agglomérer les particules en suspension dans la solution. On peut également utiliser le sulfate d'aluminium ou un flocculant. Les matières solides se déposeraient au fond d'un ouvrage appelé décanteur pour former les boues primaires.

Ce traitement permet d'éliminer une forte proportion des matières en suspension (MES). Cependant, il génère ce qu'on appelle « les boues primaires » [1].

#### **I.4.3. Traitement secondaire (ou biologique)**

Trois principales techniques d'épuration biologiques sont appliquées. Elles utilisent l'activité des bactéries présentes dans l'eau pour dégrader les matières organiques. Ces techniques sont soit anaérobies c'est-à-dire se déroulant en absence d'oxygène, soit aérobies c'est-à-dire nécessitant un apport d'oxygène. En fonction des besoins, l'oxygène indispensable à l'activité des bactéries peut être apporté par une agitation mécanique de l'eau en certains endroits.

- Le lagunage : dans ce procédé, les eaux usées sont exposées à la lumière du soleil dans une série de bassins de faible profondeur. Les micro-algues vivant dans ces eaux s'y développent. Elles dégagent ainsi de l'oxygène qui, ajouté à celui qui s'échange entre l'air et l'eau, permet aux bactéries épuratrices de se reproduire rapidement et éliminer ainsi une partie de la pollution.

- Les lits bactériens ou biofiltres; ce procédé consiste à faire passer l'eau usée sur des supports sur lesquels les micro-organismes épuratoires se fixent. Ce système est aéré artificiellement, il est intensif et n'utilise pas d'algues.
- Les boues activées: ce procédé très majoritairement utilisé en France (80% des STEPs) épurent les eaux grâce à une culture en suspension des micro-organismes épurateurs. Les bassins sont fortement aérés et brassés. A l'issue des traitements, une décantation permet de séparer l'eau épurée des boues issues de la dégradation des matières organiques. Cette décantation s'effectue dans des ouvrages spécifiques « les clarificateurs » ou décanteurs secondaires. L'eau épurée peut alors être rejetée dans le milieu naturel. Les boues récupérées au fond de l'ouvrage sont en partie renvoyées vers le bassin d'aération pour y maintenir la concentration voulue en micro-organismes épuratoires. Les boues restantes sont extraites, déshydratées et valorisées (épandage agricole, incinération, compostage) [1].

#### **I.4.4. Traitement tertiaire**

Les traitements primaires et secondaires n'étant pas toujours suffisants pour atteindre les normes de rejet attendues localement, un traitement tertiaire est alors mis en place pour éliminer les germes pathogènes. Ce traitement est effectué avant une zone de baignade ou d'aquaculture, par exemple : une désinfection utilisant du chlore (ou lagunage) [15].

#### **I.4.5. Traitement quaternaire**

Ce traitement vise à éliminer les micropolluants qui restent dans l'eau à concentration très faible mais suffisante pour générer un problème environnemental. Parmi ces micropolluants on peut citer les médicaments, les oestrogènes, les cosmétiques, les parfums, les métaux, les biocides et les retardateurs de flamme. Des techniques membranaires sont parfois utilisées pour assurer un niveau de traitement équivalent à la production d'eau potable. Ces méthodes sont cependant très cher tant à l'investissement qu'à l'exploitation [15].

#### **I.5. Conclusion**

En effet, si l'on considère que l'eau est la substance minérale la plus répandue sur la surface de la terre constituant ainsi l'hydrosphère, elle demeure donc synonyme de vie et en est le vecteur privilégié...Il est impératif et plus qu'important de ne pas la gaspiller ou de la polluer. Son traitement est primordial quel que soit son usage, qu'il soit domestique ou industriel tout

en évitant également de procéder à des rejets pollués dans les milieux naturels. L'ensemble de ces paramètres ont poussé au développement d'un axe de recherche aussi précis que précieux : « le traitement des eaux ».

**Références bibliographiques**

- [1] Layaly GHANNOUM.O. « Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux » Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie (2014).
- [2] Oubagha.N.« Décontamination des eaux contenant les colorantsTextiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique ».Thèse de Magistère. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou (2011).
- [3] Borcard. D., Cours sur « L'homme dans la biosphère ». Département des Sciences Biologiques, Université de Montréal, Canada (2006).
- [4] Koller.E., Traitement des pollutions industrielles. Edition Dunod, Paris (2004).
- [5] 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 doctorat Université Mentouri de Constantine (2012).
- [6] Gaujous.D, La pollution des milieux aquatiques : aide- mémoire. EditionLavoisier . (1993).
- [7] R. Perrin, J. P. Scharff, « chimie industrielle », Masson, Paris, (1993).
- [8] F.Valiron, « alimentation en eau, assainissement », Série « gestion des eaux », cours de l'école nationale des ponts et chaussées, (1989).
- [9] Md. TamezUddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman, "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste", Journal of Hazardous Materials 164, 53–60 (2009).
- [10] Deborah Chapman « Water quality assessments » E. FNSPON, (UNESCO/WHO/UNEP) 2ème édition, (1996).
- [11] Gérard Groscaude « L'eau ». Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975 (1999).
- [12] F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter « Les eaux résiduaires industrielles », 2ème édition MASSON (1977).
- [13] Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier, (2005).
- [14] Guy Pierre Martineau « Maladies d'élevage des porcs » France agricole éditions, (1997).
- [15] M.A. Kendouci « Étude De Risque De Pollution Des Eaux Souterraines De La Ville De Béchar Et Valorisation Du Sable En Vue De Son Utilisation En Traitement Des Eaux Usées » Thèse de doctorat Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (2017).

# Chapitre II: Généralités sur les colorants

### II.1. Généralités

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [1].

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus reculés. On employait alors uniquement des colorants naturels, mais ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse [3]. Une teinture consiste à faire absorber, diffuser des colorants dans les fibres textiles, puis ensuite à les fixer à l'intérieur de celles-ci [4].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [1]. Le tableau II.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [2].

**Tableau II.1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes [1].

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

## II.2. Classification des colorants

Les colorants présentent une diversité structurale considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [5].

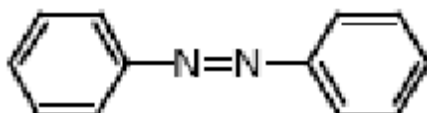
### II.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

#### ➤ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6,7]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [7].

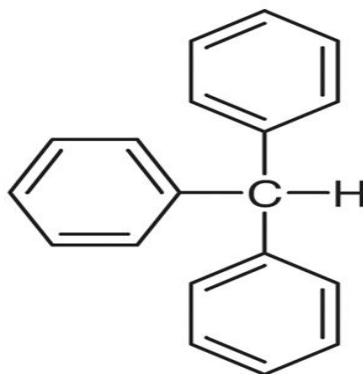
Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [8].



**Figure II.1** : Structure d'un colorant Azoïque

➤ **Les colorants triphénylméthanés**

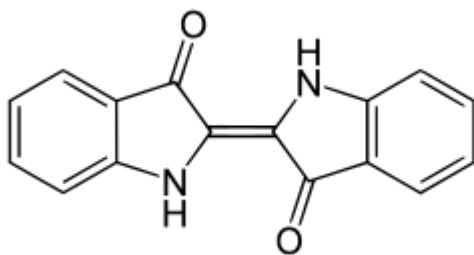
Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [6].



**Figure II.2** : Structure d'un colorant triphénylméthane

➤ **Les colorants indigoïdes**

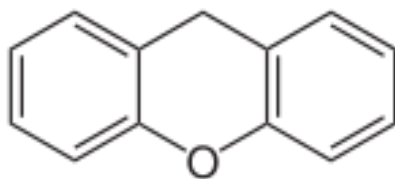
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [9-10].



**Figure II.3** : Structure de l'indigo

➤ **Les colorants xanthènes**

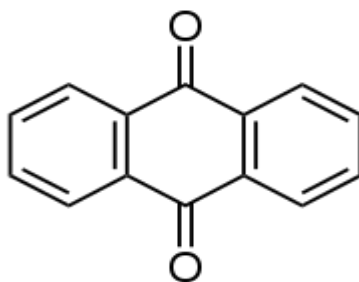
Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en industrie alimentaire, cosmétique, textile et impression [11,12].



**Figure II.4** : Structure d'un colorant xanthènes

➤ **Les colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [6].

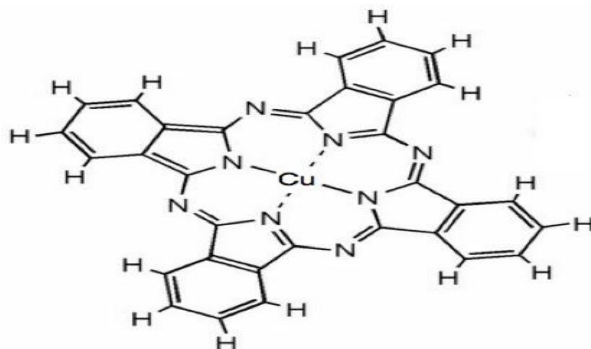


**Figure II.5** : Structure d'un colorant anthraquinonique

➤ **Les phtalocyanines**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central.

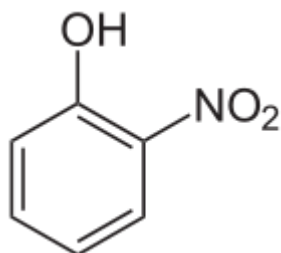
Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



**Figure II.6 :** Structure d'un colorant phtalocyanines

➤ **Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



**Figure II.7 :** Structure d'un colorant nitré

### II.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique 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. Dans le tableau II-2 on représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [13].

**Tableau II.2** : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [14].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; Il permet de teindre directement les fibres d'origine cellulosique.
Dispersé	non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement

### II.3. Application des Colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...)
- dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques... ;
- dans l'imprimerie (encres, papier) ;
- dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...).

#### II.4. Toxicité des colorants

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [15].

##### II.4.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [16]. En effet, des chercheurs [17] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec apparition d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [16].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [17]. 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 [17]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [18].

D'autres recherches [19] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme. 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 [20]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [17]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [17].

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Leur nuisance se manifeste par certains symptômes tels que:

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.
- Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain :

- Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.
- Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

#### **II.4.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [21]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation [22]. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côte Est des U.S.A [15].
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. [23].
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement.

- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [24].
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [25].
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan [22].

#### II.4.3. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première [26]. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées [27].

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

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

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico-chimiques.

### II.5.1. Procédés chimiques

#### II.5.1.1. Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone ( $O_3$ ), ou encore le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [13,28].

##### ➤ L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit [29], notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

##### ➤ L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [30].

##### ➤ Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [29]. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène

diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

### **II.5.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [30].

#### **➤ Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton**

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [29].

#### **➤ Procédés d'oxydation avancée électrochimique**

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [31].

#### **➤ Procédés d'oxydation avancée photochimique**

La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [30].

## **II.5.2. Procédés physicochimiques**

### **II.5.2.1. La coagulation-précipitation**

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe<sup>+3</sup> ou Al<sup>+3</sup> [32]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations

trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine.

#### **II.5.2.2. Les techniques membranaires**

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [33,34] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

#### **II.5.2.3. L'échange d'ions**

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [31].

#### **II.5.2.4. L'adsorption**

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [35].

**II.5.3 Procédés biologiques**

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

**II.6. Aspect comparatif entre les procédés physico-chimiques étudiés**

Le tableau II.3 présente les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants [15,36]. On peut constater que chaque technique peut être employée en décoloration moyennant des objectifs bien établis et des conditions opératoires de traitement bien déterminées. On peut remarquer aussi la mise en valeur et l'apport du procédé électro-Fenton aux POA pour l'élimination de la coloration.

**Tableau II.3** : Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants [36].

<b>Technologie</b>	<b>Exemples</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Coagulation/ Floculation</b>	Chaux, FeCl <sub>3</sub> , polyélectrolyte.	-Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
<b>Filtration sur membranes</b>	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement Nécessaires
<b>Adsorption</b>	Carbone activé, Silice,	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et coût de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Formation de boue
<b>Oxydation chimique</b>	Ozone	-Traitement de gros volumes -Diminution nette de la Chloration	- Investissement et coût de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants

			-Produits d'oxydation inconnus -Cout élevé
	Réactifs de Fenton	-Décoloration rapide et efficace -Opération simple	-Produits d'oxydation inconnus -Formation de sous produits de chloration (cancérigènes)
	Chloration	oxydant puissante	
<b>Procédés biologiques</b>	Aérobie	-Approprié pour les colorants Insolubles	-Spécifique à certains colorants -Décoloration variable -Grandes quantités de boues générées -Besoins énergétiques Importants
	Anaérobie	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	-Produits de dégradation inconnus -Beaucoup de produits toxiques non dégradés -Nécessite de grands réservoirs d'aération

**Références bibliographiques**

- [1] Lemlikchi .W. « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-precipitation » Université Mouloud Mammeri Tizi ouzou. ALGERIE ,(2012).
- [2] Crepy M.N. Dermatoses professionnelles aux colorants. DMT, fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, (2004).
- [3] Nozet H. Textiles chimiques - Fibres modernes. Edition Eyrollès , Paris, (1976).
- [4] Flandrin-Bletty M. Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès, (1976).
- [5] Rangabhashiyam.S, Anu.N, Selavaraj.N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 p 629-641(2013).
- [6] Naidja. L « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, Par voie photochimique et par adsorption » Université Mentouri de Constantine. Algérie (2010)
- [7] Bauer.C, Jacques.P, Kalt. A. J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 p 87-92 (2001).
- [8] Pagga.U, Brown.D, Chemosphere 15(4) p 479-491 (1986).
- [9] Stolte.M , Vieth. M , Acta Endosc. 31 (2) p125–130 (2001).
- [10] Moncada.S, Palmer.R.M, Higgs.E.A, Pharmacol. Rev. 43 p109–142 (1991).
- [11] Nestmann.E.R , Douglas.G.R, Matula.T.I , Grant.C.E, Kowbel.D.J , Cancer Res. 39 p4412-4417 (1979).
- [12] Kornbrust.D , Barfknecht.T, Environ. Mutagen. 7 p 101-1204 (1985)
- [13] Benamraoui. F « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture » université Ferhat Abbas SETIF-1 UFAS ALGERIE.2014
- [14] Demirbas. A Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, Journal of Hazardous Materials 167 p 1–9 (2009).

- [15] Nait Merzoug.N « Application des tiges de dattes dans l'Adsorption de polluants organiques » Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras. Algérie (2014).
- [16] Abouzaid. A, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- [17] Desoille.H , J. Scherrer, R.Truhauter, «Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, p 838-845(1987).
- [18] Bliefert.C , Perraud.R , «Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets». Editions de boeck, Bruxelles10 ( 2004).
- [19] Hansser.L «Tartrazine on trial». Fd. Chem. Toxicol. p1019-1026. (1984)
- [20] Norseth. T «The carcinogenicity of chromium». Environ. Health prespect, p 255- 270 (1981).
- [21] Rais. A., Rajeev.K., Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon , Applied Surface Science, Vol 257, p1628–1633 (2010).
- [22] Kebiche .O, Biodégradabilité « adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvortex de Ain.DJASSER ». Université Mentouri Constantine, (1996).
- [23] Gouarir.B « Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux » Université Constantine 1 , Algérie (2017).
- [24] Meink, F, Stoof, H et Kohschuter, H. Les eaux résiduelles industrielles. 2<sup>e</sup> édition. s.l. : Masson, (1977).
- [25] Baghriche. O « Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's ) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse », Université Mentouri constantine, p 24-35(2005).
- [26] Chowdhury .A. K., Sarkar. A. D., Bandyopadhyay .A., Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, Clean, p581–591. (2009).

- [27] Bouafia.S., Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST, p75-101. **(2010)**.
- [28] Crini.G, Badot.P.M, Morin-Crini.N, Torri.G. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris **(2007)**.
- [29] Slokar.Y.M, LE Marechal.A.M. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37 p335-356 **(1998)**.
- [30] Joseph.O. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon **(2009)**.
- [31] Robinson.T, Mcmulian.G, Marchant.R, Nigam.P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77 p247-255 **(2001)**.
- [32] Kabdsali.I, Gurel.M, Tunay.O. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. Environmental Technology, 21p 1147-1155. **(2000)**
- [33] Cheremisinoff.N.P. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston, (2002).
- [34] Avlonitis.S.A, Poulis.I, Sotiriou.D, Pappas.M, Moutesidis.K. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination 221 p259–267. **(2008)**
- [35] Kurniawant.T.A, Chan. G.Y.S., LO. W.-H., Babel.S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366 p 409-426**(2006)**.

[36] Zawlotski G V., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La- Vallée, p35-38 (2004).

# Chapitre III: Généralité sur l'adsorption et la biomasse

### III.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant (Figure III.1). L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat et la mise en jeu de type d'interaction entre l'adsorbant et le soluté (potentiel d'adsorption). Il existe deux processus importants : la physisorption et la chimisorption [1,2].

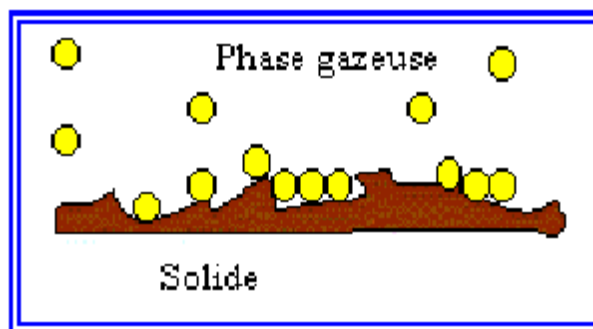


Figure III.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

### III.2 Nature de l'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

➤ **L'adsorption physique ou physisorption**

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Cependant MATSON et MARK [3] préfèrent utiliser le terme d'adsorption non spécifique qui est due aux forces de Van Der Waals.

➤ **L'adsorption chimique ou chimisorption**

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de

l'ordre de 100 K cal/mole. Ce processus se produit à des hautes températures et, est caractérisé par son irréversibilité. [2,4]

Le tableau III-1 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau III.1:** Comparaison entre l'adsorption physique et L'adsorption chimique [5 ,6]

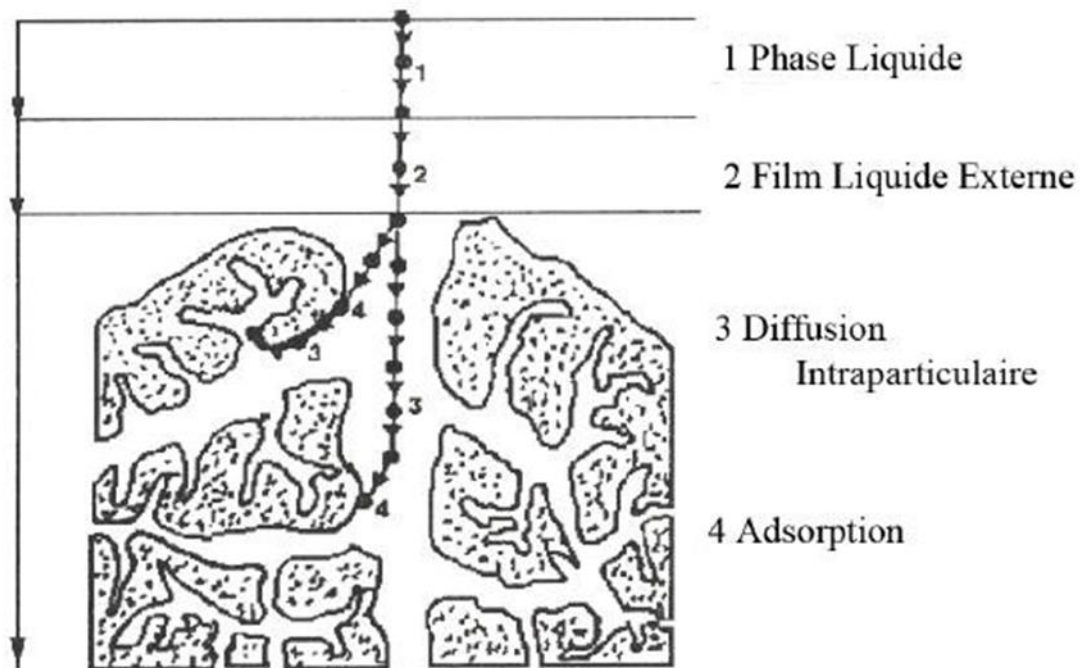
Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

### III.3. Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer:

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [7].



**Figure III.2:** Schéma de diffusion d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [7].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

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

#### III.4. Les facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles [8].

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : la température, la nature de l'adsorbant , la nature de l'adsorbant , l'orientation des molécules et la surface spécifique.

#### III.4.1. La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

#### III.4.2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

#### III.4.3. Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [8].

#### III.4.4. Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est  $20.5 \text{ \AA}^2$  par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat  $114 \text{ \AA}^2$ , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H [5].

#### III.4.5. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [8].

### III.5. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [9].

#### III.5.1 Capacité d'adsorption.

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [10] :

$$Q = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad \text{eq III.1}$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t=0.

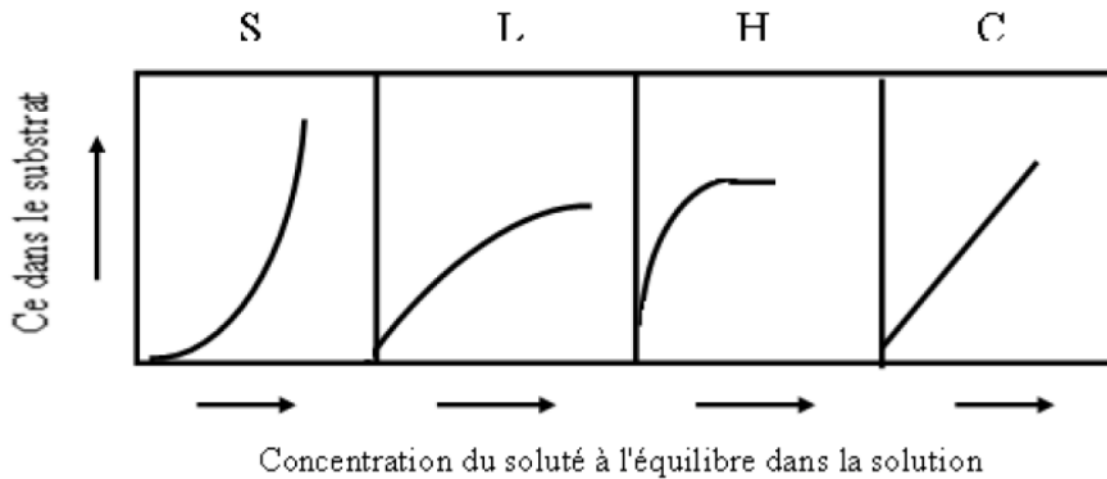
C<sub>e</sub> : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

#### III.5.2. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 3 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure III.3 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [1]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [11] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [9].

#### - Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [11].

**- Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en ilots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [11].

**- Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [11].

**- Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [11].

**III.5.3. Modèles d'adsorption**

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit nous exposerons quelques modèles utilisés en mode statique. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de

saturation n'est pas expliqué par tous les modèles ; nous exposerons dans ce qui suit que les modèles les plus utilisés [9].

### III.5.3.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

Le développement de la représentation de LANGMUIR, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- la surface du solide est uniforme
- la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide
- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche
- il y a équilibre entre les molécules des deux phases.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante:

$$X/m = b(X/m)_0 \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad \text{eq III.2}$$

Où :

$C_e$ : concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l);

$(X/m)$ : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g);

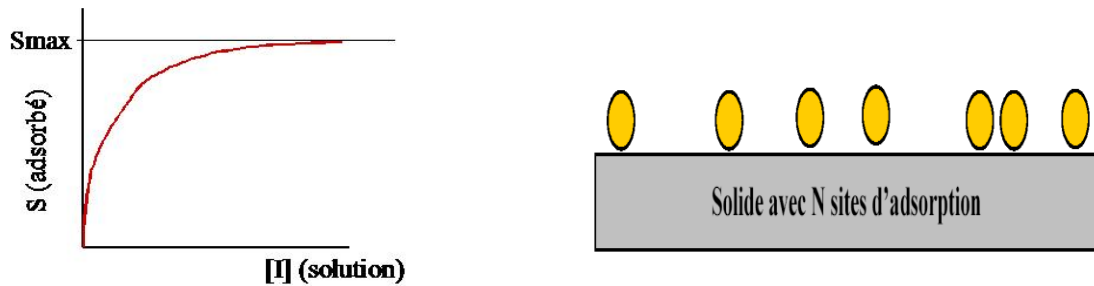
$(X/m)_0$ : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g);

$b$ : paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante:

$$C_e / (X/m) = 1 / b \cdot (X/m)_0 + C_e / (X/m)_0 \quad \text{eq III.3}$$

En traçant la droite  $C_e / (x/m) = f(C_e)$ , on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche, en ce qui concerne l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant [8] ( Figure III.4)..



**Figure III. 4 :** Isotherme de l'adsorption selon Langmuir [9].

### III.5.3.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$X/M = K.C_e^{1/n} \quad \text{eq III.4}$$

X : quantité d'impureté adsorbée (mg ou mmole)

M : masse de l'adsorbant (g)

X/M : quantité d'impureté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

C<sub>e</sub> : concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l ou mmole/l)

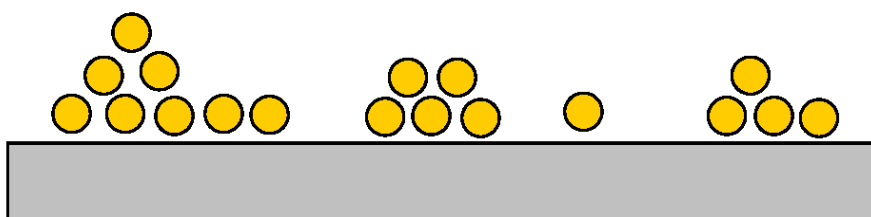
K, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant

La linéarisation de cette équation donne :

$$\text{Log } X/M = \text{log } (K C_e^{1/n}) = \text{log } K + 1/n \text{ log } C_e \quad \text{eq III.5}$$

C'est une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine log K. Des valeurs élevées de K et 1/n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour les faibles concentrations en soluté. Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à

l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées. Les paramètres  $K$  et  $1/n$  spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux. L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches [9](Figure III.5).



**Figure III.5 :** Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [9].

### III.6. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2:** Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [12,13].

Adsorbant	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

### **III.7. Les applications de l'adsorption**

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Les adsorbants solides sont largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz, à la suite de travaux de (N.Zéliniski) [14], qui a permis de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution ; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc...), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silica gel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface [8].

### **III.8. Valorisation de la biomasse**

#### **III.8.1. Définition de la biomasse**

La biomasse est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers. [15].

#### **III.8.2. Différentes sources de la biomasse lignocellulosique**

La ressource de biomasse lignocellulosique provient aussi bien des résidus agricoles et forestiers ou des sous-produits de transformation du bois que de cultures dédiées, qu'il s'agisse de plantes ligneuses ou de plantes herbacées.

#### **III.8.3. Structure et composition générique de la lignocellulose**

La matière lignocellulosique est le constituant principal de la paroi cellulaire des plantes. Elle est la source de carbone renouvelable la plus abondante de la planète. Elle est constituée de trois éléments majeurs qui sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [15].

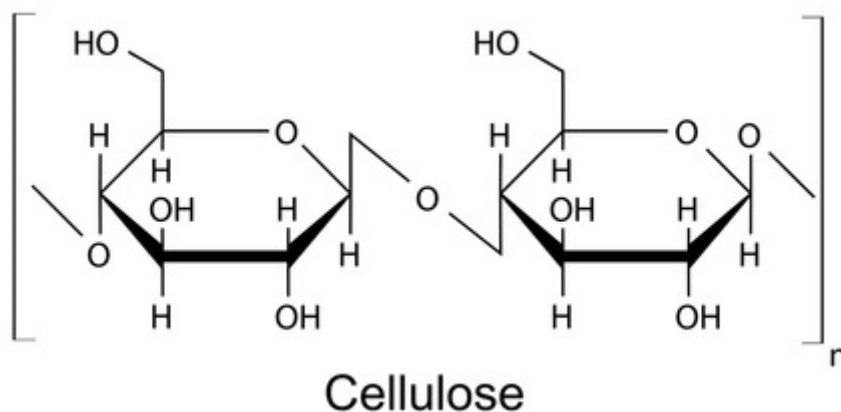
À l'intérieur de la biomasse lignocellulosique, ces trois macromolécules s'entremêlent et forment une structure tridimensionnelle complexe et très résistante, maintenue par des liaisons hydrogène et des liaisons covalentes, qui résiste aux attaques de phytopathogènes et qui confère de la rigidité aux plantes. La proportion et la nature de chacune des macromolécules sont fonction de l'origine botanique de la matière (Tableau III.1) [16].

**Tableau III.3** : Composition de biomasse lignocellulosique [17].

	Cellulose	Hémi - Cellulose	Lignine
Bois dur	40 - 55 %	24 - 40 %	18 - 25 %
Bois tendre	45 - 50 %	25 - 35 %	25 - 35 %
Pailles	30 - 43 %	22 - 35 %	15 - 23 %
Herbes	25 - 40 %	35 - 50 %	10 - 30 %

### ➤ La Cellulose

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre. C'est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ( $n$  compris entre 200 et 14000) (Figure III.6)[18,19].



**Figure III.6** : La structure de la cellulose [20]

### ➤ Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire. Différemment à la cellulose, les hémicelluloses se composent de différentes unités de monosaccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau. Les hémicelluloses sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, qui agissent comme le ciment liant les micelles et la fibre de cellulose [21]. Parmi le sucre le plus important des hémicelluloses, la xylose.(Figure III.7)

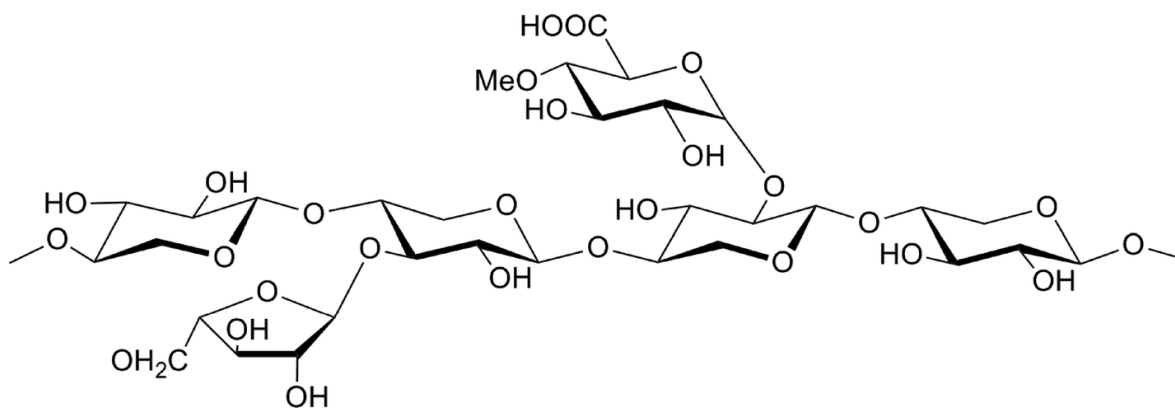


Figure III.7 : Illustration schématique des xyloses [20]

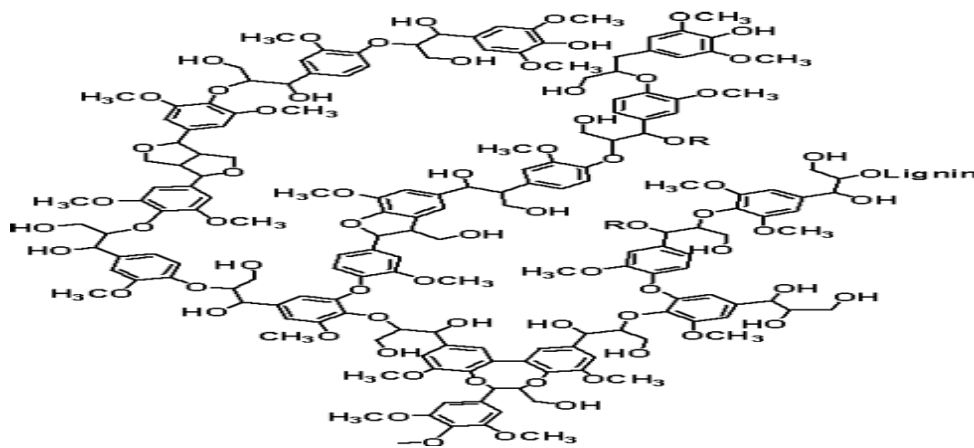
### ➤ Lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la figure III.8.

Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de qualité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale. Grâce à ces groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers,

hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants.

La lignine a une forte résistance aux réactions chimiques, une superficie élevée (180m<sup>2</sup>/g) [22]. Le poids moléculaire de la lignine polymère change de 2000 en 15.000 g/mol [23]. Ces propriétés de lignine indiquent son grand potentiel comme matériau d'adsorption pour retenir les métaux lourds des eaux résiduaires. Sa structure comporte une variété de groupements fonctionnels, comme l'hydroxyle, le méthoxyl et le carbonyle, qui lui confèrent une polarité élevée [24, 20].



**Figure III.8:** Illustration schématique des unités formant la lignine [20]

#### III.8.4. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Les données présentées dans le tableau III.4, regroupent majoritairement les résultats issus des travaux de quelques auteurs [25, 26]. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables [27, 28], la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes [27].

**Tableau III.4** : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants [18]

<b>Biosorbants</b>	<b>Cellulose (%)</b>	<b>Hémicellulose(%)</b>	<b>Lignine (%)</b>	<b>Références</b>
Ecorce de manioc	23.3	47.7	1.9	[26]
Coque de coton	48.7	18.5	22.3	[25]
Epi de maïs	38.4	40.7	91	[25]
Enveloppe de riz	13.0	7.2	43.0	[25]
Coque de soja	67.6	13.7	4.9	[25]
Pulpe de betterave	22-24	-	2.0	[25]
Ecorce de pin	29.2	1.1	54.8	[27]
Fibre de noix de coco	64	-	22	[27]
Tronc de papaye	34.1	-	37.33	[28]
Bagasse de canne à sucre	50.69	27.01	13.21	[28]

### III.9. Transformation de la biomasse lignocellulosique en charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [29] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [30]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [31]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [30], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

#### III.9.1. La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [32]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [31].

### III.9.2. L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [24]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

#### ➤ Activation physique

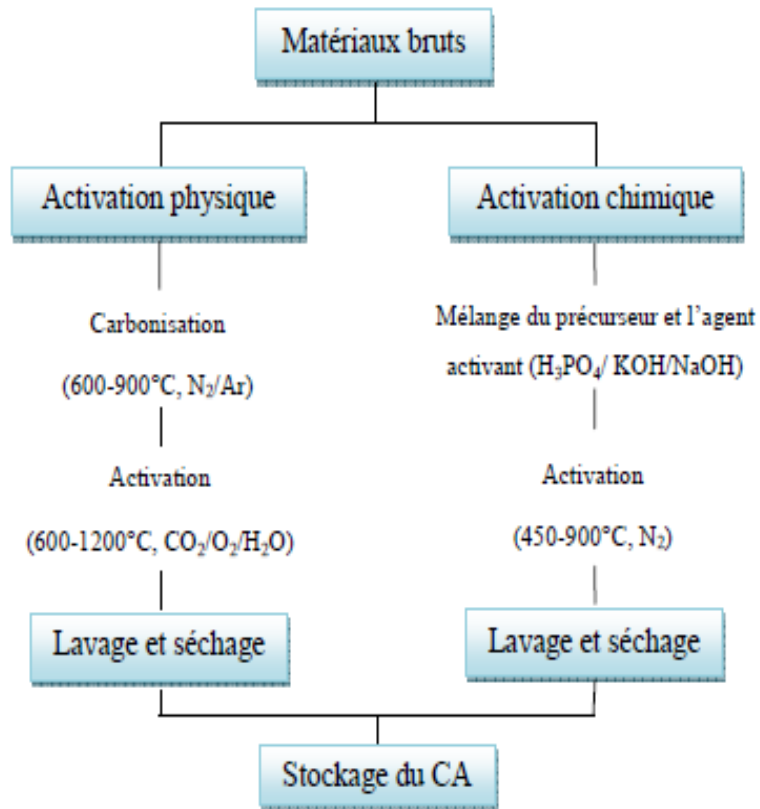
Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [30, 33]. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [12], et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [34, 35]. En général l'activation physique est opérée à une température élevée et à un temps d'activation très lent [36].

#### ➤ Activation chimique

L'activation chimique se déroule en une seule étape, c'est-à-dire que la carbonisation et l'activation sont simultanées. Le procédé de l'activation chimique commence par une imprégnation de la biomasse dans une solution aqueuse contenant un agent activant.

Les agents activant les plus couramment utilisés sont KOH [37], ZnCl<sub>2</sub> [38] et le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [39,40]. Le matériau est ensuite carbonisé, lavé et séché [41,42].

La Figure III.9 représente le processus de la production du charbon actif



**Figure III.9** : Schéma du processus de la production du charbon actif [4].

**Références bibliographiques**

- [1] Baghrich.o, « Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's ) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo ) en solution aqueuse », Thèse, magistère Université Mentouri Constantine Algérie (2005).
- [2] DeLaat J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Poitiers (1988).
- [3] Matson J. S. and Mark H. B., Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, Inc. New york (1971).
- [4] Matson J. S, Mark H. B., Malkin M.B and Weber W. J., J colloid Interface science 31, 1, 116 (1969).
- [5] Hamouche.A « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels » Thèse de doctorat. Université M'hamed Bougara-Boumerdes ,Algérie (2012).
- [6] Adamson.I.Y.R., Bowden D.H. The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. Lad. Invest., 30,p35-42 (1978).
- [7] De Flora. S., Wetterhahn. K.E. Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. Life Chemi Reports, 7 p169- 244 (1989).
- [8] Bougdah.N « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Thèse, magistère .Université de Skikda, Algérie (2007).
- [9] Nait Merzoug. N « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques » Thèse, magistère .Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.(2014).
- [10] Bellir . K « Caractérisation de la rétention du cuir par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges ». Thèse, magistère Université Mentouri Constantine (2002).
- [11] Giles.C.H., Smith. D., Colloid Interf, Sci, Vol 47, p755-765 (1974).

- [12] Benamraoui. F « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture » Thèse, magistère. Université Ferhat Abbas SETIF-1 UFAS ALGERIE (2014).
- [13] Sun.L.M et Meunier.F , Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, J 2 730. (2007).
- [14] Kireev.V., cours de chimie physique Edition MIR. Moscou URSS (1975).
- [15] O'donohue .M.J et Debeire.P, Fractionnement de la biomasse lignocellulosique en synthon, la chimie vert, Lavoisier, (2006).
- [16] O'donohue.M.J , « La production de carburants à partir de biomasse lignocelulosique par voie biologique : état de l'art et perspectives » Oléagineux, Corps gras, Lipides. Vol. 15 N° 3 pp. 172 - 177, (2008).
- [17] Sun.Y and Cheng.J ; « Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review »; Bioresource Vol. 83, N°1 , pp. 1- 11, (2002).
- [18] 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 de constantine, Algérie (2012).
- [19] Demirbas.A , Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, Energy Convers. Manage. 41, p 633–646 (2000).
- [20] Demirbas.A “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review”, Journal of Hazardous Materials 157,p 220–229 (2008).
- [21] Theander.O, Overand.R.P, Mile.T.A, Mudge.L.K (Eds.), Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publisher, New York, (1985).
- [22] Sjötröm.E ,Wood Chemistry Fundamentals and Applications, Academic Press Inc., New York, (1981).
- [23] McDonald.G.R , The Pulping of Wood, vol. 1, second ed., p 56–63 (1992).

- [24] Demirbas.A, Kucuk.M.M, “Delignification of *Ailanthus altissima* and spruce orientalis with glycerol or alkaline glycerol at atmospheric pressure” *Cellulose Chem. Technol.* 27, p679–686 (1993).
- [25] Wartelle. L. H., Marshall. W. E., “Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents”, *Advances in Environmental Research*, 2000, vol. 4, p 1-7 (2000).
- [26] Antonio-Cisneros.C.M, Elizalde-González..M.P, Characterization of Manihot residues and preparation of activated carbon, *Biomass and Bioenergy*, 34, p389 –395 (2010).
- [27] Palmisano A. C., Barlaz M. A., “Microbiology of solid waste”, p. 223(1996).
- [28] Aguilar-Juarez, O., « Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique ». Thèse de doctorat, spécialité Génie des Procédés: INSA de Toulouse (2000).
- [29] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. *Active Carbon*, New York, (1988).
- [30] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138.
- [31] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [32] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37 (1998) 335-356.
- [33] N. Syna, M. Valix. Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. *Minerals Engineering*, 16 (2003) 421-427.
- [34] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.
- [35] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [36] Demirbas. A , Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.

[37] F.C.Wu, R.L.Tseng, R.S.Juang, Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. *Separation and Purification Technology*, 2005.47(1-2): 10-19.

[38] Onal Y, Akmil-Başar C, Sarici-Ozdemir C, Erdoğan S, Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2) 138-143(2007).

[39] Deng H, Yang L, Tao G, Dai J. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation--application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *J Hazard Mater*, 166(2-3) 1514-1521.(2009).

[40] Budinova.T, Ekinci.E, Yardim.F , Grimm. A, Bjornbom .E, Minkova .V, Goranova. M. Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*, 87(10) 899-905( 2006).

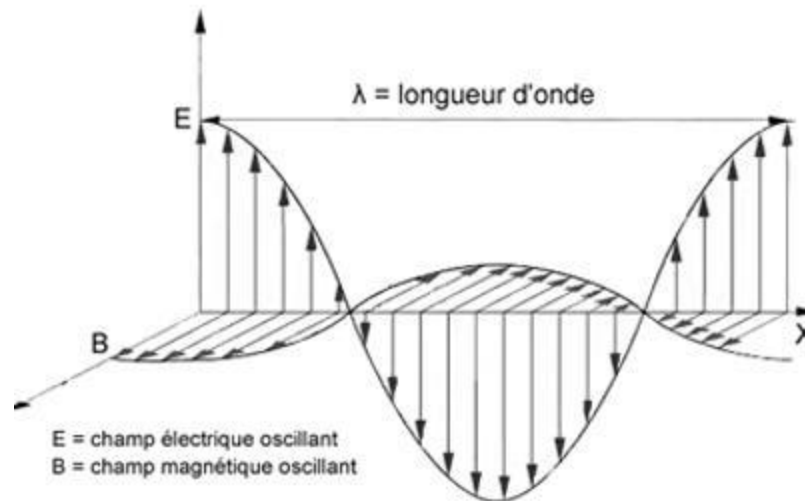
[41] Sekirifa.M.L, Etude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, thèse doctorat, Université Badji Mokhtar .Annaba (2013).

[42] Mehati F, Bouchelta C, Medjram M S, Benrabaa R, Ammouchi N. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3,1928–193 (2015).

# Chapitre IV: Les micro-ondes

### IV.1. Généralités

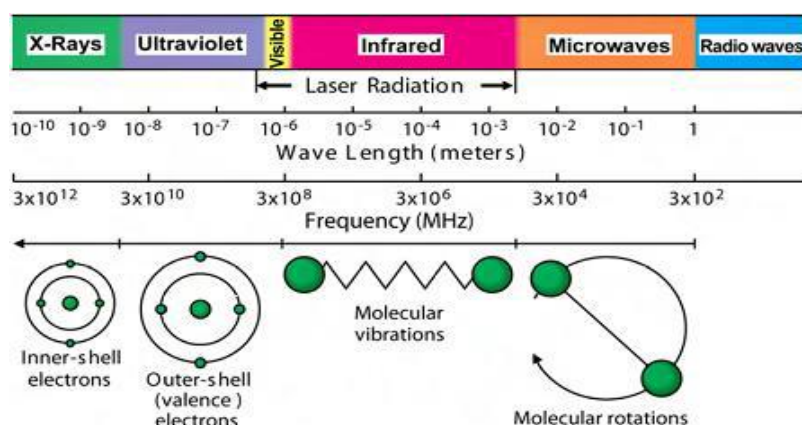
Une onde électromagnétique est caractérisée par deux vecteurs alternatifs : le vecteur d'induction magnétique (A/m) définissant le champ magnétique et le vecteur champ électrique (V/m) définissant le champ électrique. Dans le cas d'une onde électromagnétique plane se propageant dans l'espace, les deux vecteurs sont en permanence perpendiculaires entre eux et transverses à la direction de propagation (figure IV .1).



**Figure IV.1 :** Onde électromagnétique [1]

### IV.2. Définition

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une fréquence comprise entre 300 MHz et 300 GHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 millimètre à 100 centimètre. Dans cette région du spectre électromagnétique, seule la rotation moléculaire est affectée et non la structure moléculaire. Sur le spectre électromagnétique, elles sont situées entre les radiofréquences et les infrarouges. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz (2.45 GHz) correspondant à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 W [2,3].



**Figure IV.2 :** Spectre électromagnétique et nature des interactions onde / matière [4,5]

### IV.3. Les réacteurs micro-ondes

Le réacteur micro-ondes est constitué d'un magnétron, d'un guide d'onde et d'une cavité. Les fours micro-ondes actuels sont classés en deux catégories :

#### IV.3.1. Réacteurs multimodes

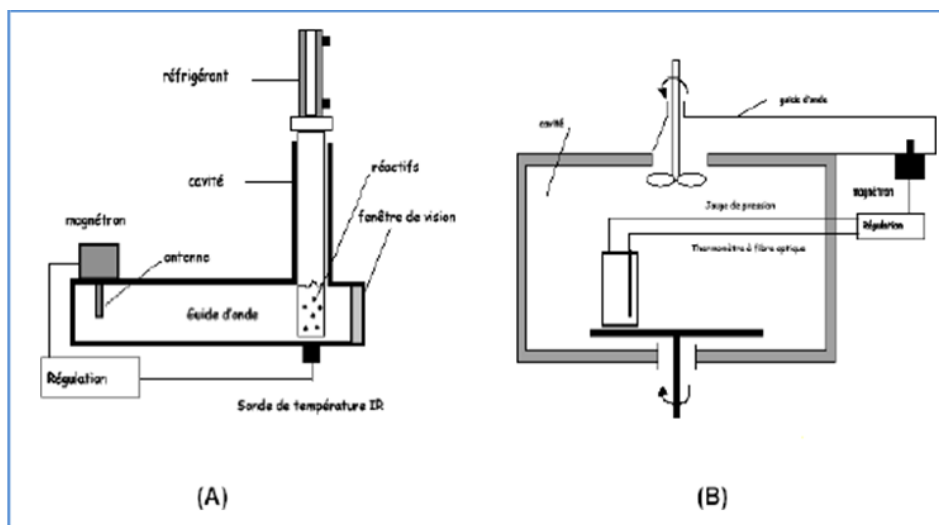
C'est le cas des fours micro-ondes domestiques. La répartition du champ électrique sous forme d'énergie provient de la réflexion des ondes électromagnétiques sur les parois métalliques de la cavité. Les fours dotés d'un disque tournant permettent une meilleure homogénéité du chauffage. Ce type de fours est utilisé pour des synthèses organiques à l'échelle du laboratoire. Ils ne peuvent pas être utilisés pour les études cinétiques où des appareils spécifiques très coûteux sont recommandés.

#### IV.3.2. Réacteur monomodes

Les ondes sont centralisées à l'aide d'un guide d'onde. La distribution du champ électrique est homogène dans les produits à chauffer. Ce type de fours micro-ondes est utilisé à faible puissance (30 à 300W), ainsi que la stabilité thermique est préservée et les rendements sont plus élevés.

Les fours micro-ondes monomodaux permettent ainsi un contrôle précis de la pression (avec un capteur relié au couvercle dans le cas de synthèse en mode fermé) et de la température (sonde IR et/ou fibre optique (FO)). Grâce à ce contrôle, les réactions se font en sécurité et assurent la reproductibilité des réactions. Ces fours monomodaux n'utilisent qu'un seul réacteur en verre à la fois, de taille suffisamment petite pour assurer une irradiation et un chauffage homogène du milieu réactionnel (notamment en relation à la longueur de

pénétration des ondes). Dans cette thèse, le four micro-ondes utilisé est celui provenant de l'entreprise Anton-Paar monowave EXTRA (Anton-Paar GmbH, Autriche) [2].



**Figure IV.3** Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B) [2].

#### IV.4. Principe du chauffage par four micro-ondes

Le transfert de chaleur sous micro-ondes est complètement inversé par rapport au chauffage conventionnel. Par exemple, le transfert de chaleur nécessaire à une extraction solide-liquide traditionnelle est obtenu en général par conduction à partir d'une paroi chaude, convection dans le milieu d'extraction. Il s'agit plus souvent d'une convection forcée par agitation, puis conduction dans la matrice solide, la chaleur pénètre lentement dans le produit à chauffer. Il s'établit dans celui-ci un gradient de température, avec la température la plus basse au fond du produit.

Sous chauffage micro-onde, le volume traité devient lui-même source d'énergie. La chaleur se dégage de l'intérieur vers l'extérieur du récipient. La paroi externe du réacteur est plus froide que le milieu du réacteur. C'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface.

Les phénomènes thermiques de conduction et de convection n'ont qu'un rôle secondaire d'équilibrage de la température. Des surchauffes locales peuvent également se produire.

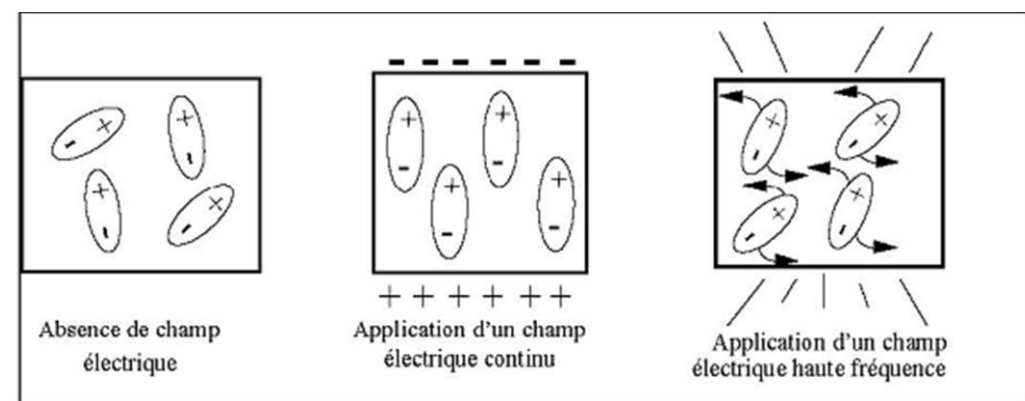
#### IV.5. Interactions onde-matière

Dans l'objectif d'utiliser les micro-ondes comme méthode de chauffage, il convient de s'intéresser aux phénomènes d'interactions entre les ondes et la matière qui engendrent la dissipation énergétique des microondes sous forme de chaleur. Ces interactions sont appelées phénomènes de polarisation. Les théories traduisant les interactions entre un champ électromagnétique et un matériau diélectrique ont été reformulées durant la première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle par les frères Cole [6], [7] et par Debye [8].

Le mécanisme du chauffage microonde repose sur le fait que les molécules polaires telles que l'eau, possèdent une partie chargée positivement et l'autre partie négativement. Ces molécules forment donc des dipôles électriques.

En l'absence du champ électrique, l'orientation de ces dipôles est plus ou moins au hasard à cause de l'agitation thermique du milieu. En présence de champ électrique, les dipôles s'orientent dans le sens du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, moins l'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement a de l'importance. Dans un champ électrique alternatif, l'orientation de chaque dipôle change avec alternance du sens du champ électrique.

Sous micro-ondes, l'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles. L'énergie cinétique est transformée partiellement en chaleur : l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interactions entre molécules (les forces de liaison par pont hydrogène et les forces de liaisons de Van der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction produite, naît le dégagement de chaleur. Les fréquences micro-ondes étant imposées, l'échauffement d'un produit avec une efficacité maximale est exceptionnel. Dans ce cas, une grande partie des molécules soumises à l'action du champ micro-ondes ne tourne pas avec le changement alternatif du champ mais frissonne comme le montre la figure IV.4.



**Figure IV.4** Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation microonde [2].

#### IV.6. Les micro-ondes en chimie

L'activation des réactions chimiques par irradiation micro-ondes, offre plusieurs avantages spécifiques à savoir [9] :

- La rapidité des réactions qui peuvent atteindre dans certains cas des vitesses mille fois plus importantes que dans les conditions classiques de chauffage.
- Une vitesse de montée en température accrue même là où les autres modes de chauffage traditionnels sont peu efficaces.
- Un chauffage à cœur sans gradient de température (homogène) avec un transfert rapide de l'énergie dans toute la masse sans surchauffe superficielle.
- La pureté des produits est accrue, cela résulte du moindre séjour à haute température des produits d'où l'absence de décomposition locale.
- Les rendements de synthèse et la sélectivité sont souvent nettement meilleurs par rapport aux conditions de chauffage classique.

**Références bibliographiques**

- [1] Legras. B « Adsorptions et désorptions compétitives sous irradiation micro-ondes».Thèse de doctorat. Institut National Sciences Appliquées de Rouen, France (2011).
- [2] Iboukhoulef. H « Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu) »Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou,Algérie (2014).
- [3] Keng Yuen.F, Hameed.B.H, Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves, advances in colloid and interface science 149,p 19-27.(2009).
- [4] Garagalza.O « Polymerisation radicalaire en continu dans un systeme millifluidique assistee par Micro-Ondes ».Thèse de doctorat. Université de PAU et des Pays de l'Adour, France (2013).
- [5] Hayes , B. L. Microwave Synthesis-Chemistry at the Speed of Light, CEM publisher, p295 (2002).
- [6] Benatti. C , Regina.C, Tavares.G, Guedes.T.A , Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology, Journal of Environmental Management 80, p 66–74(2006).
- [7] Mokrini A., Oussi D., Esplugas S., Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. Water Science and Technology 35, p 95-102 (1997).
- [8] Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A., Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. Desalination 194, p 166-175. (2006).
- [9] Ouffad . Z « Etude de la sorption des composés phénoliques sur des bentonites modifiées »Thèse de magistère .Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2011).

# Partie Expérimentale

# Chapitre V: Elaboration et caractérisation des matériaux

### **V.1. Introduction**

Ce chapitre a pour but de présenter les différents matériaux adsorbants élaborés à partir de déchets agro-alimentaires. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce travail. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons, nous avons utilisé les techniques suivantes : l'analyse Thermogravimétrique (ATG), la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la Microscopie électronique à balayage MEB.

### **V.2. Principe**

Dans le but de la valorisation des déchets agricoles, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention du colorant cationique bleu de méthylène (BM) ont été testés. Cette étude repose sur la proposition de trois supports naturels qui sont les épluchures d'haricot blanc (EH), les épluchures de gland (EG) et le grignon de lentisque pistachier (GL) locaux. Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption du polluant cité ci-dessus à l'état brut et après avoir subi des modifications de la surface des matériaux par activation sous irradiation par micro-onde avec agent activateur KOH. Ceci a aussi permis d'examiner l'effet de ces traitements sur la performance de ce procédé d'adsorption dans la dépollution des milieux aqueux.

### **V.3. Origine des matériaux bruts**

Les matériaux bruts issus de l'agriculture que nous avons testés sont les épluchures d'haricots (EH), les épluchures des glands (EG) et les grignons de lentisque pistachier (GL). Ils ont été récoltés dans la région de Collo située au nord-est de l'Algérie à 70 km à l'Ouest de Skikda.

### **V.4. Préparation des matériaux**

Les épluchures d'haricots blancs (EH), les épluchures des glands (EG) et le grignon de lentisque pistachier (GL) ont été collectés dans la région nord est de l'Algérie. Après la collecte de ces matériaux, ils ont été :

- coupés en petits morceaux à l'aide d'un ciseau propre.
- lavés à l'eau distillée pour enlever la saleté.
- séchés à l'air libre et au soleil.
- broyés et tamisés à 250 µm.

Le grignon de lentisque pistachier a été :

- trempé dans de l'hexane pour éliminer les huiles résiduelles.
- filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée.
- séché dans un four à 80 ° C pendant 12 heures.
- refroidi à température ambiante.

#### V.4.1. Préparation des charbons actifs

Après broyage des différentes matières premières brutes, les poudres obtenues sont placées dans des creusets en céramiques puis introduites dans un four électrique. La durée de séjour de chaque échantillon dans le four et la température de carbonisation sont déterminées au préalable. [1]

Afin d'optimiser le rendement de carbonisation, plusieurs essais sont réalisés, en faisant varier la température dans un intervalle s'étalant de 200 à 900°C

Le rendement de la carbonisation est obtenu par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad \text{eq V.1}$$

Où :

R : Rendement de la carbonisation

$m_i$  : masse initiale

$m_f$  : masse finale

Les matières carbonisées sont lavées avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 % pour éliminer les résidus organiques formés pendant le processus de carbonisation [2] , puis rincées à l'eau distillée plusieurs fois, tout en vérifiant régulièrement le pH jusqu'à régularisation des eaux de rinçage. Le tableau V.1 résume le mode opératoire suivi.

**Tableau V.1:** Conditions opératoires de la carbonisation

Matériau	EH	EG	GL
Température de carbonisation (°C)	350	650	580
Temps de carbonisation (h)	1	1	1
Rendement de carbonisation (%)	22.82	26.94	30.34

Les résultats de carbonisation, présentés ci-dessus, exprimés en pourcentages massiques montrent que le meilleur rendement obtenu pour les épiluchures d'haricots, les épiluchures de glands et le grignon de lentisque pistachier est de 22.82%, 26.94% et 30.34% respectivement au bout d'une heure de pyrolyse à 350°C pour les épiluchures d'haricot (EH), 650°C pour les épiluchures de glands (EG) et 580°C pour le grignon de lentisque pistachier (GL).

#### **V.4.2. Procédure d'activation sous irradiation par micro-onde (Agent activateur KOH )**

Les trois charbons obtenus après carbonisation (EH, EG, GL) ont été trempés dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH avec un rapport d'imprégnation (Charbon : KOH) 1 : 1.75.

L'étape d'activation a été réalisée dans des tubes en verres placés dans un four à micro-onde de type Monowave Extra Anton Paar MAS24 ; à température 70°C, la température de refroidissement est de 45°C, le temps d'irradiation est 7min pour chaque échantillon, la puissance du micro-onde est de 800W et la vitesse d'agitation est de 600 tour/ min.

Les produits activés (EHA), (EGA), (GLA) ont été lavés à l'eau distillée jusqu'à ce que le PH atteint 7.8 puis ils ont été filtrés (filtration Büchner) et séchés à l'étuve à 60°C pendant 12H.

### **V.5. Analyse physico-chimiques**

#### **V.5.1. La teneur en humidité**

La teneur en humidité est déterminée selon la norme ASTM 2867- 99.

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. On pèse un creuset contenant 5 g du solide, ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C pendant 6 h. A sa sortie de l'étuve, on le met dans un dessiccateur pendant 30 minutes et on le pèse à nouveau.

Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante [3] :

$$\%H = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad \text{eq V.2}$$

Où :

H%: La teneur en humidité.

P<sub>1</sub>: Poids du creuset rempli avant séchage.

P<sub>2</sub>: Poids du creuset rempli après séchage.

### V.5.2. Le taux de cendre

Les cendres constituent le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. [3]

Le taux de cendre est déterminé selon la norme N° D3174-73.

Un échantillon de 1 à 2 g d'adsorbant est séché dans une étuve pendant 12 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C est maintenu pendant 3 heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset. [4].

Le taux de cendre (% T.C) est calculé comme suit :

$$\%T.C = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} \times 100 \quad \text{eq V.3}$$

Où :

P<sub>1</sub>: Poids du creuset vide en(g).

P<sub>2</sub>: Poids du creuset avec l'échantillon avant incinération en (g).

P<sub>3</sub>: Poids du creuset rempli après incinération en (g).

Les résultats d'analyses d'humidités, des taux de cendre des matériaux bruts sont indiqués dans le tableau V.1 et tableau V.2.

**Tableau V.2** : Détermination de la teneur en humidité H(%) des différents précurseurs

<b>Biomatériau</b>	<b>P<sub>1</sub> (g)</b>	<b>P<sub>2</sub> (g)</b>	<b>H%</b>
<b>EH</b>	5.1289	4.3978	14.25
<b>EG</b>	5.1056	4.6123	9.66
<b>GL</b>	5.1456	4.5687	11.28

**Tableau V.3** : Détermination des taux de cendre T.C(%) des différents précurseurs

	<b>EH</b>	<b>EG</b>	<b>GL</b>
<b>P1</b>	1.4 317	1.4317	1.4317
<b>P2</b>	3.5445	3.5645	3.5965
<b>P3</b>	1.5941	1.4865	1.5377
<b>%T.C</b>	7.68	2.56	4.89

Les tableaux (V.2) et (V.3) présentent quelques caractéristiques physico-chimiques des différents supports utilisés qui sont les épiluchures d'haricots bruts (EH), les épiluchures de gland brut (EG), et les grignons de lentisque pistachier brut (GL).

D'après les tableaux ci-dessus :

La teneur en humidité des épiluchures d'haricots bruts est la plus élevée (14.25%) en suite le grignon de lentisque pistachier brut (11.28%) puis en dernier les épiluchures de gland brut (9.66%).

On peut constater que les trois adsorbants ont une faible teneur en humidité.

D'après l'analyse du contenu en cendres des différents produits, on constate que la teneur en cendre est faible dans tous les matériaux, et que les épiluchures de gland contiennent une faible teneur en cendre par comparaison aux épiluchures d'haricots et le grignon de lentisque pistachier.

La faible teneur en cendres des matériaux montre que ces derniers contiennent peu de composés inorganiques et par conséquent la majorité est organique.

**V.5.3. Analyse thermogravimétrique ATG**

L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température [1]. L'appareil utilisé est une thermobalance (2050 TGA V5.4 A) type TA instrument. L'élévation thermique des matériaux bruts EH, EG et GL est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1000°C. Les résultats d'analyse thermique des trois matériaux bruts EH, EG et GL sont représentés sur la figure V.1

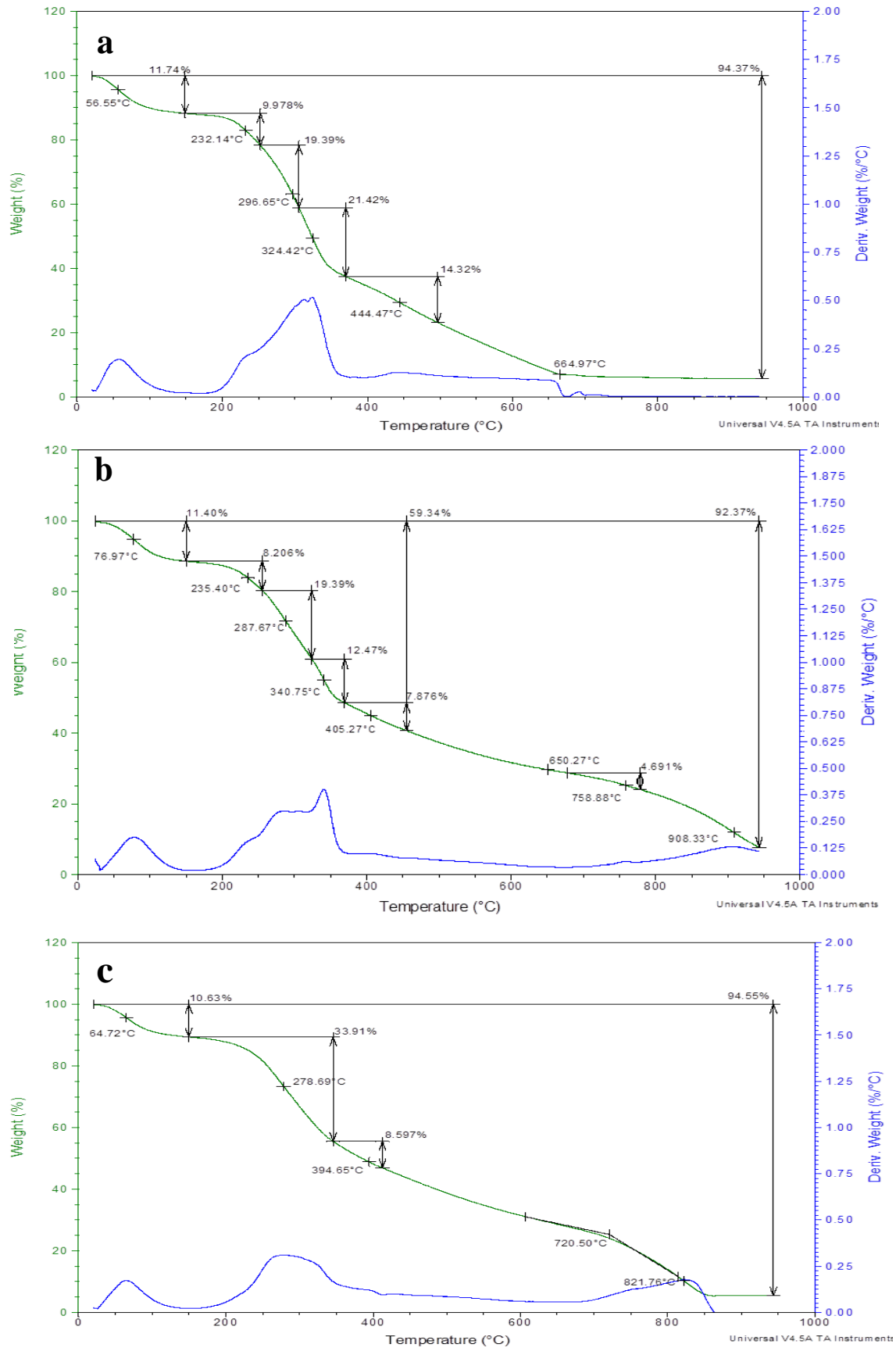


Figure V.1: TGA/DTG des EH (a), EG (b) et GL (c).

La courbe de l'analyse thermogravimétrique des épiluchures des haricots EH figV.1. (a) montre une perte de masse continue entre la température ambiante et 650 °C cette perte de masse s'est effectuée en quatre étapes. Une première perte de 11.5 % survenant à 56°C correspondant au départ de l'eau physisorbée. La seconde perte de masse est de l'ordre de 28% en poids a lieu à 290°C correspondant au départ de l'hémicellulose. La troisième perte de l'ordre de 20% est observée à 325°C correspondant au départ de la cellulose. Tandis que la dernière perte de l'ordre de 14% en poids a lieu à 440°C correspondant au départ de la lignine. [1,5].

La courbe de l'analyse thermogravimétrique des épiluchures de gland EG figV.1. (b) montre une perte de masse continue entre la température ambiante et 650 °C cette perte de masse s'est effectuée en quatre étapes.

Une première perte de 11% survenant à 77°C correspondant au départ de l'eau physisorbée. La seconde perte de masse est de l'ordre de 19% en poids a lieu à 285°C correspondant au départ de l'hémicellulose. La troisième perte de l'ordre de 13% est observée à 340°C correspondant au départ de la cellulose. Tandis que la dernière perte de l'ordre de 8% en poids a lieu à 405°C correspondant au départ de la lignine. [6,7].

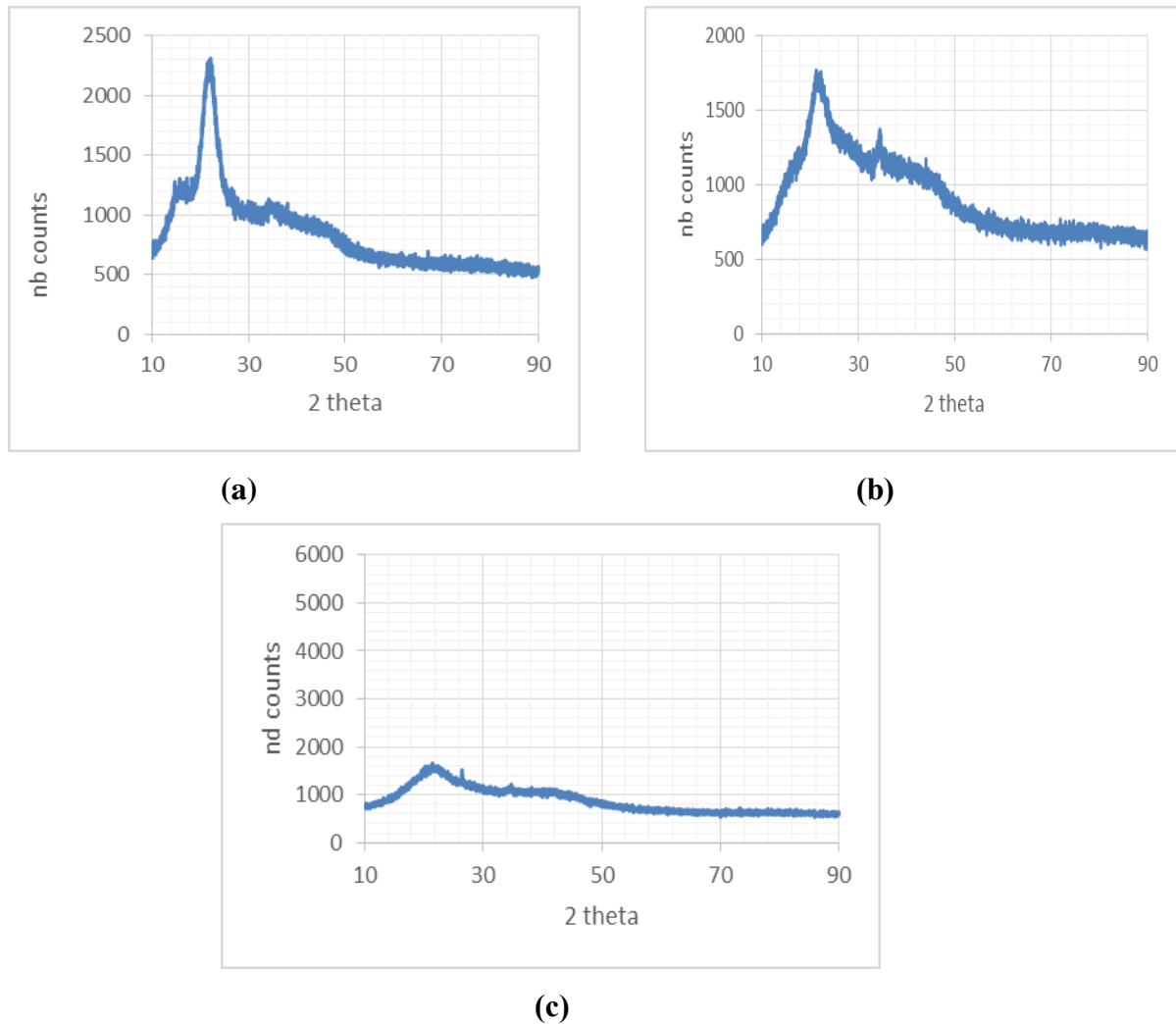
La courbe de l'analyse thermogravimétrique de grignon de lentisque pistachier GL figV.1. (c) montre une perte de masse continue entre la température ambiante et 650 °C cette perte de masse s'est effectuée en trois étapes.

Une première perte de 10% survenant à 64°C correspondant au départ de l'eau physisorbée. La seconde perte de masse est de l'ordre de 33% en poids a lieu à 278°C correspondant au départ de l'hémicellulose et la cellulose. Tandis que la dernière perte de l'ordre de 8% en poids a lieu à 390°C correspondant au départ de la lignine.

#### **V.5.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide.

Les analyses des DRX des matériaux bruts sont illustrées par des courbes données dans la figure V.2.



**Figure V.2 :** Spectres DRX des matériaux bruts EH (a), EG (b) et GL (c).

La figure V.2 montre en générale une structure amorphe de tous les matériaux et une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 10 à 40°.

Pour les matériaux bruts, les diagrammes de diffraction présentent un pic à 25° qui est attribué à la présence de la cellulose native.

Les pics à 20°, 25° et 30° sont attribués à la présence de la cellulose, hémicellulose et carbonate de calcium

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus pour les trois matières premières EH, EG et GL (fig.2 (a), (b) et (c)) montrent que la majeure partie de la structure des matériaux est amorphe.

En revanche peu de pics de diffraction indiquent la présence d'une petite quantité de matière cristallisée due au carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . [1,8].

**V.5.5. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

La spectroscopie IR est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [9]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) type Perkin Elmer (Spectrum One FTIR) au laboratoire de chimie physique approche multi échelle université de lorraine.

Les spectres d'analyse par infrarouges des différents adsorbants des matériaux bruts sont représentés sur la Figure V.3.

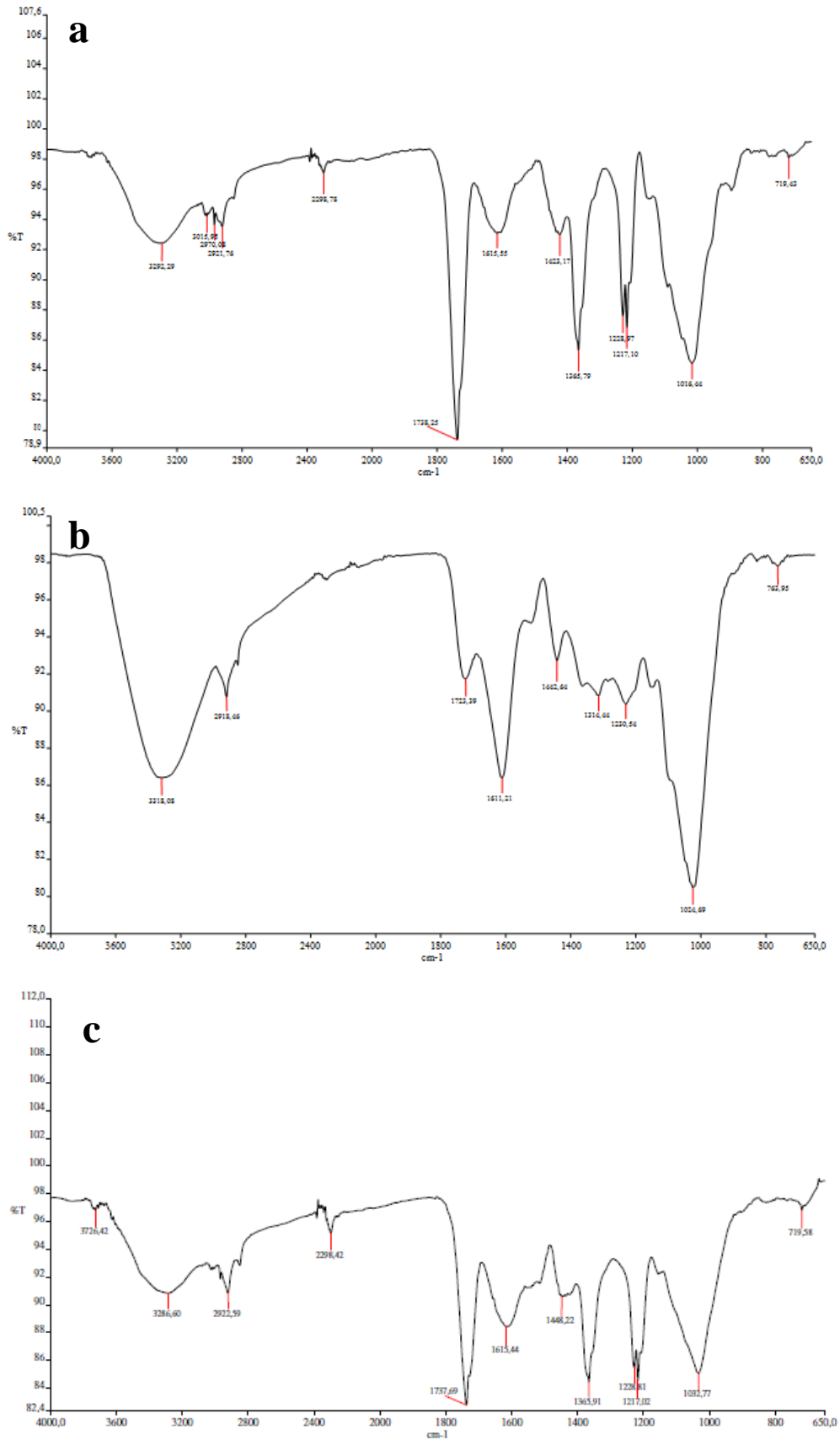


Figure V.3 : Spectres FTIR des EH (a), EG (b) et GL (c).

Le spectre FTIR des épluchures d'haricots à l'état naturel EH (fig V.3.(a)) montre un pic à  $3292.29\text{ cm}^{-1}$  ce qui correspond à la présence des groupements hydroxyles (O-H) appartenant aux espèces hydroxylées : acides carboxyliques ; alcools ; phénols ; eau [9,10].

On observe aussi des petites bandes à ( $2921.76\text{ cm}^{-1}$  -  $2970.08\text{ cm}^{-1}$  -  $3015.05\text{ cm}^{-1}$ ) correspondent aux liaisons (C-H) et un pic à  $1728.2\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement carboxyle (C=O) on remarque aussi deux pics à  $1615.55\text{ cm}^{-1}$  et  $1425.17\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des liaisons (C=C) qui sont attribués aux liaisons C-C dans les

aromatiques [11]. On observe un pic à  $1365.79\text{ cm}^{-1}$  correspond aux ions  $\text{COO}^-$  et une bande à  $1016.44\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons C-O-C [12,13].

Le spectres FTIR des épluchures glands à l'état naturel EG (fig.3.(b)) montre une bande située à  $3318.08\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à des groupement hydroxyles (O-H) appartenant aux espèces hydroxylées : acides carboxyliques ; alcools ; phénols ; eau. [9,10].

Une autre bande située à  $2918.46\text{ cm}^{-1}$  caractéristique à la liaison (C-H) correspond à des structures aliphatiques, on remarque aussi une bande située à  $1723.39\text{ cm}^{-1}$  correspond à un groupement carbonyle (C=O).

Une autre bande située à  $1611.21\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux liaisons (C=C) qui est attribuée aux liaisons C-C dans les aromatiques [11].

On remarque aussi des bandes situées à ( $1314.44\text{ cm}^{-1}$  -  $1230.54\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspondent aux ions  $\text{COO}^-$  et une bande à  $1024.69\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons C-O-C. [12,13].

Le spectre FTIR des grignons de lentisque pistachier à l'état naturel GL (fig.3.(c)) montre des pics à ( $3726.42\text{ cm}^{-1}$  -  $3286.60\text{ cm}^{-1}$ ) qui sont attribués à des groupement hydroxyles (O-H) appartenant aux espèces hydroxylées : acides carboxyliques ; alcools ; phénols ; eau. [9].

Une bande située à  $2922.59\text{ cm}^{-1}$  caractéristique aux liaisons (C-H) correspond à des structures aliphatiques, une autre bande située à  $1737.69\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à un groupement carbonyle (C=O) appartenant à un groupe carboxyle ou cétone.

Une autre bande située à  $16615.44\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux liaisons (C=C) qui sont attribués aux liaisons C-C dans les aromatiques [11].

On remarque aussi des bandes situées à ( $1365.91\text{ cm}^{-1}$  -  $1228.81\text{ cm}^{-1}$  -  $1217.62\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspondent aux ions  $\text{COO}^-$  et une bande à  $1032.77\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons C-O-C. [12,13].

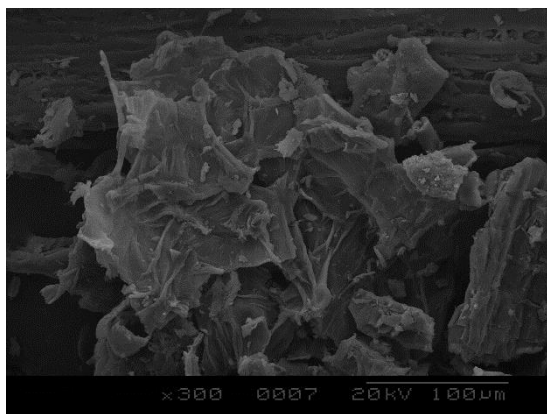
Les bandes d'absorption observées prouvent que les groupes fonctionnels alcène, ester, aromatique, cétone, alcool, hydroxyle, éther et carboxyle sont présents dans les matériaux, composés essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine [3], [12].

### V.5.6. Microscopie électronique à balayage MEB

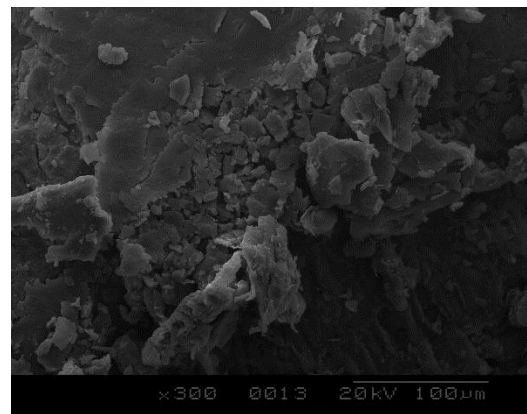
La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface.

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons – matière.

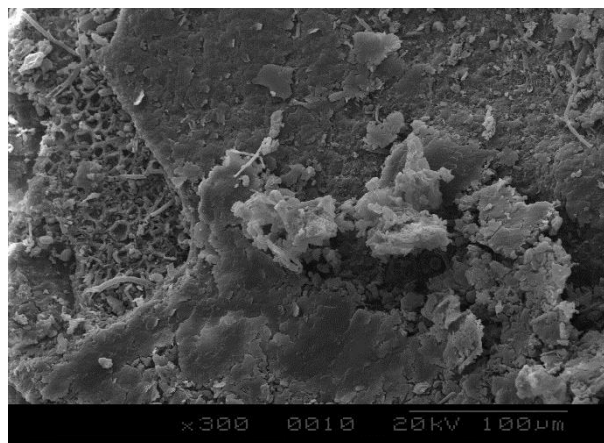
Afin d'évaluer la structure textuelle de la surface des adsorbants à l'état brut (EH, EG, GL) et des charbons actifs (EHA, EGA, GLA), des micrographies SEM ont été utilisées, les résultats sont représentés sur les figures V.4 et V.5.



(a)

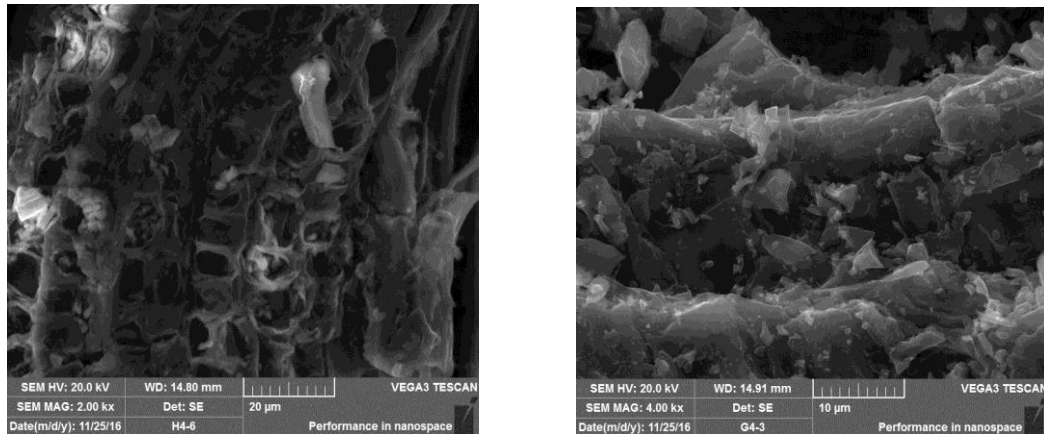


(b)



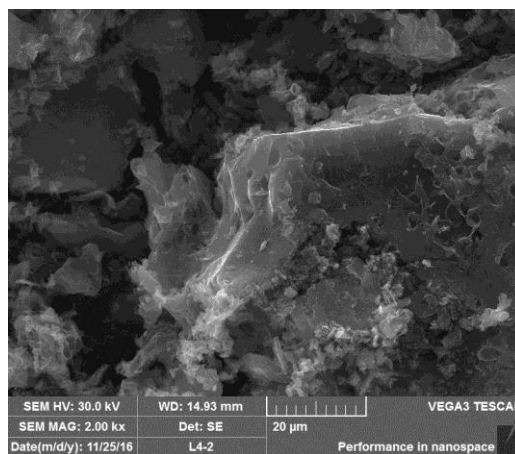
(c)

**Figure V.4** : Images MEB des matériaux bruts EH (a), EG (b) et GL (c).



(a)

(b)



(c)

**Figure V.5 :** Images MEB de différents charbons activés : EHA (a), EGA (b) et GLA (c).

Les images de MEB des épiluchures d'haricots, des épiluchures de gland et des grignons de lentisque pistachier à l'état brut ont montré que les pores dans les particules sont fortement hétérogènes et qu'elles ont une surface irrégulière.

Cependant, un changement de la structure de la surface des matériaux surtout des épiluchures d'haricots a été observée après activation et elles semblent avoir une surface régulière et poreuse [14].

**V.6. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons caractérisé nos échantillons par les méthodes cités précédemment.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique nous ont permis de déterminer les températures auxquelles la décomposition des matériaux végétaux est maximale. Et aussi ces résultats ont montré que ces matériaux EH, EG et GL contiennent de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Les résultats des analyses des DRX des matériaux bruts ont montré que la majeure partie de la structure des matériaux est amorphe.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a également identifié les différents groupes fonctionnels caractéristiques de la surface des adsorbants.

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage, a montré que les surfaces des adsorbants à l'état brut et activée contiennent une structure poreuse peu homogène.

**Références bibliographiques**

- [1] Djilani.C, Zaghoudi.R, Modarressi.A, Rogalski.M, Djazi.F. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Engin. J.* 189-190 p203-212 (2012).
- [2] Hazourli.S, Ziati.M, Hazourli.A, Characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue, *physics proocedia*,2 p 1039-1043 ( 2009).
- [3] Mechati F, Bouchelta C, Medjram M S, Benrabaa R, Ammouchi N. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 3, 1928–193 (2015).
- [4] Ahmed.M.J, Dhedan.S.K. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria.* 317 9-14 (2012).
- [5] Ozdemir,I.; Sahin,M.; Orhan,R.; Erdem,M. *Technol.*,125, 200-206 (2014).
- [6] Farinella,N.V.; Matos, G.D.; Arruda, M.A. ; *Technol* 98 (10) , 1940-1946 (2007).
- [7] Deiana, A.C.; Sardella, M.F.; Silva, H.S. ; Amaya, A.; Tancredi, N. *J. Hazard. Mater.* 172 (1), 13-19.(2009)
- [8] Selvakumar R, Kavitha S, Sathishkumar M, Swaminathanm K. *J. Hazard. Mater.*153, 67-74 (2008).
- [9] Yang, H.;Yan, R. Chen, H.; Ho Lee, D.; Zheng, C. *Fuel*,86 , 1781-1788 .(2007).
- [10] Feng, N.; Guo, X.; Liang, S. *J. Hazard. Mater.*, 164 ,1286-1292 (2009).
- [11] Valente Nabais, M.; Nunes, P. ; Carrott, P.J.M. ; Manuela,M. ; Ribeiro Carrott,L. ; Macias Garcia, A. ; Diaz-Diez, M.A. *Fuel Process. Technol.* 89, 262- 268.(2008).
- [12] Chen, B. ; Chen, Z. *Chemosphere.*2009, 76 ,127-133 (2009).
- [13] Perez Marin, A.B. ; Aguilar, M.I.; Meseguer, V.F.; Ortuño, J.F.; Saez, J.; Llorens, M. *Chem. Eng. J.*155,199-206.(2009).
- [14] Venkata Ramana, D.K.; Harikishore Kumar Reddy , D.; Su Yu ,J.; Seshaiiah, K. *Chem.Eng. J.* 2012, 197, 24- 33 (2012).

# Chapitre VI :

## Adsorption du

### bleu de méthylène

### VI.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption sur des supports naturels, les épluchures d'haricots, les épluchures des glands et le grignon de lentisque pistachier pour épurer des solutions aqueuses contenant le colorant cationique (bleu de méthylène (BM)) à l'état brut et après activation sous irradiation par micro-onde avec agent activateur KOH.

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption, le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, et la dose d'adsorbant. Suite à quoi, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre et de pseudo second-ordre pour simuler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des colorants. Nous avons finalisé ce chapitre par l'étude des isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques ; les modèles de Langmuir et de Freundlich étant les plus utilisés.

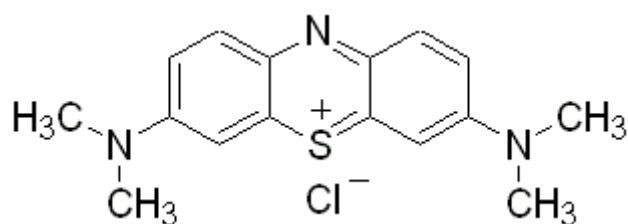
### VI.2. Caractéristiques du colorant Bleu de méthylène BM

Le Bleu de Méthylène colorant cationique pris comme polluant model est utilisé sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités du colorant dans de l'eau distillée.

Le choix du colorant étudié BM répond aux critères suivants : sa solubilité élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible.

Le BM est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [1].

Sa structure chimique est représentée sur la Figure VI.1 et ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau VI.1.



**Figure VI.1:** Structure chimique du BM

**Tableau VI.1 :** Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène [2-3]

<b>Nom Usuel</b>	Bleu de méthylène BM
<b>Formule chimique</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
<b>Masse moléculaire</b>	319.86 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Solubilité dans l'eau</b>	Elevée
<b>λ<sub>max</sub> (nm)</b>	665
<b>Appellation chimique</b>	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium

### VI.2.1. Préparation des solutions

La solution mère du bleu de méthylène (BM) est préparée à concentration de 100 mg/l dans de l'eau distillée. La solution mère étant convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée, les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV/Visible type analytik jena spectrophotomètre.

La longueur d'onde maximale d'absorption du BM est 665 nm.

La quantité adsorbée est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$q_t = (C_0 - C_e) \times \frac{v}{m} \quad \text{eq VI.1}$$

Avec :  $C_0$ : Concentration initiale à  $t=0$  en mg/L

$C_e$  : Concentration à l'équilibre en mg/L

$V/m$  : Masse de la poudre par unité de volume de solution en (L/g).

Le rendement d'adsorption :

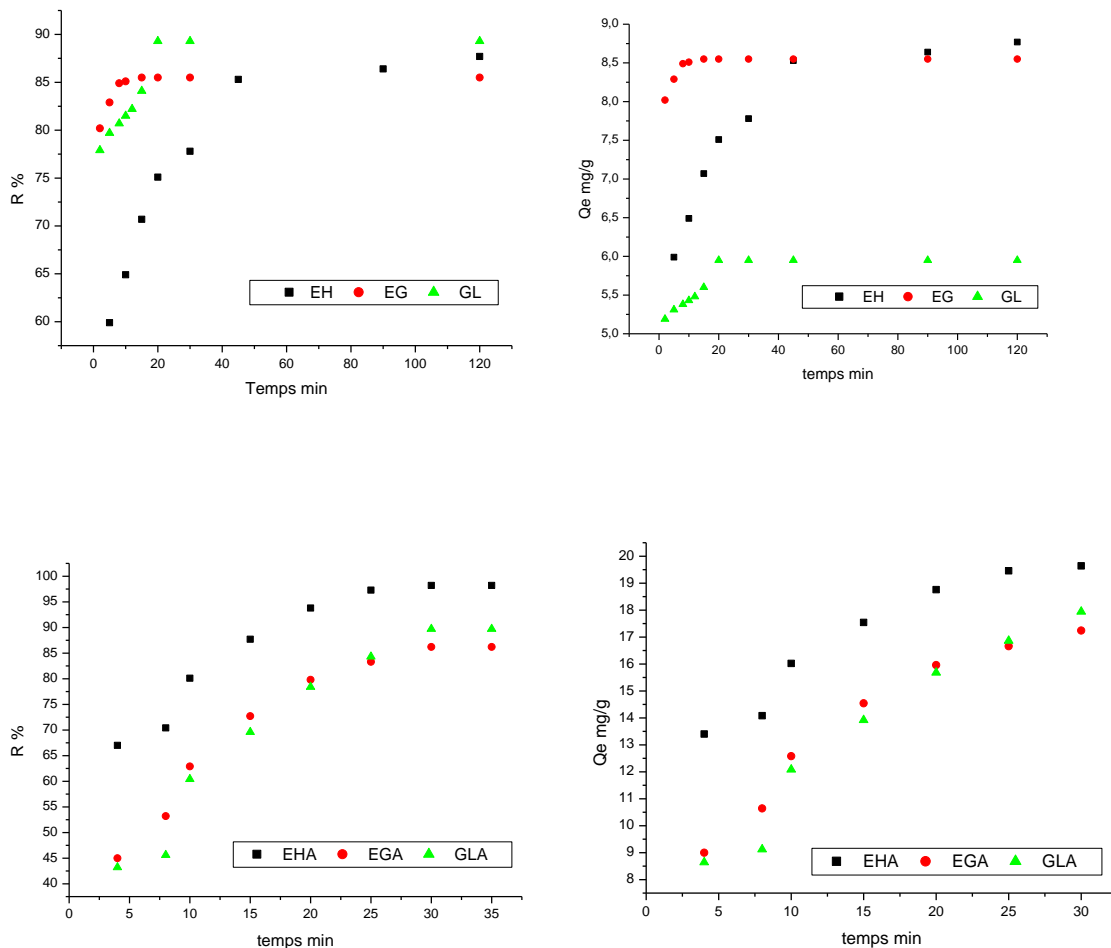
$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{eq VI.2}$$

### VI.3. Etude de l'élimination des colorants

#### VI.3.1. Influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption du colorant

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption.

Les expériences de l'adsorption ont été exécutées en introduisant une quantité précisément pesée 0.1 g des différents adsorbants EH, EG et 0.15g de GL bruts et 0.05 g des différents adsorbants activés EHA, EGA et GLA dans un volume de 100 ml de solution pure du colorant bleu de méthylène à 10 mg/l. Les prélèvements ont été effectués toutes les 5 min. L'influence du temps de contact sur les trois adsorbants à l'état brut et activé est présentée dans la figureVI.2.



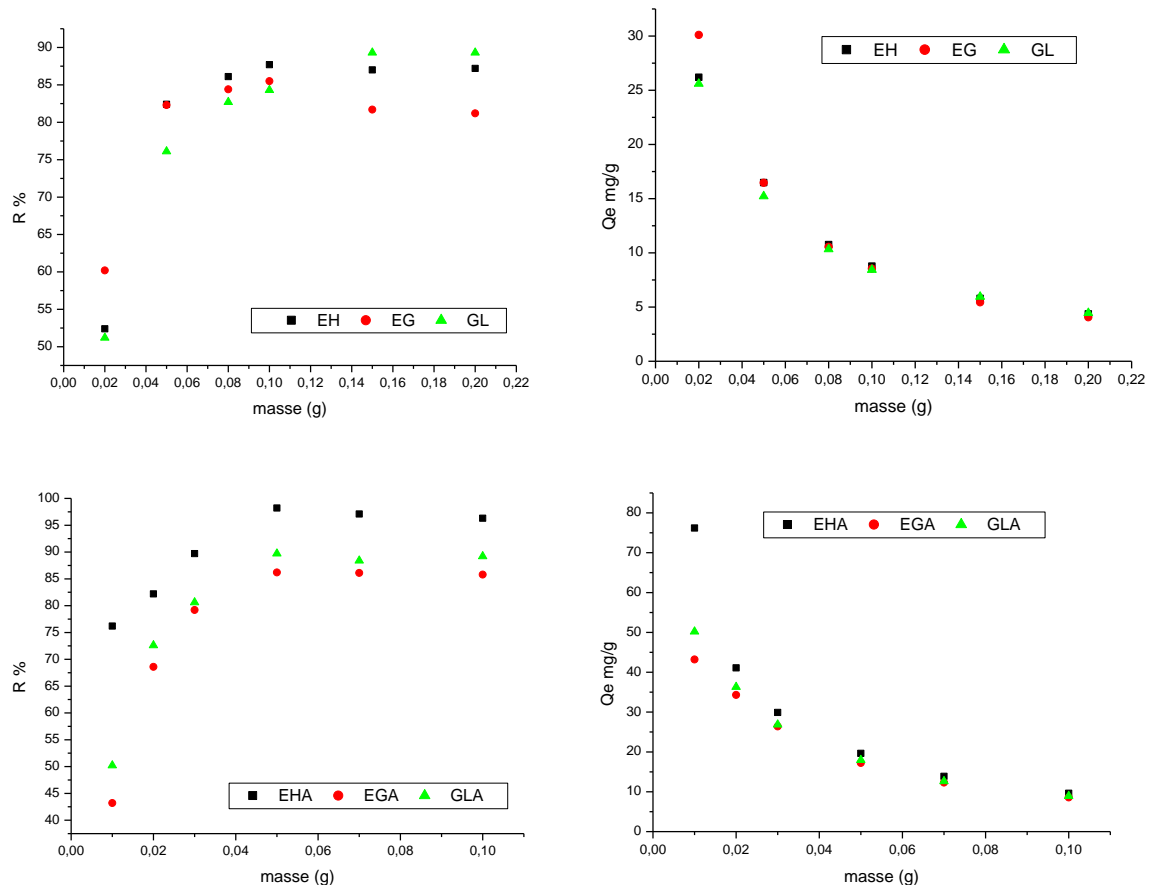
**Figure VI.2 :** Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur les adsorbants bruts et activés

Au regard de la figure VI.2, il est évident que la réduction du colorant BM par adsorption sur les trois adsorbants bruts et activés augmente avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier qui indique que l'équilibre est atteint. Le palier où l'équilibre est atteint pour les trois adsorbants bruts respectivement au bout de 120 min pour le EH, 15 min pour le EG et 20 min pour le GL et de 30 min pour les trois adsorbants activés EHA, EGA et GLA.

D'après les résultats obtenus, il apparaît que la capacité d'adsorption du BM sur les adsorbants activés EHA, EGA et GLA a augmenté par rapport à l'état brut. Ceci peut être expliqué par l'augmentation des sites actifs après activation par micro-onde des adsorbants.

### V.3.2 Effet de la quantité d'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons entamé cette étape sur le colorant BM sur les trois adsorbants à l'état brut et après activation sous irradiation par micro-onde avec agent activateur KOH.



**Figure VI.3 :** Influence de la masse des adsorbants sur l'adsorption du BM

La figure VI.3 montre une augmentation de l'adsorption du BM en fonction de la masse des adsorbants. Pour le colorant BM, la masse optimale des épiluchures d'haricot brut EH et les épiluchures de gland brut EG est de 0,1 g et celle des grignons de lentisque pistachier brut est de 0.15 g ; la quantité optimale des trois adsorbants après activation EHA, EGA et GLA est de 0.05g soit une concentration de l'adsorbant en solution de 10 mg/l. L'augmentation du taux de réduction du colorant BM avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est due à la

disponibilité d'une grande surface active en sites.

À partir de 0.1 g des deux adsorbants EH, EG et 0.15g de GL bruts , et 0.05 g pour EHA ,EGA et GLA activés, la quantité adsorbée du colorant n'évolue plus du fait que le nombre de sites devient stable [4] .

Ce comportement peut être expliqué par le fait que:

- 1- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet donc d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant rencontrent plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement;
- 2- Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et par conséquent une diminution de la quantité de colorant absorbé.

### **VI.3.3. Influence du pH**

Le pH à une influence remarquable sur le procédé d'élimination du bleu de méthylène dans les solutions aqueuses par adsorption, car il agit en influant directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbants.

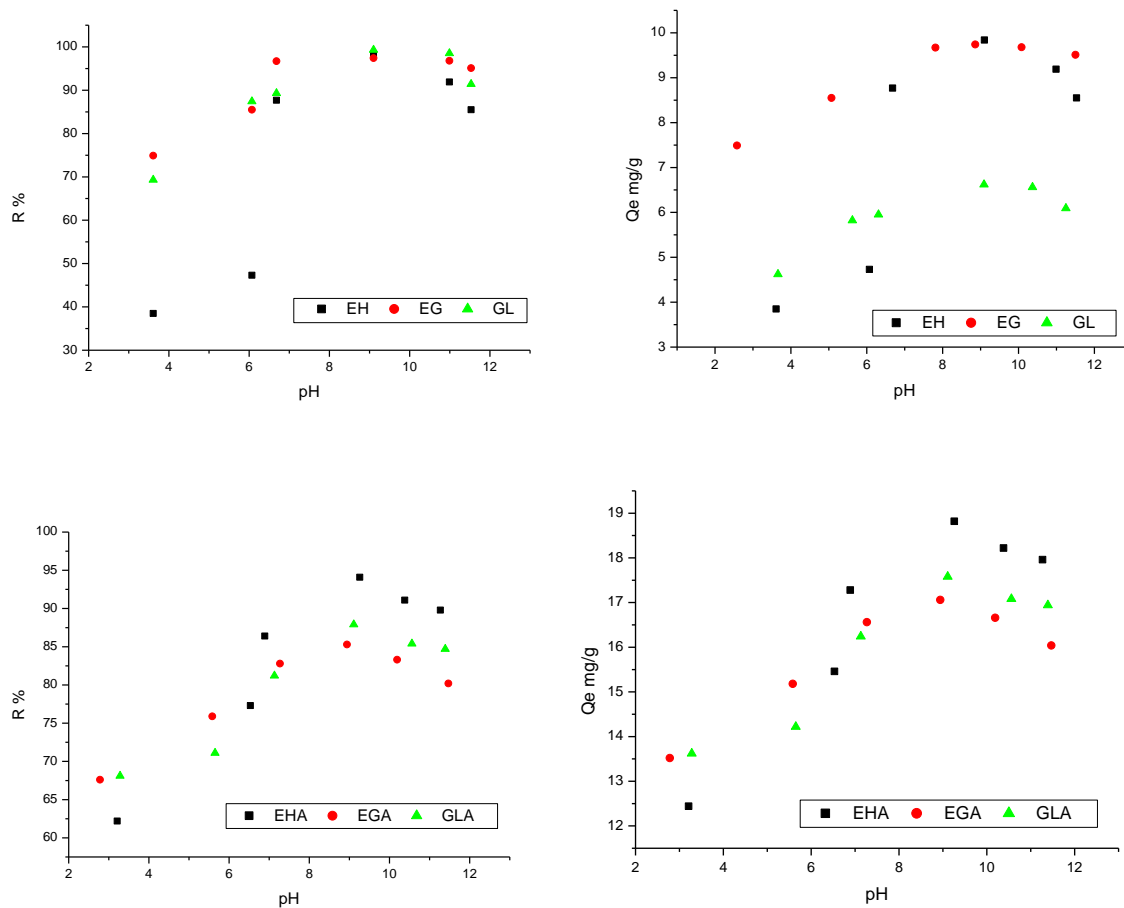
Le comportement de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les trois adsorbants bruts (EH, EG et GL) et les charbons actifs (EHA, EGA et GLA) a été étudié sur une large gamme de pH 4-12.

A cet effet nous avons utilisé toujours le même dispositif expérimental représenté précédemment, en introduisant 100ml de la solution à 10 mg/l contaminée par BM, ainsi que la dose optimale des adsorbants bruts et des charbons actifs.

Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du colorant à différent pH.

Les pH acides et basiques obtenus sont justifiés par l'addition de 1M HCl pour acidifier ou de 1M NaOH pour basifier.

Les allures de l'influence du pH sur le rendement d'adsorption sur les trois adsorbants bruts (EH, EG et GL) et activés ( EHA, EGA et GLA) sont présentées dans FigureVI.4.



**Figure VI.4 :** Effet du pH sur l'adsorption du BM

La figure VI.4 montre une augmentation du rendement d'adsorption du colorant par les trois adsorbants bruts et activés en fonction du pH de la solution jusqu'au pH à environ 9, après on remarque une diminution du rendement d'adsorption au pH entre 10 et 12. Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'aux faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait également entourée par des ions  $H^+$  ce qui diminuerait l'interaction des cations BM avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces répulsives. Avec l'augmentation du pH, la surface globale de l'adsorbant devient négative d'où une augmentation de la sorption jusqu'à pH 9, au-delà, il y a saturation des sites actifs et donc susceptible de repousser les cations du colorant.

Plus le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminue et le nombre des sites chargés positivement augmente [5-6].

On remarque qu'à pH environ 9 la quantité d'adsorption maximale du BM sur les charbons actifs (EHA, EGA et GLA) est plus élevée que sur les adsorbants à l'état naturel (EH, EG et GL) cela peut être expliqué par l'augmentation des sites actifs lors de l'activation sous irradiation par micro-onde avec agent activateur KOH.

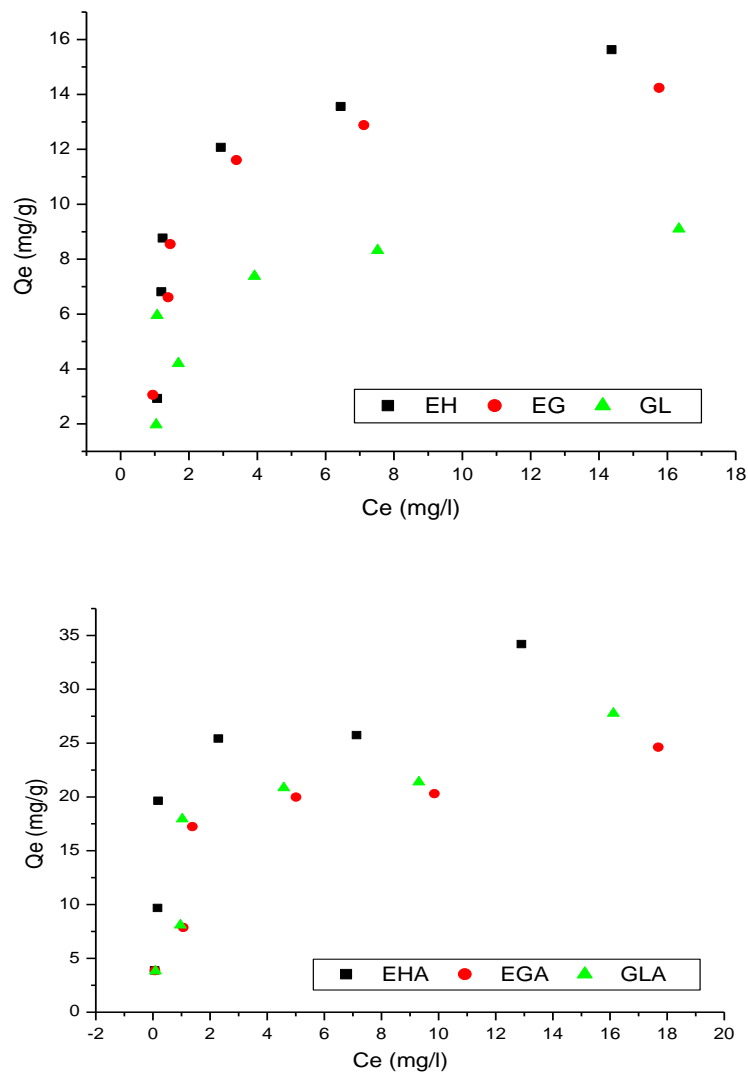
#### **VI.3.4 Etablissement de l'isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [7-8]. En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [9]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

L'effet de la concentration initiale en colorants a été étudié en agitant 100ml de solutions aqueuses de bleu de méthylène, mélangée avec 100 mg d'EH, EG et 150mg de GL bruts et 50 mg des différents charbons activés EHA, EGA et GLA à température ambiante. Les concentrations choisies pour le BM: 5, 10, 15, 20 et 30mg/l.

Les allures d'influence de la concentration à l'équilibre sur la quantité adsorbée de BM sur EH, EG et GL à l'état brut et EHA, EGA et GLA après activation sont présentées dans la figure VI.5.



**Figure VI.5 :** Isotherme d'adsorption du BM

Nous remarquons que l'isotherme d'adsorption obtenue à l'état brut et activé à une allure similaire, indique que lorsque la concentration à l'équilibre du BM augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à presque atteindre un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des adsorbants.

La capacité d'adsorption du bleu de méthylène maximale sur les adsorbants à l'état brut est de 15,63 mg/g pour (EH) , 14,24 mg/g pour (EG) et 9,10 mg/g pour (GL). A l'état activé elle est de 34,2 mg/g pour (EHA), 24,62 mg/g pour (EGA) et 27,7 mg/g pour (GLA).

On remarque que la capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène a augmenté après

activation par apport à l'état brut. Ceci peut être expliqué par l'augmentation des sites actifs des adsorbants après activation sous irradiation par micro-onde avec agent activateur KOH.

Ces isothermes d'adsorption sont de modèle de Langmuir L suivant la classification Giles et *al.* [21], caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé et par une affinité adsorbat-adsorbant importante, associés habituellement à une adsorption monomoléculaire.

#### VI.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces adsorbants dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté deux modèles de cinétique :

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier ordre (PPO), de pseudo-second ordre (PSO).

##### a- Le modèle de pseudo-premier ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren [10] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \times t \quad \text{eq VI.3}$$

Où :

$k_1$ : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM en (min<sup>-1</sup>).

$q_e$ : quantité du BM adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

$q_t$ : quantité du BM adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

On trace  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , on obtient une droite qui donne  $k_1$  et  $q_e$ .

##### b- Le modèle pseudo-second ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [11]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{eq VI.4}$$

Où :

$k_2$  : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM en (g/mg/min).

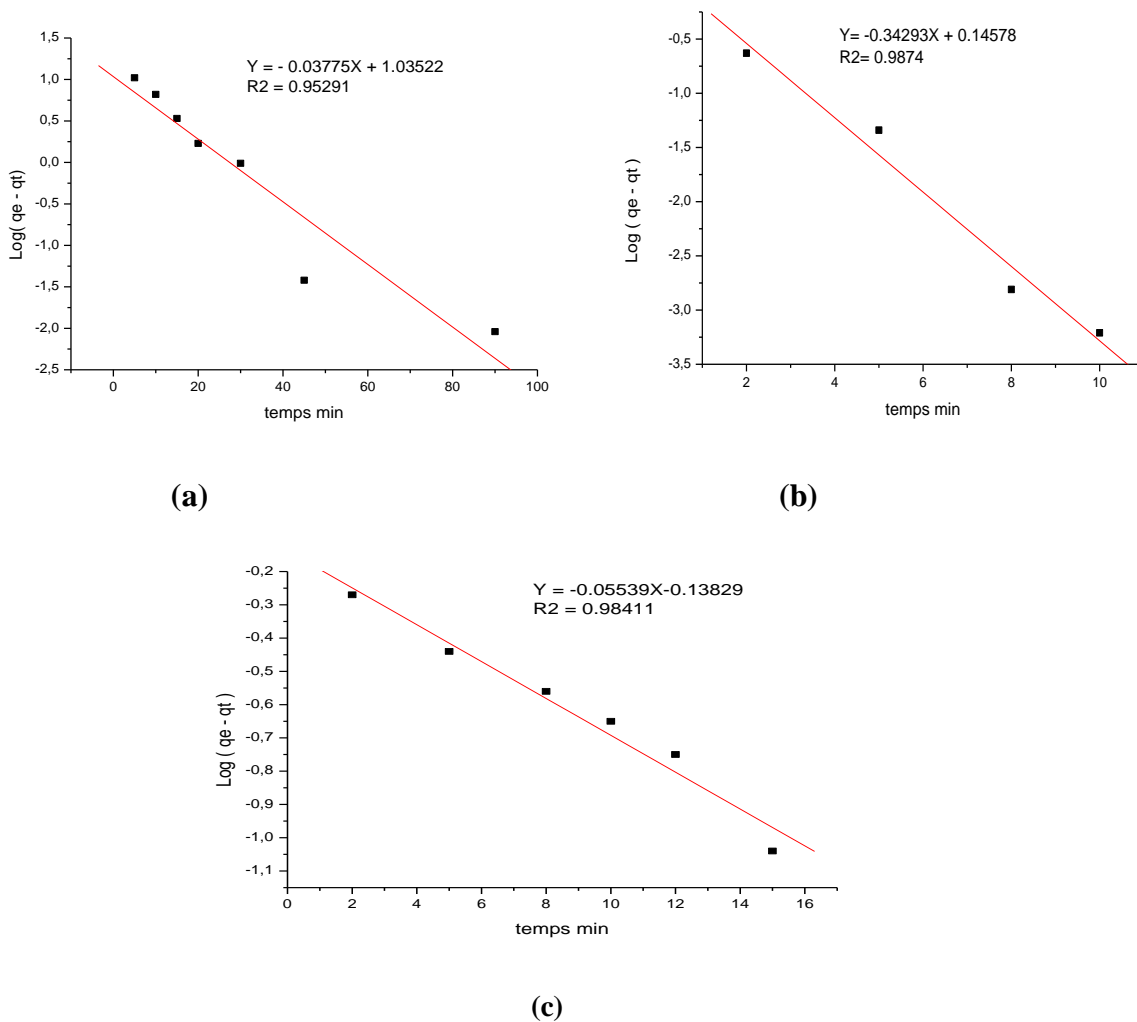
$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),

$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  en (mg/g).

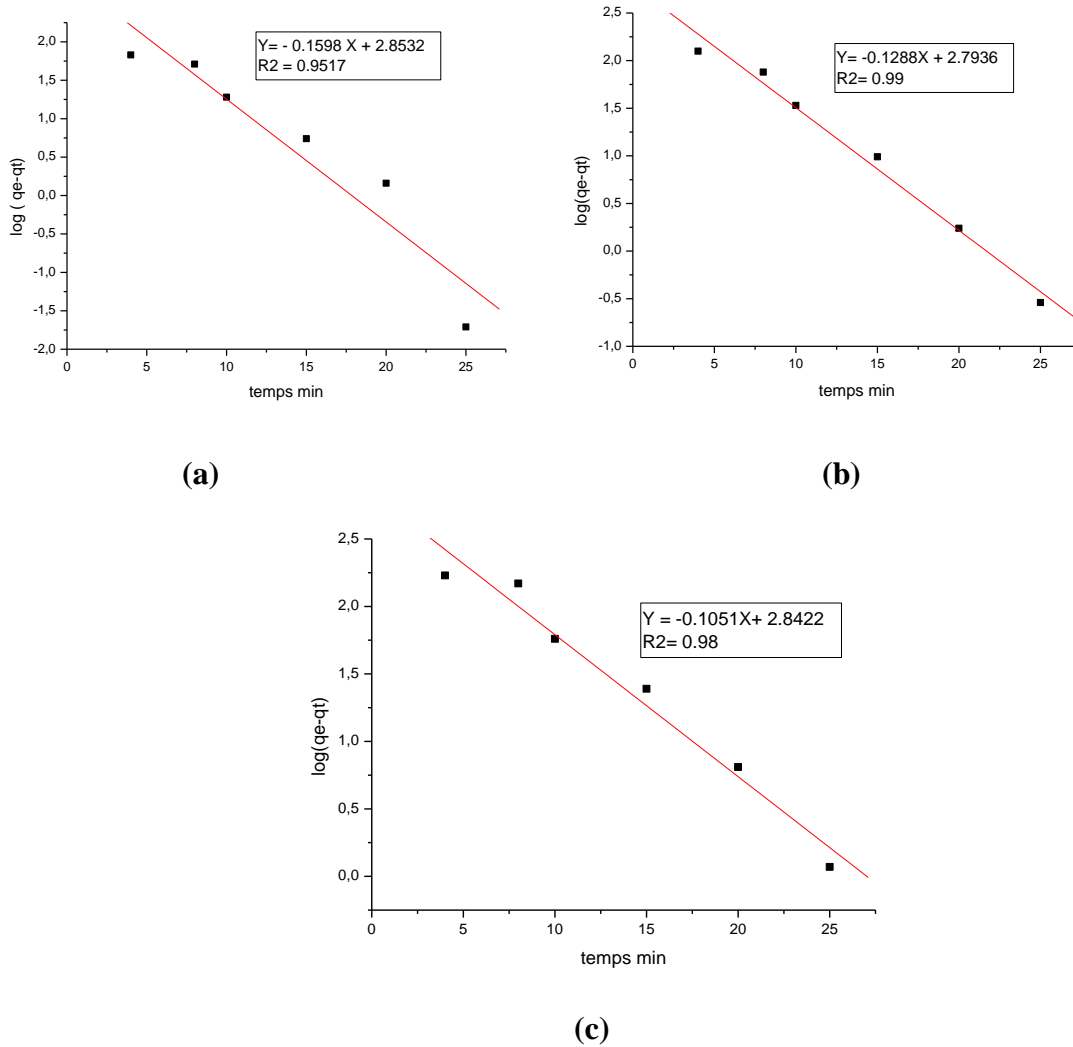
$t$  : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

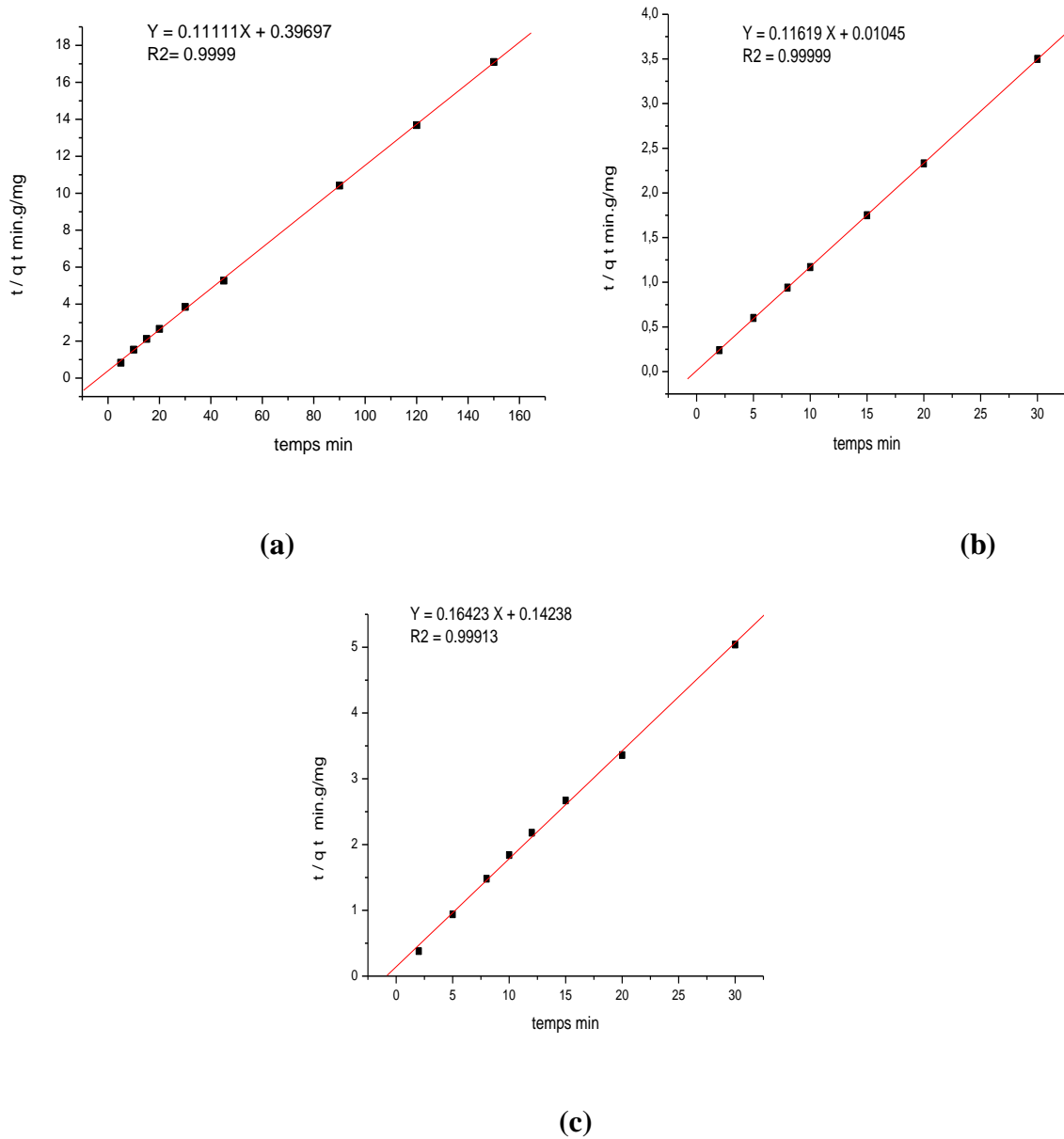
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{eq VI.5}$$



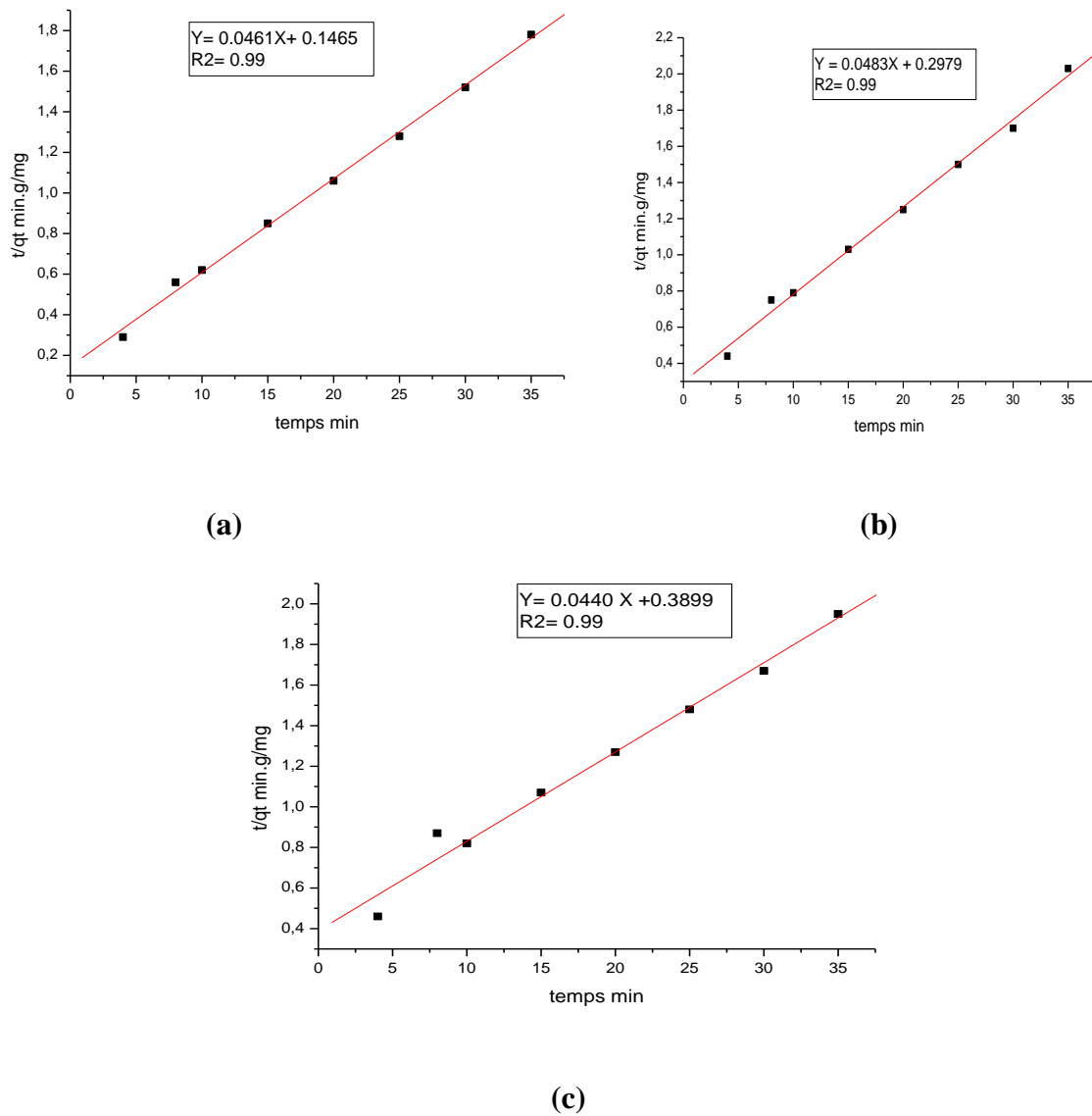
**Figure VI.6 :** Cinétique d'adsorption pseudo-premier ordre sur les adsorbants bruts EH (a), EG(b) et GL (c).



**Figure VI.7 :** Cinétique d'adsorption pseudo-premier ordre sur les adsorbants activés EHA(a), EGA(b) et GLA (c)



**Figure VI.8 :** Cinétique d’adsorption pseudo-second ordre sur les adsorbants bruts EH (a), EG(b) et GL (c).



**Figure VI.9 :** Cinétique d'adsorption pseudo-second ordre sur les adsorbants activés EHA(a), EGA(b) et GLA (c)

**Tableau VI.2:** Paramètres cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants bruts et activés

Adsorbent	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Pseudo-Premier -ordre			Pseudo-second-ordre		
		$q_e$ Calc (mg/g)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$R^2$	$K_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$q_e$ Calc (mg/g)	$R^2$
<b>EH</b>	0.033	2.815	8.77	0.908	0.031	9.000	0.99
<b>EG</b>	0.342	1.156	8.55	0.975	1.292	8.606	0.99
<b>GL</b>	0.055	0.870	5.95	0.968	0.189	6.089	0.99
<b>EHA</b>	0.1598	17.34	19.64	0.90	0.0141	21.69	0.98
<b>EGA</b>	0.1288	16.33	17.24	0.98	0.0078	20.70	0.98
<b>GLA</b>	0.1051	17.15	17.94	0.96	0.0047	22.72	0.98

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [7-12].

A partir des résultats du tableau VI.2, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation plus élevé est celui du modèle de pseudo-second ordre avec un facteur  $R^2=0.98$  à 0.99. On peut en déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du colorant BM sur les adsorbants bruts (EH, EG, GL) ainsi que sur les charbons actifs (EHA, EGA, GLA). L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption du BM [13-14].

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

Pour décrire l'adsorption du colorant étudié, les deux modèles les plus fréquemment utilisés sont vérifiés à savoir ; les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Comme précédemment soulignés, les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir du coefficient de corrélation  $R^2$  ( $0 < R^2 < 1$ ) et de la valeur maximale de la quantité adsorbée obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

#### a- Modèle de Langmuir [15].

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant. Ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini. Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times b} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{eq VI-6}$$

Où :

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/l),

$q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

$b$  : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé,  $R_L$  défini par [16].

$$R_L = \frac{1}{1 + b \times C_0} \quad \text{eqVI-7}$$

Où :

$C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbat.

Si  $R_L = 0$  l'isotherme est irréversible.

Si ( $0 < R_L < 1$ ) alors elle est favorable.

Si ( $R_L = 1$ ) elle est linéaire.

Si ( $R_L > 1$ ) elle est défavorable.

### b- Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich [36] est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes.

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad \text{eqVI-8}$$

Où :

$q_e$  et  $C_e$  : ont les mêmes définitions que ci-dessus notés.

$K_F$ ,  $n$  : des constantes de Freundlich,

$K_F$  : étant une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

$n$ : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

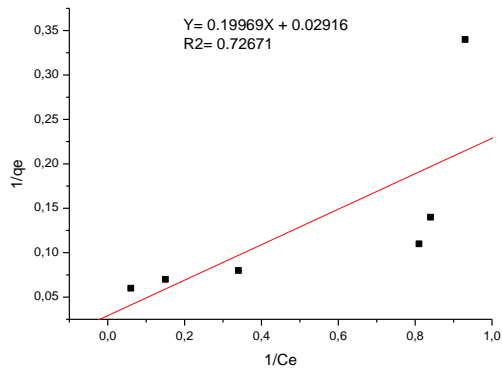
Les paramètres  $K_F$  et  $n$  sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant  $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$ . La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e \quad \text{eqVI-9}$$

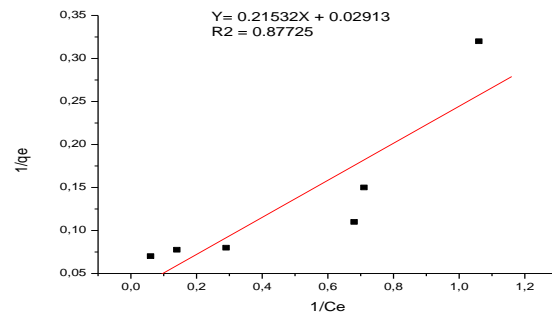
Si  $n=1$  adsorption linéaire,

Si  $n < 1$  adsorption chimique

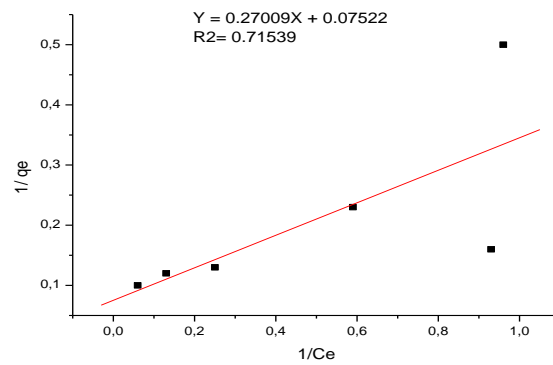
Si  $n > 1$  adsorption physique favorable [18].



(a)

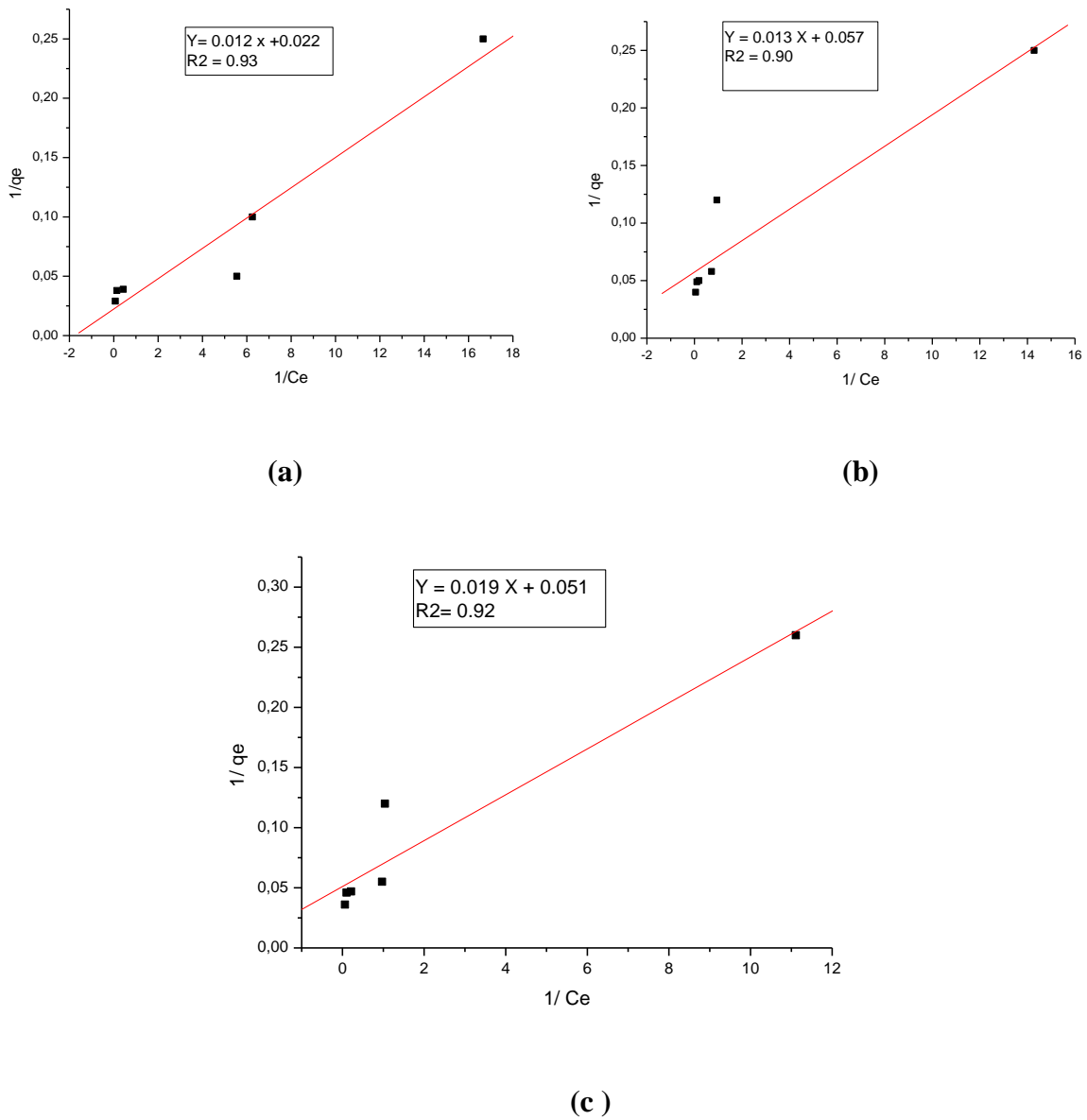


(b)

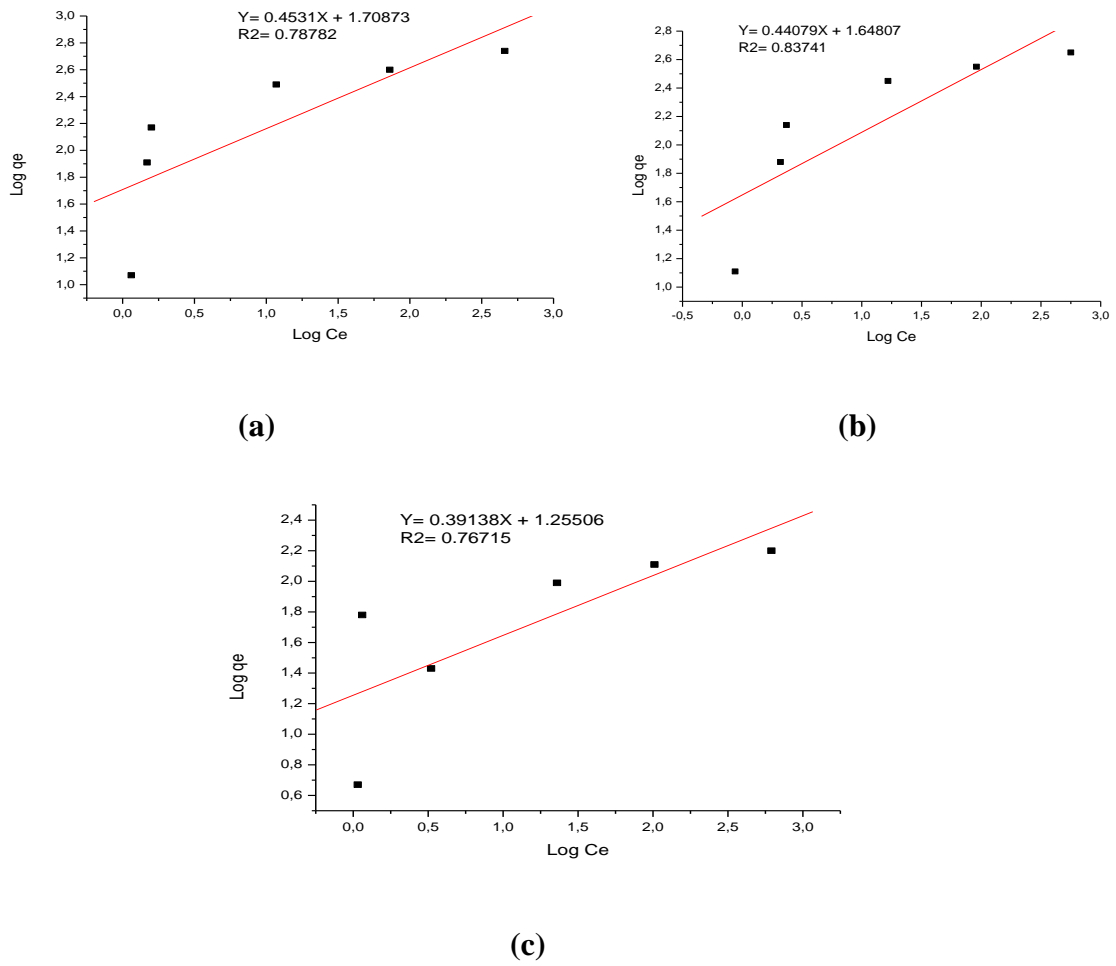


(c)

**Figure VI.10** : Modélisation selon Langmuir sur les adsorbants bruts EH(a), EG (b) et GL (c)



**Figure VI.11** : Modélisation selon Langmuir sur les adsorbants activés EHA (a), EGA (b) et GLA(c)



**Figure VI.12** : Modélisation selon Freundlich sur les adsorbants bruts EH(a), EG (b) et GL (c)

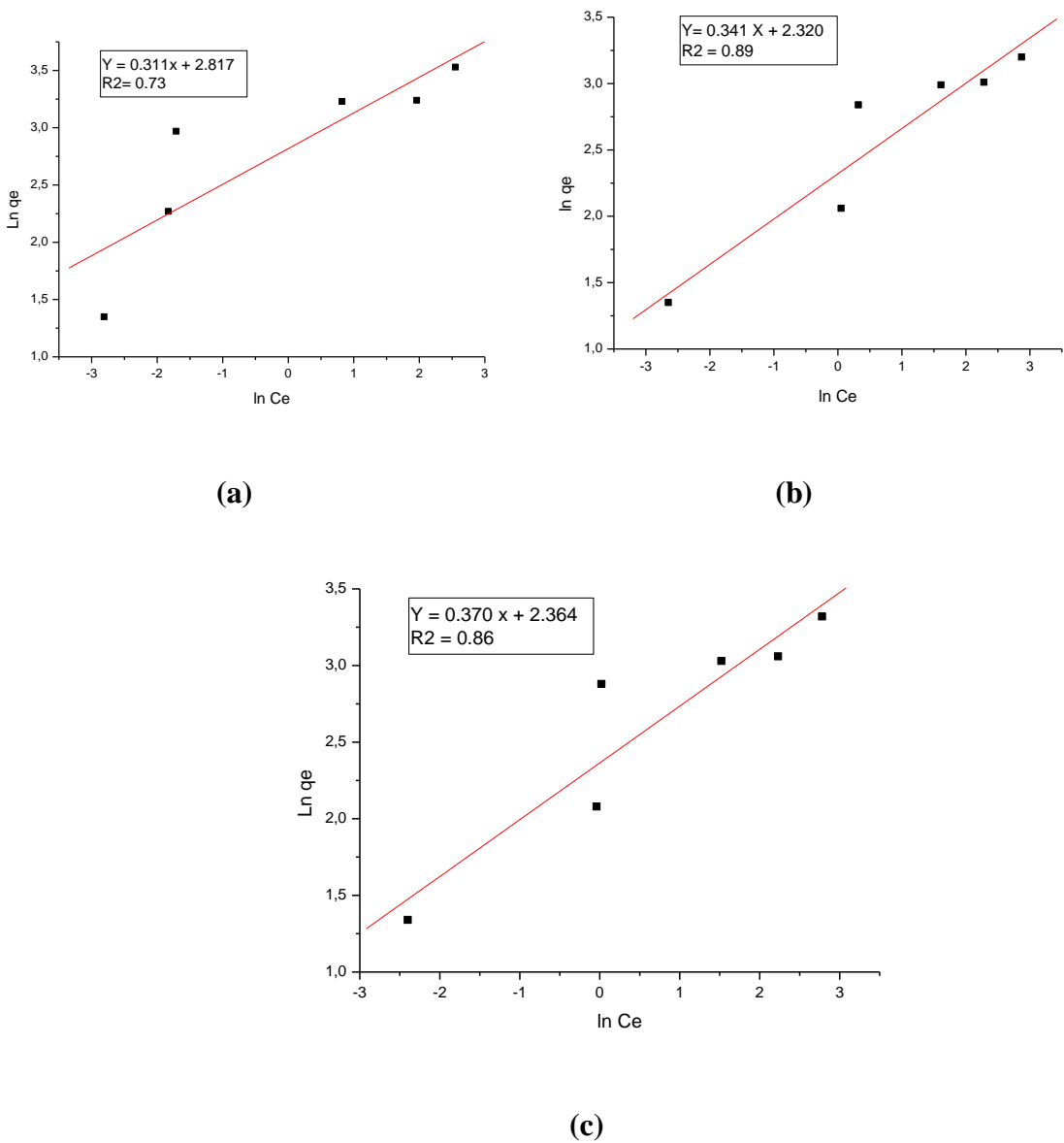


Figure VI.13 : Modélisation selon Freundlich sur les adsorbants activés EHA(a), EGA(b) et GLA (c)

Le tableau VI.3 Regroupe les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants.

**Tableau VI.3:** Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur les adsorbants bruts et activés.

Adsorbant	Langmuir				Freundlich		
	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$b$ ( $\text{l. mg}^{-1}$ )	$R^2$	$R_L$	$K_F$ ( $\text{mg. g}^{-1}$ $(\text{l.mg}^{-1})^{1/n}$ )	$n$	$R^2$
<b>EH</b>	34.246	0.146	0.7267	0.185	5.521	2.207	0.7878
<b>EG</b>	34.364	0.135	0.8772	0.198	5.197	2.268	0.8374
<b>GL</b>	13.297	0.278	0.7153	0.107	3.508	2.554	0.7671
<b>EHA</b>	45.45	1.83	0.93	0.051	16.726	3.215	0.73
<b>EGA</b>	17.54	4.38	0.90	0.022	10.175	2.932	0.89
<b>GLA</b>	19.60	2.68	0.92	0.035	10.633	2.702	0.86

A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le Tableau VI.3, la valeur du facteur de corrélation,  $R^2$  des épiluchures d'haricots EH et des grignons du lentisque pistachier GL à l'état brut est proche de l'unité pour l'isotherme de Freundlich par contre celle des épiluchures de gland à l'état brut EG est proche de l'unité pour l'isotherme de Langmuir, il peut être conclu que le mécanisme de rétention du bleu de méthylène par les épiluchures d'haricots (EH) et par les grignons du lentisque pistachier (GL) à l'état brut est mieux représenté par le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.787$  et  $R^2 = 0.767$  respectivement pour EH et GL par contre les épiluchures des glands à l'état brut est bien représenté par le modèle de Langmuir  $R^2 = 0.877$ .

D'après la linéarisation des résultats des charbons actifs (EHA, EGA, GLA) nous constatons dans l'ensemble que le modèle linéaire de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit

mieux nos résultats expérimentaux, avec des  $q_{\max} = 45.45 \text{ mg/g}$ ,  $17.54 \text{ mg/g}$ ,  $19.60 \text{ mg/g}$  et  $R^2 = 0.93, 0.90, 0.92$  respectivement pour EHA, EGA et GLA.

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et une adsorption monomoléculaire [19] du BM sur nos charbons actifs (EHA, EGA, GLA)

Les valeurs de la constante de Freundlich  $n$  sont supérieures à 1 ( $n > 2.21$ ) et les valeurs du  $R_L$  se situent entre 0 et 1 pour tous les adsorbants à l'état brut et activés on constate que l'adsorption est favorable [18] et physique [18, 20].

### VI.7. Conclusion

Au vu des résultats obtenus lors de l'adsorption du colorant bleu de méthylène en solution synthétique sur les divers adsorbants à l'état brut et après activation par micro-ondes avec agent activateur KOH, on peut conclure que :

- Les doses optimales des adsorbants sont différentes que ce soit pour les adsorbants bruts ou pour le charbon actif. L'utilisation des adsorbants bruts a abouti à une dose de 100 mg pour EH, EG et 150 mg pour GL alors que pour les charbons actifs, elle est de 50 mg pour EHA, EGA et GLA.
- Les charbons actifs en poudre donnent de meilleurs rendements 98% par rapport aux adsorbants à l'état brut. Ceci peut être attribué à une surface spécifique importante, une macroporosité et des fonctions de surface permettant la rétention du colorant.
- L'adsorption du colorant sur ces adsorbants bruts et activés obéit aux lois de Freundlich et de Langmuir avec une capacité maximale de  $34.3 \text{ mg/g}$  pour les bruts et de  $45.45 \text{ mg/g}$  pour les charbons actifs en poudre.
- Le pH est un paramètre à prendre en considération. Le meilleur rendement d'adsorption du BM est obtenu à pH 9 sur les adsorbants bruts et les charbons actifs.

- Le temps d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur les trois adsorbants bruts est de 120 min, 15 min et 20 min respectivement pour EH, EG et GL et de 30 min pour les trois adsorbants activés EHA, EGA et GLA.
- D'après la capacité maximale d'adsorption des trois adsorbants à l'état brut et activé on constate que les épluchures d'haricots sont les meilleurs adsorbants du colorant cationique BM.

**Références bibliographiques**

- [1] Bandarad J, Mielczarski j A., Kiwi J., Langmuir 15, p7670-7679 (1999).
- [2] Bouchemal N., Merzougui Z., Addoun F, Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de dattes, Journal de la société Algérienne de chimie, Vol 21, p1-14 (2011).
- [3] Nait Merzoug.N « Application des tiges de dattes dans l'Adsorption de polluants organiques » Thèse de magistère. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras. Algérie (2014).
- [4] Gupta V K., Gupta B., Rastogi A., Agarwal S., Nayak A., A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dyedacid blue 113. J. Hazard. Mat. Vol186, p891-901 (2011).
- [5] Tahir ,S.S and Rauf,N .“Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay”. Chemosphere, vol. 63,pp.1842-1848 (2006).
- [6] Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Chen, Y. H., Lin, C. C., Yeh, C. W. “Characterization and adsorption properties of eggshell and eggshell membrane. Biores. Technol”. 97, 488-493 (2006).
- [7] Benamraoui. F « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture »Thèse de magistère. Université Ferhat Abbas SETIF-1 UFAS ALGERIE (2014)
- [8] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, Watre Reserch, 44 (2010) 1489-1497.
- [9] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J. Colloid. Inter. Sci., 308 (2007) 191-199.
- [10] S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga suenska, vetenskapsakademiens Hanalinger, 24 (1898) 1-39.
- [11] Y. S. HO, G. Mckay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (1998) 115-154.
- [12] Y. S. HO. Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern, Water Res., 37 (2003) 2323-2330.
- [13] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota. Journal of Saudi Chemical Society (2011)

- [14] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid Phase Equilibria*, 317(2012) 9-14.
- [15] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) 191-199.
- [16] M. A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, Kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 170 (2011)154-161.
- [17] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211-212 (2012) 310-317.
- [18] S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46 (2012) 1933-1946.
- [19] Lei Yu, Yong-ming Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 220-229.
- [20] A. L. Cazetta, A.M.M. Vargas, E. M. Nogami, M.H. Kunita, M.R. Guilherme, A.C. Martins, T.L. Silva, J.C.G. Moraes, V.C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.
- [21] Giles C H, MacEwan T H, Nakhwa S N, Smith D . Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J. Chem. Soc* 10 , (1960) 3973-3993.

# Conclusion Générale

### Conclusion générale

Le sujet principal de cette thèse est l'étude de l'utilisation des épluchures d'haricots, épluchures de gland et le grignon de lentisque pistachier pour l'élimination du colorant cationique « bleu de méthylène » par adsorption dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Ces épluchures d'haricots, épluchures de gland et grignon de lentisque pistachier utilisés constituent des déchets agricoles largement disponibles en Algérie. Ainsi, sur la base de ces facteurs connus et déterminant notre approche. Notre recherche s'est axée sur deux volets.

Le premier volet s'est basé principalement sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les épluchures d'haricots, les épluchures de gland et le grignon de lentisque pistachier à l'état naturel. Tandis que dans le deuxième volet nous nous sommes intéressés à l'activation de ces adsorbants sous irradiation par micro-ondes avec agent activateur KOH afin d'augmenter la capacité d'adsorption.

Dans cette première partie où nous avons donc entrepris l'étude de la rétention du bleu de méthylène sur les épluchures d'haricots, les épluchures de gland et le grignon de lentisque pistachier à l'état naturel, l'étude en particulier de l'influence de certains paramètres (pH, isothermes,...) sur la rétention de ce colorant a retenu notre attention. Nous nous sommes donc de manière objective intéressés à cette approche :

Les résultats expérimentaux ont prouvé que:

- Le temps d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur les trois adsorbants bruts est de 120 min pour les épluchures d'haricots, 15 min pour les épluchures de gland et de 20 min pour le grignon de lentisque pistachier.
- La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme pseudo de second ordre.
- La capacité d'adsorption du colorant s'est avérée importante pour les épluchures d'haricots avec 15.63 mg/g, comparativement aux épluchures de gland qui est de l'ordre de 14.24mg/g, tandis que le grignon de lentisque pistachier arrivant en troisième position avec 09.10 mg/g.

- L'adsorption dépend du pH de la solution, avec une adsorption plus élevée de notre colorant cationique à pH= 9.
- L'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption du BM sur les épiluchures de gland tandis que l'isotherme de Freundlich est favorable sur les épiluchures d'haricots et le grignon de lentisque pistachier.

La deuxième partie concernant l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois charbons actifs sous irradiation par micro-onde avec agent activateur KOH, nous a emmené aux résultats suivants :

- Le temps de contact nécessaire pour l'adsorption du BM est de 30 min sur les trois charbons actifs EHA, EGA et GLA.
- Les modèles cinétiques de Langmuir décrit correctement le processus d'adsorption sur les trois charbons actifs EHA, EGA et GLA.
- La capacité maximale d'adsorption du BM est plus élevée pour les épiluchures d'haricots activés EHA 34.2 mg/g, les grignons de lentisque pistachier activés GLA 27.7 mg/g, et en dernier les épiluchures de gland activés EGA 24.62 mg/g.

Cette étude a montré que les épiluchures d'haricots, les épiluchures de gland et le grignon de lentisque pistachier comme déchets naturels pourraient être valorisées potentiellement pour l'élimination du colorant qui est le bleu de méthylène dans les eaux naturelles et industrielles. Ces résidus naturels, rentrent dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et bon pouvant ainsi concurrencer les matériaux classiques : charbon, silica gel etc..sur le double plan financier et environnemental.

L'étude comparative a montré que l'activation sous irradiation par micro-onde avec agent activateur KOH des adsorbants EHA, EGA et GLA présente une très bonne efficacité de rétention du colorant cationique BM avec capacité d'adsorption plus élevée que celle des adsorbants à l'état brut.

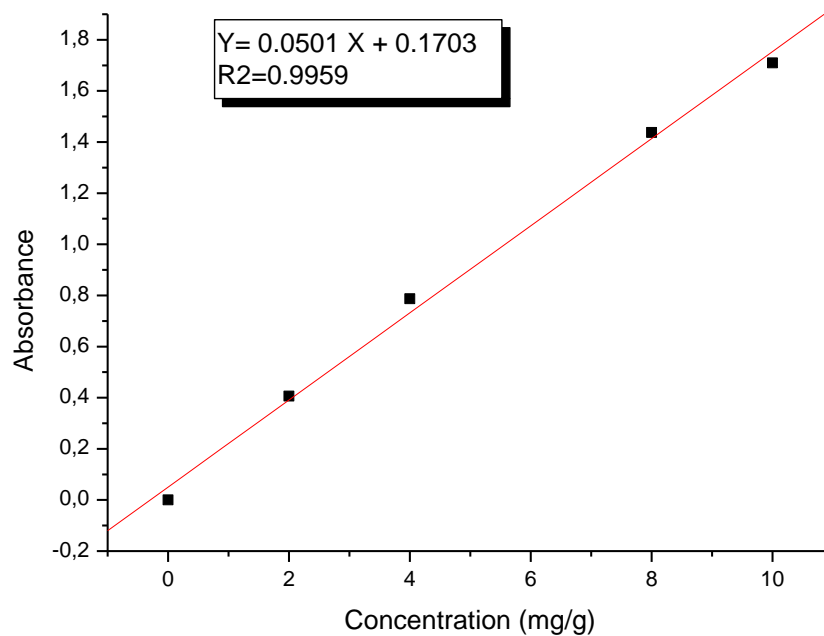
# Annexe I

### 1. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes : 2,4,8,10,15,20 et 30 mg/l.

L'analyse par l'absorption UV- visible avec une  $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$ , a donné les résultats suivants :

Concentration (mg/g)	Absorbance
2	0.4064
4	0.7868
8	1.4372
10	1.7099
15	2.4526
20	2.9289
30	3.2978



**Figure .1 :** La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

**Tableau.1** : Influence du temps sur l'adsorption du BM sur EH

t min	5	10	15	20	30	45	90	120	150	180
C <sub>e</sub> mg/l	4.01	3.51	2.93	2.49	2.22	1.47	1.36	1.23	1.23	1.23
R %	59.9	64.9	70.7	75.1	77.8	85.3	86.4	87.7	87.7	87.7
q <sub>e</sub> mg/g	5.99	6.49	7.07	7.51	7.78	8.53	8.64	8.77	8.77	8.77

**Tableau.2** : Influence du temps sur l'adsorption du BM sur EG

t min	2	5	8	10	15	20	30
C <sub>e</sub> mg/l	1.98	1.71	1.51	1.49	1.45	1.45	1.45
R %	80.2	82.9	84.9	85.1	85.5	85.5	85.5
q <sub>e</sub> mg/g	8.02	8.29	8.49	8.51	8.55	8.55	8.55

**Tableau.3** : Influence du temps sur l'adsorption du BM sur GL

t min	2	5	8	10	12	15	20	30
C <sub>e</sub> mg/l	2.21	2.03	1.93	1.85	1.78	1.59	1.07	1.07
R %	77.9	79.7	80.7	81.5	82.2	84.1	89.3	89.3
q <sub>e</sub> mg/g	5.19	5.31	5.38	5.43	5.48	5.60	5.95	5.95

**Tableau.4** : Influence du temps sur l'adsorption du BM sur EHA

t min	4	8	10	15	20	25	30	35
C <sub>e</sub> mg/l	3.30	2.96	1.99	1.23	0.62	0.27	0.18	0.18
R %	67.0	70.4	80.1	87.7	93.8	97.3	98.2	98.2
q <sub>e</sub> mg/g	13.4	14.08	16.02	17.54	18.76	19.46	19.64	19.64

**Tableau.5:** Influence du temps sur l'adsorption du BM sur EGA

t min	4	8	10	15	20	25	30	35
C <sub>e</sub> mg/l	5.50	4.68	3.71	2.73	2.02	1.67	1.38	1.38
R %	45.0	53.2	62.9	72.7	79.8	83.3	86.2	86.2
q <sub>e</sub> mg/g	9.0	10.64	12.58	14.54	15.96	16.66	17.24	17.24

**Tableau.6 :** Influence du temps sur l'adsorption du BM sur GLA

t min	4	8	10	15	20	25	30	35
C <sub>e</sub> mg/l	5.68	5.44	3.96	3.04	2.16	1.57	1.03	1.03
R %	43.2	45.6	60.4	69.6	78.4	84.3	89.7	89.7
q <sub>t</sub> mg/g	8.64	9.12	12.08	13.92	15.68	16.86	17.94	17.94

**Tableau.7:** Influence de la masse de EH sur l'adsorption du BM

m (g)	0.02	0.05	0.08	0.10	0.15	0.20
C <sub>e</sub> mg/l	4.76	1.76	1.39	1.23	1.30	1.28
R%	52.4	82.4	86.1	87.7	87.0	87.2
q <sub>e</sub> mg/g	26.2	16.48	10.76	8.77	5.80	4.36

**Tableau.8 :** Influence de la masse de EG sur l'adsorption du BM

m (g)	0.02	0.05	0.08	0.10	0.15	0.20
C <sub>e</sub> mg/l	3.98	1.77	1.56	1.45	1.83	1.88
R %	60.2	82.3	84.4	85.5	81.7	81.2
q <sub>e</sub> mg/g	30.1	16.46	10.55	8.55	5.44	4.06

**Tableau.9** : Influence de la masse de GL sur l'adsorption du BM

m (g)	0.02	0.05	0.08	0.10	0.15	0.20
$C_e$ mg/l	4.88	2.39	1.73	1.57	1.07	1.09
R %	51.2	76.1	82.7	84.3	89.3	89.3
$q_e$ mg/g	25.6	15.22	10.33	8.43	5.95	4.45

**Tableau.10** : Influence de la masse de EHA sur l'adsorption du BM

m (g)	0.01	0.02	0.03	0.05	0.07	0.1
$C_e$ mg/l	2.38	1.78	1.03	0.18	0.29	0.37
R %	76.2	82.2	89.7	98.2	97.1	96.3
$q_t$ mg/g	76.2	41.1	29.9	19.64	13.87	9.63

**Tableau.11** : Influence de la masse de GLA sur l'adsorption du BM

m (g)	0.01	0.02	0.03	0.05	0.07	0.1
$C_e$ mg/l	5.68	3.14	2.08	1.38	1.39	1.42
R %	43.2	68.6	79.2	86.2	86.1	85.8
$q_t$ mg/g	43.2	34.3	26.4	17.24	12.3	8.58

**Tableau.12** : Influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption par EH

$C_0$ (mg/l)	4	8	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	1.07	1.19	1.23	2.93	6.44	14.37
$q_e$ mg/g	2.93	6.81	8.77	12.07	13.56	15.63

**Tableau.13** : Influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption par EG

$C_0$ (mg/l)	4	8	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	0.94	1.39	1.45	3.39	7.12	15.76
$q_e$ mg/g	3.06	6.61	8.55	11.61	12.88	14.24

**Tableau.14** : Influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption par GL

$C_0$ (mg/l)	4	8	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	1.04	1.69	1.07	3.92	7.52	16.34
$q_e$ mg/g	1.97	4.20	5.95	7.38	8.32	9.10

**Tableau.15** : Influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption par EHA

$C_0$ (mg/l)	2	5	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	0.06	0.16	0.18	2.29	7.13	12.9
$q_e$ mg/g	3.88	9.68	19.64	25.42	25.74	34.2

**Tableau.16** : Influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption par EGA

$C_0$ (mg/l)	2	5	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	0.07	1.06	1.38	5.01	9.85	17.69
$q_t$ mg/g	3.86	7.88	17.24	19.98	20.3	24.62

**Tableau.17** : Influence de la concentration initiale du BM sur l'adsorption par GLA

$C_0$ (mg/l)	2	5	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	0.09	0.96	1.03	4.58	9.31	16.12
$q_t$ mg/g	3.82	8.08	17.94	20.84	21.38	27.76

**Tableau.18** : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur EH

pH	3.61	6.07	6.68	9.1	10.99	11.53
C <sub>e</sub> mg/l	6.15	5.27	1.23	0.16	0.81	1.45
R%	38.5	47.3	87.7	98.4	91.9	85.5
q <sub>e</sub> mg/g	3.85	4.73	8.77	9.84	9.19	8.55

**Tableau.19** : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur EG

pH	2.58	5.07	7.81	8.86	10.08	11.5
C <sub>e</sub> mg/l	2.51	1.45	0.33	0.26	0.32	0.49
R%	74.9	85.5	96.7	97.4	96.8	95.1
q <sub>e</sub> mg/g	7.49	8.55	9.67	9.74	9.68	9.51

**Tableau.20** : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur GL

pH	3.66	5.62	6.31	9.09	10.37	11.25
C <sub>e</sub> mg/l	3.07	1.26	1.07	0.07	0.15	0.86
R%	69.3	87.4	89.3	99.3	98.5	91.4
q <sub>e</sub> mg/g	4.62	5.82	5.95	6.62	6.56	6.09

**Tableau.21** : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur EHA

pH	3.21	6.53	6.89	9.26	10.38	11.27
C <sub>e</sub> mg/l	3.78	2.27	1.36	0.59	0.89	1.02
R%	62.2	77.3	86.4	94.1	91.1	89.8
q <sub>e</sub> mg/g	12.44	15.46	17.28	18.82	18.22	17.96

**Tableau.22** : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur EGA

pH	2.78	5.58	7.27	8.94	10.19	11.47
$C_e$ mg/l	3.24	2.41	1.72	1.47	1.67	1.98
R%	67.6	75.9	82.8	85.3	83.3	80.2
$q_e$ mg/g	13.52	15.18	16.56	17.06	16.66	16.04

**Tableau.23** : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur GLA

pH	3.28	5.65	7.13	9.11	10.56	11.39
$C_e$ mg/l	3.19	2.89	1.88	1.21	1.46	1.53
R%	68.1	71.1	81.2	87.9	85.4	84.7
$q_e$ mg/g	13.62	14.22	16.24	17.58	17.08	16.94

**Tableau.24** : Cinétique d'adsorption du BM sur EH

t min	5	10	15	20	30	45	90	120	150	180
$C_e$ mg/l	4.01	3.51	2.93	2.49	2.22	1.47	1.36	1.23	1.23	1.23
R %	59.9	64.9	70.7	75.1	77.8	85.3	86.4	87.7	87.7	87.7
$q_e$ mg/g	5.99	6.49	7.07	7.51	7.78	8.53	8.64	8.77	8.77	8.77
$\ln(q_e - q_t)$	1.02	0.82	0.53	0.23	-0.01	-1.42	-2.04			
$t/q_t$ min.g/mg	0.83	1.54	2.12	2.66	3.85	5.27	10.41	13.68	17.10	

**Tableau.25** : Cinétique d'adsorption du BM sur EG

t min	2	5	8	10	15	20	30
C <sub>e</sub> mg/l	1.98	1.71	1.51	1.49	1.45	1.45	1.45
R %	80.2	82.9	84.9	85.1	85.5	85.5	85.5
q <sub>e</sub> mg/g	8.02	8.29	8.49	8.51	8.55	8.55	8.55
Ln(q <sub>e</sub> -qt)	-0.63	-1.34	-2.81	-3.21			
t/qt min.g/mg	0.24	0.60	0.94	1.17	1.75	2.33	3.50

**Tableau.26** : Cinétique d'adsorption du BM sur GL

t min	2	5	8	10	12	15	20	30
C <sub>e</sub> mg/l	2.21	2.03	1.93	1.85	1.78	1.59	1.07	1.07
R %	77.9	79.7	80.7	81.5	82.2	84.1	89.3	89.3
q <sub>e</sub> mg/g	5.19	5.31	5.38	5.43	5.48	5.60	5.95	5.95
Ln(q <sub>e</sub> -qt)	-0.27	-0.44	-0.56	-0.65	-0.75	-1.04		
t/qt min.g/m g	0.38	0.94	1.48	1.84	2.18	2.67	3.36	5.04

**Tableau.27** : Cinétique d'adsorption du BM sur EHA

T min	4	8	10	15	20	25	30	35
C <sub>e</sub> mg/l	3.30	2.96	1.99	1.23	0.62	0.27	0.18	0.18
R %	67.0	70.4	80.1	87.7	93.8	97.3	98.2	98.2
q <sub>e</sub> mg/g	13.4	14.08	16.02	17.54	18.76	19.46	19.64	19.64
Ln( q <sub>e</sub> -qt)	1.83	1.71	1.28	0.74	0.16	-1.71		
t/qt	0.29	0.56	0.62	0.85	1.06	1.28	1.52	1.78

**Tableau.28** : Cinétique d'adsorption du BM sur EGA

T min	4	8	10	15	20	25	30	35
C <sub>e</sub> mg/l	5.50	4.68	3.71	2.73	2.02	1.67	1.38	1.38
R %	45.0	53.2	62.9	72.7	79.8	83.3	86.2	86.2
q <sub>e</sub> mg/g	9.0	10.64	12.58	14.54	15.96	16.66	17.24	17.24
Ln(q <sub>e</sub> -qt)	2.10	1.88	1.53	0.99	0.24	-0.54		
t/qt	0.44	0.75	0.79	1.03	1.25	1.50	1.70	2.03

**Tableau.29** : Cinétique d'adsorption du BM sur GLA

T min	4	8	10	15	20	25	30	35
C <sub>e</sub> mg/l	5.68	5.44	3.96	3.04	2.16	1.57	1.03	1.03
R %	43.2	45.6	60.4	69.6	78.4	84.3	89.7	89.7
q <sub>t</sub> mg/g	8.64	9.12	12.08	13.92	15.68	16.86	17.94	17.94
Ln(q <sub>e</sub> -qt)	2.23	2.17	1.76	1.39	0.81	0.07		
t/qt	0.46	0.87	0.82	1.07	1.27	1.48	1.67	1.95

**Tableau.30** : Modélisation d'adsorption du BM sur EH

C <sub>0</sub> (mg/l)	4	8	10	15	20	30
C <sub>e</sub> mg/l	1.07	1.19	1.23	2.93	6.44	14.37
q <sub>e</sub> mg/g	2.93	6.81	8.77	12.07	13.56	15.63
1/c <sub>e</sub>	0.93	0.84	0.81	0.34	0.15	0.06
1/q <sub>e</sub>	0.34	0.14	0.11	0.08	0.07	0.06
Ln C <sub>e</sub>	0.06	0.17	0.2	1.07	1.86	2.66
Ln q <sub>e</sub>	1.07	1.91	2.17	2.49	2.60	2.74

**Tableau.31** : Modélisation d'adsorption du BM sur EG

$C_0$ (mg/l)	4	8	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	0.94	1.39	1.45	3.39	7.12	15.76
$q_e$ mg/g	3.06	6.61	8.55	11.61	12.88	14.24
$1/c_e$	1.06	0.71	0.68	0.29	0.14	0.06
$1/q_e$	0.32	0.15	0.11	0.08	0.0776	0.0702
$\ln C_e$	-0.06	0.32	0.37	1.22	1.96	2.75
$\ln q_e$	1.11	1.88	2.14	2.45	2.55	2.65

**Tableau.32** : Modélisation d'adsorption du BM sur GL

$C_0$ (mg/l)	4	8	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	1.04	1.69	1.07	3.92	7.52	16.34
$q_e$ mg/g	1.97	4.20	5.95	7.38	8.32	9.10
$1/C_e$	0.96	0.59	0.93	0.25	0.13	0.06
$1/q_e$	0.5	0.23	0.16	0.13	0.12	0.10
$\ln C_e$	0.03	0.52	0.06	1.36	2.01	2.79
$\ln q_e$	0.67	1.43	1.78	1.99	2.11	2.20

**Tableau.33** : Modélisation d'adsorption du BM sur EHA

$C_0$ (mg/l)	2	5	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	0.06	0.16	0.18	2.29	7.13	12.9
$q_e$ mg/g	3.88	9.68	19.64	25.42	25.74	34.2
$1/c_e$	16.66	6.25	5.55	0.43	0.14	0.07
$1/q_e$	0.25	0.10	0.05	0.039	0.038	0.029
$\ln c_e$	-2.81	-1.83	-1.71	0.82	1.96	2.55
$\ln q_e$	1.35	2.27	2.97	3.23	3.24	3.53

**Tableau.34** : Modélisation d'adsorption du BM sur EGA

$C_0$ (mg/l)	2	5	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	0.07	1.06	1.38	5.01	9.85	17.69
$q_t$ mg/g	3.86	7.88	17.24	19.98	20.3	24.62
$1/ce$	14.28	0.94	0.72	0.19	0.10	0.05
$1/qe$	0.25	0.12	0.058	0.050	0.049	0.040
$\ln ce$	-2.65	0.05	0.32	1.61	2.28	2.87
$\ln qe$	1.35	2.06	2.84	2.99	3.01	3.20

**Tableau.35** : Modélisation d'adsorption du BM sur GLA

$C_0$ (mg/l)	2	5	10	15	20	30
$C_e$ mg/l	0.09	0.96	1.03	4.58	9.31	16.12
$q_t$ mg/g	3.82	8.08	17.94	20.84	21.38	27.76
$1/ce$	11.11	1.041	0.97	0.21	0.10	0.062
$1/qe$	0.26	0.12	0.055	0.047	0.046	0.036
$\ln ce$	-2.40	-0.04	0.02	1.52	2.23	2.78
$\ln qe$	1.34	2.08	2.88	3.03	3.06	3.32

# Annexe II



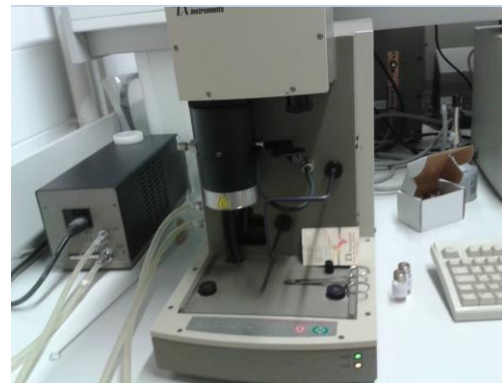
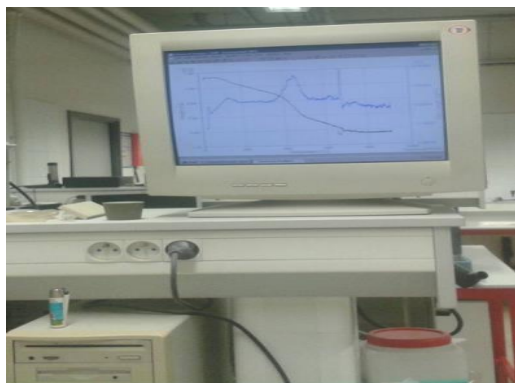
**Figure .1 :** Spectrophotomètre UV Visible



**Figure.2 :** Centrifugeuse



**Figure.3** : Balance



**Figure.4** : Analyse thermogravimétrique ATG



**Figure.5** : Microscope Électronique à Balayage (MEB).

REMOVAL OF METHYLENE BLUE BY ADSORPTION  
ONTO ACTIVATED CARBONS PRODUCED FROM AGRICULTURAL  
WASTES BY MICROWAVE INDUCED KOH ACTIVATION*Ibtissem Kahoul<sup>1, 2, \*</sup>, Nabil Bougdah<sup>1</sup>, Faycal Djazi<sup>1, 2</sup>, Chahrazed Djilani<sup>2</sup>,  
Pierre Magri<sup>3</sup>, Mohamed Salah Medjram<sup>1, 4</sup>*<https://doi.org/10.23939/chcht13.03.365>

**Abstract.** The present study aims to describe new low cost activated carbons which were prepared from bean peel (BP), acorn peel (AP) and *Pistacia lentiscus* (PL) under microwave induced KOH chemical activation for the removal of methylene blue dye from aqueous solutions. Activated carbons were characterized using, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. The adsorption properties were examined considering several parameters including the effect of pH, contact time, adsorbent dosage and initial concentration. Activated carbons powders prepared from BP, AP and PL can be used as an eco-efficient and low-cost adsorbent for removing methylene blue dye from aqueous solution by adsorption process.

**Keywords:** activated carbon, agricultural wastes, adsorption, methylene blue, microwave.

## 1. Introduction

Wastewater effluents released from different industries such as textile, paper, rubber, leather, plastics, cosmetic, and printing contain several classes of synthetic dyestuffs [1].

Dyes are mainly used in the textile industry, although substantial quantities are consumed for coloring different materials, such as paper, leather, plastics, petroleum products, and food [2].

Methylene blue is the most common dye used in the dyeing of wood, cotton, and silk. It can cause eye

injury to humans and animals. Its inhalation may lead to breathing difficulties while mouth ingestion induces burning, nausea, vomiting, sweating, and abundant cold sweats [3]. The treatment of industrial waste containing this type of dye is of a great interest.

A wide variety of physical, chemical and biological techniques have been developed and tested for the sake of treatment of effluents loaded with dyes. These processes include flocculation, precipitation, ion exchange, membrane filtration, irradiation, and ozonation. However, these methods are expensive and result in generation of large quantities of formed derivatives [4].

Among the processes of treatment of the liquid rejections, adsorption remains a technique relatively used and easy to implement. Adsorption is usually used to treat wastewater due to the efficient elimination of organic micropollutants and owing to economic considerations [5, 6].

The objective of this work was to test the efficiency of new activated carbons obtained from agricultural wastes, namely bean peel, acorn peel and *Pistacia lentiscus* under microwave induced KOH chemical activation for removing of cationic dye which is methylene blue from aqueous solutions by adsorption process.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of Adsorbate

Methylene blue (MB), a basic dye having a molecular structure as C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl (with a molecular weight of 319.85 g/mol, and  $I_{\max}$  665 nm) was used in this work. The stock dye solution was prepared by dissolving accurately weighed dye in the deionized water to the concentration of 100 mg/l and subsequently, the experimental solutions of various initial concentrations ( $C_0$ ) were prepared by diluting stock solution to the desired concentrations.

<sup>1</sup> Department of Petrochemistry and Process Engineering, Faculty of Technology, University 20 August 1955-Skikda, Algeria

<sup>2</sup> Laboratory LRPCI, University 20 August 1955-Skikda, Algeria

<sup>3</sup> LCP-A2MC, University of Lorraine, 1, bd Arago-57078 METZ, Cedex 3, France

<sup>4</sup> Laboratory LGCES, University 20 August 1955-Skikda, Algeria  
\* [ibtissem-k21@hotmail.fr](mailto:ibtissem-k21@hotmail.fr)

© Kahoul I., Bougdah N., Djazi F., Djilani C., Magri P., Medjram M. S., 2019

## 2.2. Preparation of Activated Carbons

Bean peel (BP), acorn peel (AP) and *Pistacia lentiscus* (PL) were collected in the northeastern region of Algeria. After collecting, these adsorbents were cut into small pieces with a clean chisel, then washed thoroughly with distilled water to remove dirtiness, dried in sunlight, and finally crushed and filtered at 250  $\mu\text{m}$ .

*Pistacia lentiscus* was soaked in hexane to remove residual oils, then filtered and washed several times with distilled water, dried in an oven at 353 K for 12 h, and cooled at a room temperature. After that, BP, AP and PL were carbonized at 623, 923 and 853 K, respectively, for 1 h in an oven. The chars produced were soaked in potassium hydroxide solution with an impregnation (char:KOH ratio was 1:1.75 % w/w) [7].

The activation step was carried out in glass tubes placed in a microwave oven (Monowave Extra Anton Paar MAS24 type; the frequency 2.45 GHz). The microwave power was adjusted at 800 W, the irradiation time was selected as 7 min for each sample, and the stirring speed was set at 600 rpm [8].

The activated products were then washed with hydrochloric acid of 0.1M and deionized water until the pH of the washing solution reached 7-8, then they were filtered and dried in an oven at 333 K for about 12 h [9].

## 2.3. Characterization

The thermal decomposition of BP, AP and PL was studied using thermal balance 2050 TGA v5.4 A from TA Instruments. In order to visualize the morphology of the activated carbons before and after the activation process, we have used scanning electron microscopy (TESCAN type).

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Characterization of the Adsorbent

#### 3.1.1. Thermogravimetric analyses

Thermal decomposition curves are illustrated below in Fig. 1.

TGA thermal curve that corresponds to BP (Fig. 1a), comprises four stages of the mass loss process. The first weight loss of 11.5 % is due to the release of the adsorbed water at 329 K. Next, three other peaks follow: the decomposition reaction with weight loss of about 28 % was observed at 563 K, which corresponds to the hemicellulose departure, also a weight loss of about 20 % is observed at 598 K, corresponding to the departure of the cellulose, while the last loss of about 14 % took place at 713 K, corresponding to the departure of the lignin [10, 11].

TGA thermal curve that corresponds to AP (Fig. 1b), contains four stages of the mass loss process. The first stage extends from the beginning of the analysis to 350 K with weight loss of about 11 %. Three other peaks follow at 558, 613 and 678 K, with corresponding mass losses of 19, 13 and 8 % which indicates the thermal decompositions of the cellulose, hemicellulose, and lignin, respectively [12, 13].

TGA thermal curve that corresponds to PL is shown in Fig. 1c. Three stages of mass loss were observed. The first stage of weight loss (2.42 %) was observed at 337 K, corresponding to the departure of the physisorbed water. The second stage that had a mass loss of 33 % was observed at 551 K, corresponding to the departure of the hemicellulose and cellulose. The last loss of about 8 % occurs at 663 K, corresponding to the departure of the lignin.

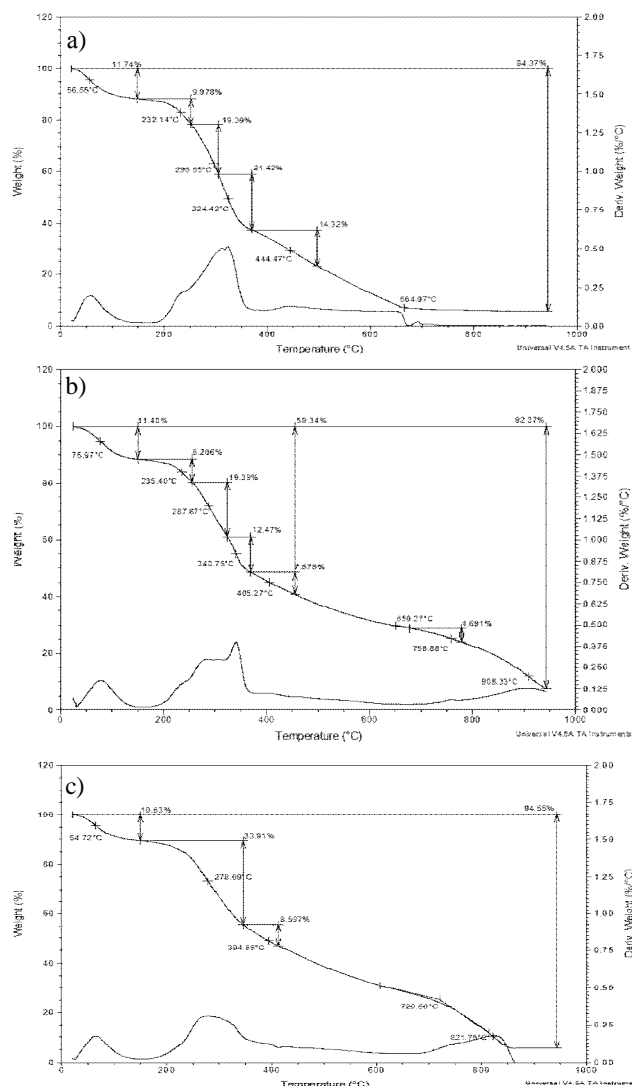


Fig. 1. TGA/DTG analysis of BP (a), AP (b) and PL (c)

### 3.1.2. Scanning electron microscopy studies

In order to estimate the textual structure of adsorbents, scanning electron microscope analysis has been used before and after the activation process *via* microwave assisted KOH activation.

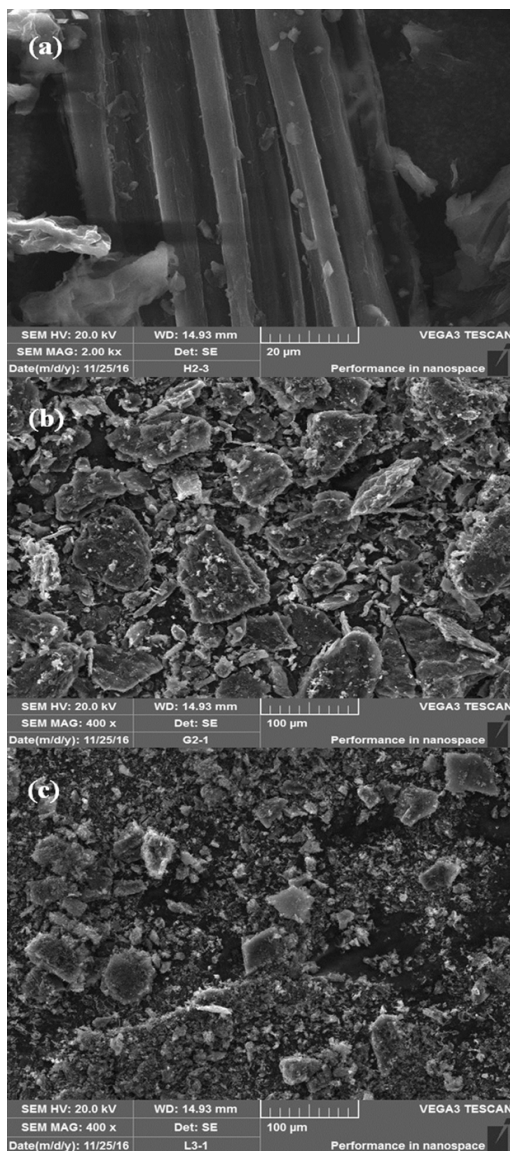
It can be seen that the surface morphology of activated carbon from BP (Fig. 3a) has developed uniform surface, forming an orderly pore structure.

However, the surface morphology of activated carbons from AP and PL was a gathering of fine particles, which has no regular and fixed shape and size. The

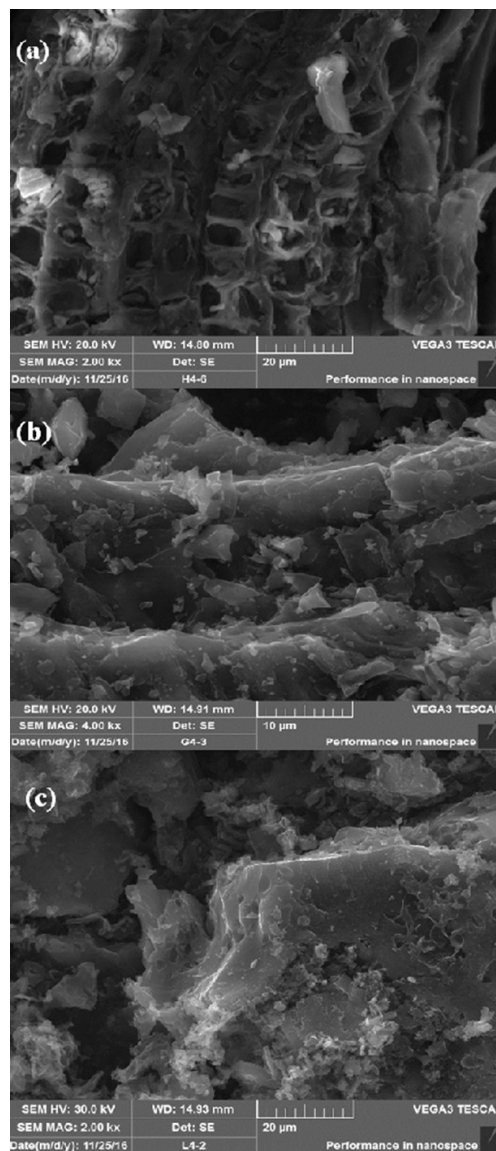
particles were of different dimensions and included a large number of kinks on the external surface.

### 3.2. Adsorption Kinetics Studies

Kinetic experiments were carried out in Erlenmeyer flasks including 100 ml aqueous solution of methylene blue with a known number of different adsorbents at ambient temperature. Solutions were stirred at 250 rpm during selected laps time. After that, the solution was centrifuged in order to remove the adsorbent dispersion and analyzed by UV spectrometry (Analytik Jena (AG) spectrophotometer).



**Fig. 2.** SEM micrographs of chars: BP (a), AP (b) and PLC (c)



**Fig. 3.** SEM micrographs of activated carbons: BP (a), AP (b) and PL (c)

The amount of dye adsorbed onto adsorbents at time  $t$ ,  $q_t$  (mg/g) was computed by the mentioned mass balance relationship:

$$q_t = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

where  $q_t$  is the adsorption capacity;  $R\%$  is the adsorption percentage;  $C_0$  and  $C_e$  are the initial and equilibrium concentrations, mg/l;  $V$  is the volume of the solution, l;  $m$  is the mass of adsorbent used, g.

Fig. 4 presents the kinetics adsorption obtained at room temperature with the adsorbate initial concentration of 10 mg/l. The mass of activated carbons was 50 mg within all experiments.

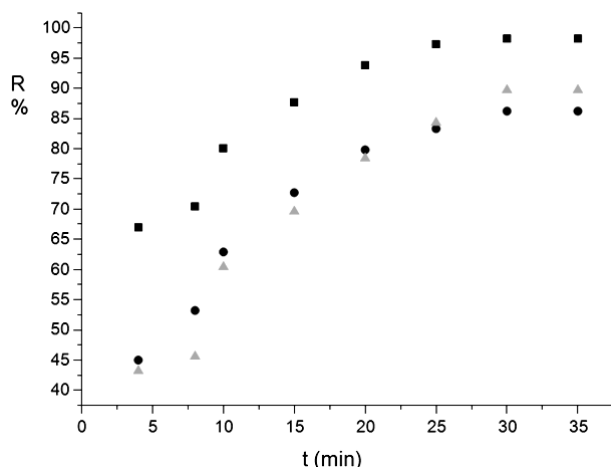


Fig. 4. Kinetics adsorption MB on BP (■), AP (●) and PL (▲)

Fig. 4 shows the variation of the adsorbed MB amount as a function of time on BP, AP, and PL. It can be seen from Fig. 4 that the adsorption efficiency increases with the contact time because a large number of vacant surface sites are present for adsorption. Equilibrium is reached for three adsorbents after 30 min. The maximum adsorption percentage for activated carbons was 98.2 % for BP, 86.2 % for AP and 89.7 % for PL.

Kinetic studies are important to estimate the efficiency and mechanism of sorption process. Adsorption kinetics defines the nature of adsorption interaction dependence of the adsorbents with species [14].

Constants from two kinetic models, pseudo first-order and pseudo second-order ones, were fit for experimental data to examine the adsorption of MB by activated carbons BP, AP and PL.

The first one was the linear form of the pseudo first-order model of Lagergren [15, 16], generally expressed as follows:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

where  $q_e$  and  $q_t$  are the amounts of MB adsorbed at equilibrium and after time  $t$ , respectively. We noticed the rate constant of adsorption as  $k_1$ ,  $\text{min}^{-1}$ .

The pseudo-second-order model [17]:

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

where  $k_2$  is the equilibrium rate constant of the pseudo-second-order,  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

We separated variables in Eq. (4) and then integrated for the boundary conditions  $q_t = 0$  to  $q_t = q_t$  and  $t = 0$  to  $t = t$  yields to the expression that we can rearrange to the following linear formula:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

The slope and the intercept allow us to establish  $q_e$  and  $k_2$ , respectively.

Kinetic model parameters together with  $R^2$  correlation coefficients are presented in Table 1.

The pseudo-second-order model gives a better fit. The correlation coefficients of the pseudo-second-order kinetics have higher values than those of the pseudo-first-order. Moreover, the value of  $q_e$  obtained with pseudo-second-order model is in a good agreement with the experimental value of  $q_{e \text{ exp}}$ . Therefore, the adsorption of MB onto activated carbons BP, AP and PL follows second-order reaction kinetics.

The results propose that the adsorption of MB takes the path of the pseudo-second-order kinetics, showing that the rate-determining step of the adsorption process can be chemical adsorption or chemisorption [18].

Table 1

#### Pseudo-first order and pseudo-second-order kinetics parameters of BP, AP, and PL

Adsorbent	Pseudo-first-order				Pseudo-second-order		
	$k_1$ , $\text{min}^{-1}$	$q_{e \text{ calc}}$ , mg/g	$q_{e \text{ exp}}$ , mg/g	$R^2$	$k_2$ , $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$q_{e \text{ calc}}$ , mg/g	$R^2$
BP	0.1598	17.34	19.64	0.90	0.0141	21.69	0.98
AP	0.1288	16.33	17.24	0.98	0.0078	20.70	0.98
PL	0.1051	17.15	17.94	0.96	0.0047	22.72	0.98

### 3.3. Adsorption Isotherms

The adsorption isotherms of MB on activated carbons BP, AP, and PL have assessed the exact identical experimental setup as with kinetic experiments. In each experiment, samples of 50 mg of BP, AP, and PL were equilibrated for 30 min at 298 K with 100 ml of the dye aqueous solution of initial concentrations between 5 and 30 mg/l.

The adsorption isotherms of MB on adsorbents are plotted in Fig. 5. We noted that they have a generally similar appearance, indicating that when the initial concentration of the MB increases, the adsorbed amount increases to almost a plateau indicating the saturation of all the sites on the adsorbents surface. The isotherms have been classified according to the classification of Giles *et al.* [19].

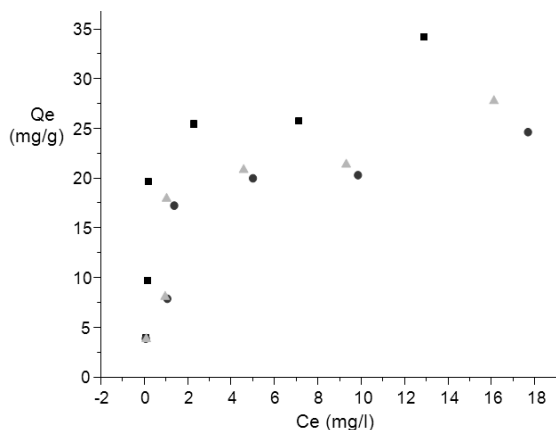


Fig. 5. Isotherms of MB on BP (■), AP (●) and PL (▲)

#### 3.3.1. Langmuir isotherm model

The Langmuir model [20] presumes that an adsorption may happen at specific homogeneous sites on the adsorbent and is used successfully in many monolayer adsorption processes [21].

The Langmuir equation has the following form

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

where  $q_m$  is the theoretical maximum monolayer adsorption capacity,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $b$  is the Langmuir constant,  $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$ .

Langmuir isotherm can be expressed with respect to a dimensionless separation factor  $R_L$ , which is expressed as:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

where  $C_0$  is the maximum initial MB concentration,  $\text{mg/l}$ .

The value of  $R_L$  points to the shape of Langmuir isotherm to be either unfavorable ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), irreversible ( $R_L = 0$ ), or favorable ( $0 < R_L < 1$ ).

#### 3.3.2. Freundlich isotherm model

Freundlich isotherm is settled on the assumption of a heterogeneous surface with a non-uniform heat distribution of the sorption on the surface [22, 23].

The Freundlich model is expressed as follows:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

where  $K_F$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{l}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ ) and  $n$  are Freundlich constants related to the multilayer adsorption capacity and the surface heterogeneity, respectively. If ( $n < 1$ ) the adsorption is unfavorable, ( $n = 1$ ) the adsorption is homogeneous and ( $n > 1$ ) the adsorption is favorable.

All of the correlation coefficients and the constants calculated from both models are listed in Table 2.

We can notice from Table 2 that the correlation factor  $R^2$  is close to the unity for both models, however with a better fit of the experimental data [21].

It can be seen that the values of Freundlich constant  $n$  are over 2, which indicates that BP, AP, and PA are good adsorbents for MB.

The value of  $R_L$  between 0–1 proves that the adsorption of the MB on BPA, APA and PLA is favorable.

### 3.4. Effect of pH

pH of MB solution has been detected to be one of the most important factors affecting sorption process because of its influence on surface charge of adsorbent and solubility of MB [24, 25].

The influence of pH on the MB adsorption was studied for the different adsorbents. For this purpose, 100 ml of 10 mg/l solution contaminated with MB and the optimum dose of the adsorbent were introduced. Each solution was stirred for a time corresponding to the equilibrium time of the dye, and the value of pH was varied. The acidic and basic pH values obtained were justified by the addition of 1M HCl to acidify and 1M NaOH to basify.

Table 2

Langmuir and Freundlich isotherm parameters for MB adsorption

Adsorbent	Langmuir				Freundlich		
	$q_m, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b, \text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$	$R^2$	$R_L$	$K_F, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{l}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	$n$	$R^2$
BP	45.45	1.83	0.93	0.051	16.726	3.215	0.73
AP	17.54	4.38	0.90	0.022	10.175	2.932	0.89
PL	19.60	2.68	0.92	0.035	10.633	2.702	0.86

Fig. 6 shows the variation of MB removal on BP, AP, and PL at various initial pH of the solution.

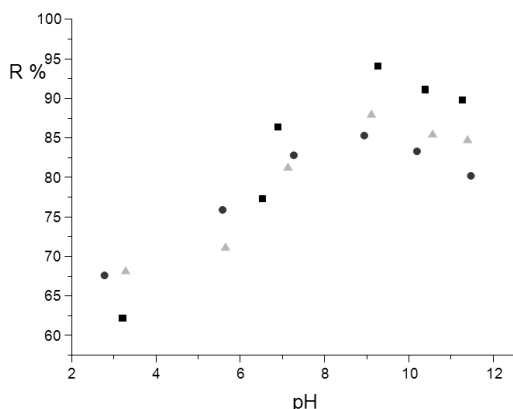


Fig. 6. Influence of pH on the adsorption yield on BP (■), AP (●) and PL (▲)

The behavior of MB dye adsorption on three activated carbons was studied over a wide range of pH (2–12). It can be seen from Fig. 6 that the maximum quantity of MB removal for three adsorbents was at pH 9; after that we can notice a decrease in the adsorbed capacity of the MB between pH 10 and 12. This behavior may be due to the fact that the surface of the adsorbents at  $\text{pH} < 9$  is negatively charged, which promotes the adsorption of the methylene blue cationic dye. On the other hand, for pH values above 9, the surface of the adsorbents is positively charged and therefore capable of repelling the dye cations.

As the pH value decreases, the number of negatively charged sites also diminishes and the number of positively charged sites increases [26].

## 4. Conclusions

In this work, we have demonstrated that activated carbons prepared from agricultural wastes of bean peel, acorn peel and *Pistacia lentiscus* under microwave induced KOH chemical activation are good adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solutions. Equilibrium is reached for all activated carbons BP, AP, PL after 30 min. The elimination ratios of these compounds were ranged from 86.2 to 98.2 % for all new activated carbons BP, AP, and PL. The experimental adsorption data of Langmuir and Freundlich isotherm model have proven that the adsorption of MB on BP, AP and PL is favorable.

The calculated kinetic parameters of activated carbons BP, AP and PL from the pseudo first-order and pseudo second-order plots indicate that the pseudo-second-order model shows a better fit.

The attractive features of activated carbons *via* microwave assisted KOH can reduce the time and save energy for activated carbons preparation. Moreover, the activated carbons BP, AP, and PL are environment friendly, effective and of a low cost.

## References

- [1] Batzias F., Sidiras D.: *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 1208. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.020>
- [2] Tan I., Hameed B., Ahmad A.: *Chem. Eng. J.*, 2007, **127**, 111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.010>
- [3] Ghosh D., Bhattacharyya K.: *Appl. Clay Sci.*, 2002, **20**, 295300. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3)
- [4] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P.: *Bioresour. Technol.*, 2001, **77**, 247. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)
- [5] Robinson T., Chandran B., Nigam P.: *Water Res.*, 2002, **36**, 2824. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00521-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00521-8)
- [6] Qi J., Li Z., Guo Y., Xu H.: *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **87**, 96. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.008>
- [7] Foo K., Hameed B.: *Biomass Bioenerg.*, 2011, **35**, 3257. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.023>
- [8] Foo K., Hameed B.: *Chem. Eng. J.*, 2012, **187**, 53. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.079>
- [9] Foo K., Hameed B.: *Chem. Eng. J.*, 2012, **184**, 57. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.084>
- [10] Djalani C., Zaghoudi R., Modarresi A. et al.: *Chem. Eng. J.*, 2012, **189-190**, 203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.059>
- [11] Ozdemir I., Sahin M., Orhan R., Erdem M.: *Technol.*, 2014, **125**, 200.
- [12] Farinella N., Matos G., Arruda M.: *Technol.*, 2007, **98**, 1940.
- [13] Deiana A., Sardella M., Silva H. et al.: *J. Hazard. Mater.*, 2009, **172**, 13. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.095>
- [14] Ghaedi M., Biyareh M., Kokhdan S. et al.: *Mater. Sci. Eng. C*, 2012, **32**, 725. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.01.015>
- [15] Zhu L., Chen B., Shen X.: *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 468. <https://doi.org/10.1021/es990177x>
- [16] Dogan M., Ozdemir Y., Alkan M.: *Dyes Pigments*, 2007, **75**, 701. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.023>
- [17] Eftekhari S., Habibi-Yangjeh A., Sohrabnezhad S.: *J. Hazard. Mater.*, 2010, **178**, 349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.086>
- [18] Dawood S., Kanti Sen T.: *Water Res.*, 2012, **46**, 1933. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.009>
- [19] Giles C., MacEwan T., Nakhwa S., Smith D.: *J. Chem. Soc.*, 1960, **10**, 3973. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>
- [20] Gurses A., Dogar C., Yalcin M. et al.: *J. Hazard. Mater.*, 2006, **131**, 217. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.036>
- [21] Langmuir I.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [22] Mechat F., Bouchelta C., Medjram M. et al.: *J. Environ. Chem. Eng.*, 2015, **3**, 1928. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.007>
- [23] Hamdaoui O., Naffrechoux E.: *J. Hazard. Mater.*, 2007, **147**, 381. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>
- [24] Abuzer C., Gizem Ilgun E., Bozkurt H.: *Chem. Eng. J.*, 2012, **191**, 228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.007>
- [25] Kumar P., Ramalingam S., Senthamarai C. et al.: *Desalin.*, 2010, **261**, 52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.032>

[26] Tahir S., Rauf N.: Chemosphere, 2006, **63**, 1842.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.033>

Received: March 29, 2018 / Revised: April 20, 2018 /  
Accepted: September 12, 2018

**ВИДАЛЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО  
АДСОРБЦІЄЮ НА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ  
ОДЕРЖАНОГО З СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ  
ВІДХОДІВ ПІД ДІЄЮ АКТИВОВАНОГО  
МІКРОХВИЛЯМИ КОН**

*Анотація.* Для видалення барвника метиленового синього з водних розчинів досліджено нове недороге активоване

вугілля, одержане з лушпиння бобів (ЛБ), жолудя (ЛЖ) та мастикового дерева (ЛМ) під дією активованого мікрохвилями КОН. Проведено аналіз одержаних зразків з використанням термогравіметричного аналізу та скануючої електронної мікроскопії. Адсорбційні властивості вуглецю визначені з урахуванням впливу рН, часу контакту, кількості адсорбента та його початкової концентрації. Показано можливість використання ЛБ, ЛЖ та ЛМ як екологічних ефективних та недорогих адсорбентів для видалення метиленового синього барвника з водного розчину.

*Ключові слова:* активоване вугілля, сільськогосподарські відходи, адсорбція, метиленовий синій, мікрохвилі.