



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2...../GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

**L'adsorption d'un colorant Bleu de méthylène sur un
déchet agro-alimentaire**

Présenté par :

- TIFOUR Chaimaa

Soutenu le : 04/07/2022 devant le jury composé de

Président(e) : Islam Safia ABDELLI MCA Université de Mostaganem

Examineur : Samira SLAMANI MCB Université de Mostaganem

Encadreur: Ali BELHAINE MCA Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2021/ 2022

الله أكبر

Remerciements

Je remercie Allah le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté d'entamer et de terminer ce travail.

Je remercie Monsieur Ali BELHAINE pour sa disponibilité à toute épreuve, sa patience, ses orientations et ses remarques fructueuses.

Mes sincères remerciements iront également aux membres de jury :

A Mme Islam Safia ABDELI de nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

A Mme Samira SLAMANI pour avoir accepté de faire partie du jury en tant que examinatrice.

On remercie tous les membres de laboratoire de l'école supérieure de l'agronomie de Mostaganem et tous ceux que nous avons rencontrés pendant la période de stage, les professeurs, les responsables et les collègues de la formation.

Nos sentiments de reconnaissance et nos remerciements vont également aux professeurs du département des génies des procédés et de la faculté des Sciences et de la Technologie de l'université de Mostaganem.

DEDICACES

On dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père

A mes sœurs et mes frères et toutes mes amies

A ma grande famille et à tous ceux qui me connaissent

Liste des figures

Figure I.1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	5
Figure I.2	Schéma de la physisorption.	6
Figure II.1	L'appareillage d'un spectrophotomètre UV-visible	21
Figure II.2	Epaisseur de la cuve utilisée	22
figure II.3	Courbe d'étalonnage du BM ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$)	24
Figure II.4	Trace du pH_{pcz} (pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$).	25
Figure III.1	Effet du temps sur l'adsorption du BM	
figure III.2	Effet de la dose sur l'adsorption du BM	29
figure III.3	Effet de pH de la solution sur la fixation du BM	30
figure III.4	Effet de la température sur l'adsorption du BM	31
figures III.5	Evolution de $\text{Ln } K_L$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption du BM.	32
figure III.6	Isotherme d'adsorption du BM.	34
figure III.7	Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM.	35
Figure III.8	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM.	36
Figure III.9	Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du BM pseudo 1 ^{er} ordre	36
Figure.III.10	Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du BM pseudo 2 ^{ième} ordre	38

Liste des tableaux

Tableau I.1	différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	7
Le tableau II.1	présente quelques caractéristiques et propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	19
Tableau III.1	Paramètres thermodynamique de l'adsorption du BM.	34
Tableau III.2	Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du BM	37
Tableau III.3	Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du BM	37
Tableau III. 4	Résultats de la cinétique d'adsorption du BM.	39

Résumé

Les colorants rejetés dans les effluents liquides des industries textiles, constituent des polluants persistant en raison de leur biodégradabilité extrêmement lente et difficile ce qui pousse les chercheurs dans le domaine des traitements des eaux à développer des méthodes efficaces pour éliminer ces polluants. Le but de cette étude est de valoriser un déchet agroalimentaire dans l'adsorption d'un colorant bleu de méthylène présent dans l'eau. Ce déchet est un coproduit d'orange issu de l'industrie agroalimentaire de l'usine Telloise de la wilaya de Chlef. Le matériau brut a été activé thermiquement (DT) avant de l'utiliser. Dans cette étude, nous avons discuté plusieurs facteurs expérimentaux en commençant par définir les conditions d'adsorption (l'effet du temps de contact, la dose de l'adsorbant, pH, et la température). L'étude de l'adsorption de ce colorant sur le matériau a montré que le taux de décoloration peut atteindre 98 % par les conditions optimales suivantes : un temps d'équilibre de 5 min et une concentration d'adsorbant de 3.2 g/l, un pH supérieure à 5.60 (pH neutre/basique), et une température ambiante.

L'étude de l'isotherme a montré que le modèle de Langmuir simule mieux l'isotherme du colorant, à une valeur de la constante K_L de 0.33 correspondant à une capacité maximale d'adsorption $b = 100$ mg/g. En ce qui concerne le modèle cinétique appliqué, il s'agit du modèle de pseudo ordre 2 car la valeur du coefficient de corrélations ($R^2 = 1$) est égale à l'unité ainsi que la quantité maximale adsorbée expérimentalement et la quantité théorique sont égales, dont la valeur est proche de 33 mg g⁻¹ pour l'adsorption du Bleu de méthylène.

La valeur de l'enthalpie libre ΔG montre que le processus inverse d'adsorption sur notre matériau pourrait être spontané et la valeur de ΔH confirme que les interactions avec le colorant sont de nature physique pour notre système.

Les résultats de cette étude montrent que le matériau est un adsorbant potentiel pour l'élimination des colorants organiques en solution aqueuse

Mots clés : Adsorption, coproduit d'orange, Bleu de méthylène.

ملخص

تعتبر الأصباغ التي يتم تصريفها في المخلفات السائلة للصناعات النسيجية التي تحتوي على ملوثات ضارة بسبب تحللها البيولوجي البطيء أحيانا، لذلك من الضروري تطوير طرق فعالة للقضاء على هذه الملوثات.

الغرض من هذه الدراسة هو تبيين نفايات الأغذية الزراعية لتطبيقها في إزالة صبغة (الميثيلين الأزرق) الموجودة في الماء عن طريق الإمتزاز. هذه النفايات هي بقايا البرتقال الناتجة عن مصنع الأغذية الفلاحية تيلواز بولاية شلف وقد تم تفعيل المادة الخام حراريا (MT) لتطبيقها على الامتزاز.

في هذه الدراسة قمنا بمناقشة عدة عوامل تجريبية تبدأ بتحديد ظروف الامتزاز (تأثير زمن التلامس ، كتلة الممتز ، تركيز الميثيلين الأزرق ، درجة الحموضة ، ودرجة الحرارة).

أظهرت دراسة امتزاز هذه الصبغة على المادة أن معدل تغير اللون يمكن أن يصل إلى 98% وفقا للظروف المثلى التالية: زمن توازن 5 دقيقة وتركيز الممتز 3.2 غ / لتر ، ودرجة حموضة أكبر من 5.60 (درجة حموضة قاعدية) ودرجة الحرارة المحيطة لامتصاص الصبغة.

أظهرت دراسة الأيزوثرم أن نموذج Langmuir يحاكي بشكل أفضل متساوي درجة حرارة الصبغة ، عند قيم الثابت $(0.33)K_L$ المقابلة لسعة امتصاص قصوى $b = 100$. فيما يتعلق بالنموذج الحركي المطبق ، فهو يتعلق بنموذج الرتبة 2 لأن قيمة معامل الارتباطات $(R^2 = 1)$. الكمية القصوى الممتصة هي $Q_{max} = 33 \text{ mg g}^{-1}$ لامتصاص الميثيلين الأزرق.

توضح قيمة المحتوى الحراري الحر أن العملية العكسية للامتزاز على مادتنا يمكن أن تكون تلقائية وتؤكد قيم أن التفاعلات مع الصبغ ذات طبيعة فيزيائية لهذا النظام.

تظهر نتائج هذه الدراسة أن المادة هي مادة ماصة محتملة لإزالة الأصباغ العضوية في محلول مائي.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، نفايات البرتقال ، الميثيلين الأزرق

Summary:

Dyes discharged into the effluents of the textile industries are considered which contain harmful pollutants due to their slow biodegradation sometimes; it is therefore necessary to develop effective methods for eliminating these pollutants. The purpose of this study is to evaluate agricultural food waste for its application in removing the dye (methylene blue) present in water by adsorption.

In this study, we discussed several experimental factors starting with determining the adsorption conditions (effect of contact time, adsorbent mass, methylene blue concentration, pH, and temperature).

The adsorption study of this dye on the material showed that the color change rate can reach 98% under the following optimal conditions: equilibrium time of 5 minutes, adsorbent concentration 3.2 g/L, pH greater than 5.60 (basic pH) and ambient temperature of dye adsorption.

The isotherm study showed that the Langmuir model best simulates the dye isotherm, at values of constant K_L (0.33) corresponding to a maximum absorption capacity $b = 100$ mg/g. regarding the applied kinetic model, it is about the rank 2 model because the value of the correlation coefficient ($R^2 = 1$). The maximum amount absorbed is $Q_{max} = 33$ mg g⁻¹ for the absorption of methylene blue.

The value of the free enthalpy ΔG shows that the inverse adsorption process on our material could be spontaneous and the values of ΔH confirm that the interactions with the dye are of a physical nature for the system.

The results of this study show that the material is a potential adsorbent for removing organic dyes in aqueous solution.

Key words: Adsorption, orange waste, methylene blue.

Table des matières:

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé

ملخص

Summary

Introduction générale

2

Etude bibliographique.

Chapitre I : L'adsorption - déchets

Introduction	5
I. L'adsorption.....	5
I-1 Définition D'adsorption	5
I-2 Types d'adsorption	5
I-2 -1 Adsorption physique	5
I-2 -2- Adsorption chimique.....	5
I-3 Utilisations de l'adsorption.....	7
I-4 Paramètres influant sur l'adsorption	8
I-4 -1 Facteurs liés aux propriétés de l'adsorbant	8
I-4 -2 Facteurs liés à l'adsorbat	9
I-4 -3 Autres facteurs	10

I-5 Cinétique d'adsorption.....	10
I-5-1 Calcul de capacité d'adsorption.....	10
I-5-2 Modèles cinétiques d'adsorption.....	10
I-6 Isothermes d'adsorption.....	11
I-6-1 Définition de l'isotherme.....	11
II-Les déchets.....	13
II-1 Définition d'un déchet.....	13
II-2 La typologie des déchets.....	13
II-2.1 Les déchets des industries agro-alimentaires	13
II.3. La gestion des déchets	14
II.3.1 La valorisation	14
II.3.2. La valorisation des fractions organique.....	14
II-4 Déchet utilisé dans cette étude.....	15
II-4.1 Définition des sous- produit agroalimentaire.....	15
II.4.1.2 L'usine de Tellois.....	15
Conclusion.....	16
Référence bibliographique	

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

Introduction.....	17
II.1 Matériaux utilisé.....	17
II 1.1 Définition de co-produit de l'orange	17
II.1.2 Préparation du matériau	18
II .1.2-1 Optimisation de la procédure d'activation thermique	18
II.2 Choix de la molécule étudiée.....	18
II.2.1 Généralités sur le colorant basique le bleu de méthylène BM	18
II-2.2 Toxicité du bleu de méthylène	19

II.3. Dispositif expérimental.....	20
II.4 Caractérisation et suivie de la phase liquide par UV/Visible.....	20
II-4-1 Principe de fonctionnement.....	21
II-4-2 Loi de BEER LAMBERT.....	22
II-4-3 Etablissement des courbes d'étalonnage.....	23
II-3-3 Le Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	24
Référence bibliographique	

Chapitre III : Résultats Et Discussions

Introduction.....	29
III.1 Résultats et discussions.....	29
III.1.1 Détermination Du Temps D'équilibre.....	29
III.2 Etude de la dose	30
III.3 Effet de pH	31
III.4 Etude De L'influence De La Température Sur Le Processus D'adsorption	32
III.5 Isothermes d'adsorption	35
III.6 Cinétique d'adsorption.....	38
Conclusion	41
Référence bibliographique	
Conclusion Générale.....	45

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est l'origine de la vie sur terre, malheureusement à cause de l'accroissement de la densité de population et le développement industriels qui engendrent une grande diversité de sous-produits provoquent sa pollution. Parmi les industries qui polluent le plus, l'industrie de textile, à titre d'exemple les teintures synthétiques utilisées dans cette dernière sont déversées directement dans l'environnement sans traitement cela entraîne des effets indésirables, parmi elle la pollution non esthétique puisque l'existence de faibles concentrations de colorants dans l'eau est clairement visibles et peut affecter l'activité photochimique du système aquatique en réduisant la pénétration de lumière, ce qui peut être toxique pour les créatures aquatiques. L'épuration de ces effluents industriels nécessite un prétraitement avant d'être acheminés vers les milieux aquatiques. Plusieurs techniques de traitement sont adaptées à ce type de rejet afin de minimiser les impacts sur le milieu récepteur. Parmi ces méthodes, l'adsorption, car elle est considérée comme la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, vu son efficacité et sa simplicité dans son utilisation et le plus important son faible cout, surtout lorsqu'elle est basée sur la réutilisation des déchets qui rentre dans un aspect double du développement durable, tout en réduisant la pression sur l'environnement (réduction des déchets plus traitement des eaux) c'est dans ce cadre-là s'inscrit notre travail.

Le matériau utilisé comme adsorbant dans notre démarche expérimental est un déchet de l'industrie agro-alimentaire des transformations des oranges connu sur le nom de coproduit d'oranges dont les quantités rejetées en Algérie sont très importante, les avantages liés à l'utilisation de ces déchets sont nombreux. Nous en retenons la valorisation des agro-ressources en tant que matière première disponible, renouvelable et bon marché et la répercussion positive sur le prix de revient du charbon actif obtenu.

L'objectif de notre travail, est d'étudier la capacité d'adsorption d'un polluant fréquemment présent dans les effluents industriels et domestiques comme le Bleu de méthylène sur un adsorbant à base de coproduit d'oranges

Ce travail est présenté sous forme de la manière suivante :

Le premier chapitre, consiste une étude bibliographique sur l'adsorption, les types, et les principaux facteurs qui influent sur l'adsorption, ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes plus quelques définitions sur les déchets.

Le deuxième chapitre contient la procédure de modification du déchet utilisé en adsorbant ainsi que une présentation de quelques méthodes utilisées dans l'adsorption et du matériel expérimental sollicité.

Introduction générale

Le troisième chapitre consiste à l'étude expérimentale qui comprend les résultats et discussions sur l'influence de divers paramètres réactionnels comme la masse d'adsorbant, pH, le temps de contact et la température ainsi que l'étude des isothermes et cinétique d'adsorption.

La conclusion générale récapitule et résume les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I :

L'adsorption - déchet

Introduction :

Aujourd'hui, l'adsorption est devenue un outil incontournable et un phénomène significatif dans la dépollution, la purification et la séparation des substances indésirables. Ce phénomène a été observé pour la première fois par Scheele pour les gaz et par Lowitz en 1785 et Kraemer en 1930 pour les solutions [1].

La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs [2].

L'adsorption est considérée comme la méthode la plus économique vu son efficacité et sa simplicité dans son utilisation et son faible coût, surtout lorsque elle est basée sur la réutilisation des déchets et des substances naturelles abondantes.

I. L'adsorption :

I-1 Définition d'adsorption :

L'adsorption est un procédé de traitement utilisé pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [3].

Elle met en jeu l'affinité des surfaces d'un adsorbant solide sur lequel vient se fixer, selon divers processus, un adsorbat, comme : des ions, des molécules de gaz, des polymères, des micro-organismes, etc. présents dans un liquide [4].

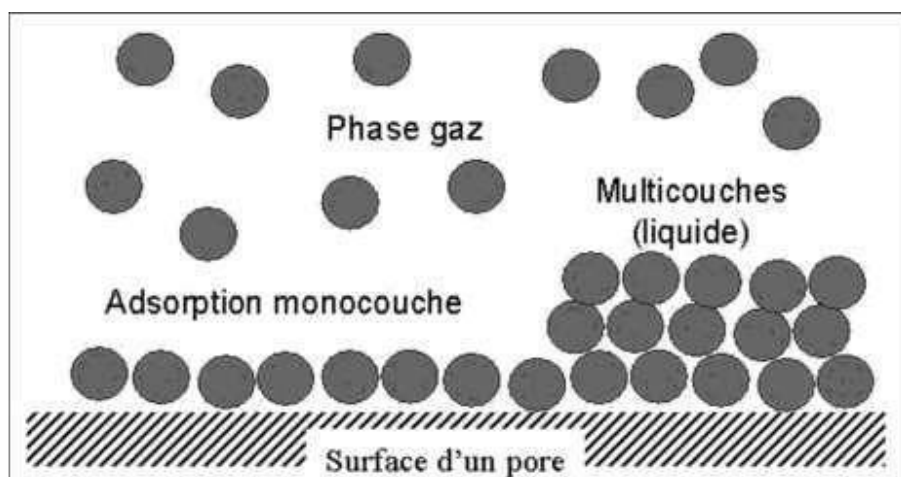


Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [5].

I-2 Types d'adsorption :

Toute molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités physique ou chimique [6].

I-2 -1 Adsorption physique :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de **Van DerWaals** ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole.

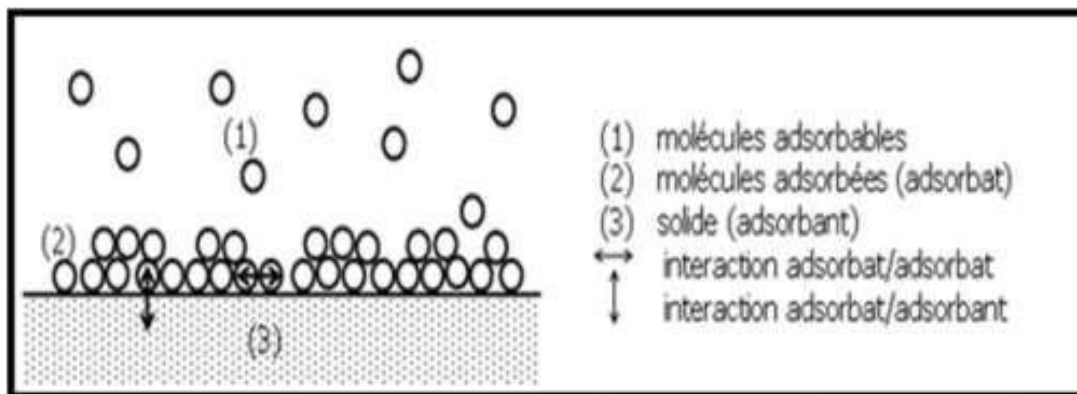


Figure I.2:Schéma de l'adsorption physique [7].

I-2 -2- Adsorption chimique:

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de **Vander Waals** avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant[8].

Chapitre I : L'adsorption - déchets

Tableau I.1 : différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[9].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6 Kcal/mole	> 10 Kcal/mole
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	facile	Difficile
spécificité	Non spécificité	Spécificité (dépend de la nature des liens)
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse de liaisons	Rapide	Lente
Les énergies de liaison	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
Prise de saturation	Phénomène multicouches	Phénomène monocouches

I-3 Utilisations de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont:

- Séparation des gaz: Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres Gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparation des liquides: Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles,.etc.)

[10] [11]

I-4 Paramètres influant sur l'adsorption

La vitesse d'adsorption ainsi que la quantité adsorbée dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [12].

I-4-1 Facteurs liés aux propriétés de l'adsorbant

➤ **La surface spécifique :**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant une surface par unité de masse, elle est exprimée en (m^2/g), en général la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [13] [14].

➤ **La structure de l'adsorbant :**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores aussi joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [15].

➤ **Porosité :**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants [16].

➤ **La polarité :**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant [17].

➤ **Masse de l'adsorbant :**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [18].

I-4-2 Facteurs liés à l'adsorbant :

➤ **pH :**

Le pH du milieu est l'un des paramètres les plus importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbant, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [19] [10].

Chapitre I : L'adsorption - déchets

Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...etc.). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [20].

➤ **Température :**

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [21] [22].

Pour des raisons économiques, l'adsorption s'effectue à température ambiante c'est-à-dire celle de l'eau à traiter. La température influence à la fois la vitesse d'adsorption et la concentration à l'équilibre.

➤ **Nature de l'adsorbat (Cas des mélanges et présence d'espèces compétitives):**

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption par la force ionique à titre d'exemple. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption. La présence de la compétition aussi diminue la capacité de chaque espèce sur l'adsorbant [23].

➤ **Solubilité de l'adsorbat :**

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption.

➤ **Structure moléculaire de l'adsorbat :**

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

➤ **Masse moléculaire de l'adsorbat :**

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [24].

I-4-3 Autres facteurs

➤ **Durée du contact**

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, la longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court.

Chapitre I : L'adsorption - déchets

➤ Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [25].

I-5 Cinétique d'adsorption

I-5-1 Calcul de capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption et le paramètre le plus important pour suivre une cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un polluant est donnée par la formule suivante [26][27] :

$$Q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} V \quad \text{Eq(1)}$$

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre en mg/g ;

C_0 : Concentration initiale du polluant en mg. L⁻¹ ;

C_e : Concentrations du polluant à l'équilibre en mg. L⁻¹ ;

V : volume de la solution du polluant en L ;

m : masse de l'adsorbant utilisée en g.

I-5-2 Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps.

La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'équation de Lagergren[28] est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q) \quad \text{Eq(2)}$$

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites $Q = 0$ à $t = 0$ et $Q_t = Q$ à $t = t$

Donne :

$$\ln \frac{Q_e - Q_t}{Q_e} = k_1 \cdot t \quad \text{Eq(3)}$$

Où ;

Chapitre I : L'adsorption - déchets

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption (min⁻¹).

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

T : temps (min).

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite représentative de la fonction :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \cdot t$$

Où $-k_1$ et $\ln Q_e$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite.

b. Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq(4)}$$

Avec K_2 constante de vitesse du pseudo-second ordre (g. mg⁻¹.min⁻¹).

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq (5)}$$

La quantité adsorbée Q_e et la constante de vitesse k_2 peuvent être déterminées à partir de la Pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t.

I-6- Isothermes d'adsorption :

I-6-1 Définition de l'isotherme :

Une isotherme est une courbe montrant la variation de la quantité d'une espèce liquide ou gaz adsorbée sur une surface solide en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre. Les expériences d'adsorption sont effectuées à une température constante [29].

I-6-2 Modélisation des isothermes d'adsorption :

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- adsorbant. Les deux modèles à trois paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

Chapitre I : L'adsorption - déchets

a) Isotherme de Langmuir :

Elle est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [30].

$$Q_e = \frac{b \cdot k \cdot C_e}{1 + k \cdot C_e} \quad \text{Eq(6)}$$

La linéarisation de l'équation Eq(6) conduit à l'équation suivante.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k b} + \frac{C_e}{b} \quad \text{Eq(7)}$$

C_e : concentration à l'équilibre en mg/l ;

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

K : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg) ;

b) Modèle de Freundlich : [31]

C'est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation expérimentale de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme se présente sous la forme :

$$Q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq(8)}$$

C_e : concentration à l'équilibre en mg/l ;

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

k_f : Constant qui est un indicateur de la capacité d'adsorption ;

$1/n$: l'intensité de l'adsorption.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de ce modèle :

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq(9)}$$

En traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln k_f$.

II-Les déchets :

II-1 Définition d'un déchet :

L'article 3 de la Loi 01-19 du 12-12-2001 définit le déchet comme résidu du processus de production, de transformation ou d'utilisation, et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer [32].

II-2 La typologie des déchets :

La loi N 01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et élimination des déchets explique les définitions de ces grandes familles de déchets qui sont :

- **Les déchets ménagers et assimilés:** tout déchet provenant des activités économiques, commerciales ou artisanales et qui par leur nature, leur composition et leurs caractéristiques, sont similaires aux déchets ménagers.
- **Les déchets industriels:** tout déchet résultant d'une activité industrielle agroindustrielle, artisanale ou d'une activité similaire.
- **Les déchets médicaux et pharmaceutiques:** curatif dans les domaines de la médecine humaine ou vétérinaire et tous les déchets résultant des activités des hôpitaux publics, des cliniques, des établissements de la recherche scientifique, des laboratoires d'analyses opérant dans ces domaines et de tous établissements similaires.

II-2.1 Les déchets des industries agro-alimentaires :

Les déchets des industries agro-alimentaires présentent une grande diversité et une variabilité saisonnière. Ils sont composés en grande majorité de déchets organiques. Mais ils sont également composée de déchets d'emballage et de minéraux. On trouve généralement des déchets de l'industrie de la viande (graisses, sang, os, abats, cuir, poils, plumes...etc.) et de l'industrie du poisson (arêtes, peaux...etc.) et des déchets Laiterie et fromagerie qui comporte des lactosérum, eau de lavage...etc. En plus des déchets de Sucrierie, distillerie (mélasse, pulpes, marcs, déchets de filtration, effluents...etc.), les déchets de transformation des oléo protéagineux (tourteaux, coques...etc.) et les déchets les plus fréquentes sont les déchets des marches des Fruit et légumes (retraits des invendus, fruit et légumes abimés ...etc.), et les effluents des déchets de l'industrie de conserverie des fruit et légumes issus de la transformation des matières premières végétales en boîte de conserve. L'impact de ces déchets peut être très important : santé publique, odeurs, dégradation des milieux aquatiques...etc. Ces déchets sont soumis aux dispositions générales suivant les produits et leur importance, le stockage de ces déchets est soumis à la réglementation ICPE [33].

Chapitre I : L'adsorption - déchets

II.3. La gestion des déchets:

La gestion des déchets, regroupe la collecte, le transport, le traitement et la réutilisation ou l'élimination des déchets, habituellement ceux issus des activités humaines. Cette gestion vise à réduire leurs effets sur la santé humaine et environnementale pour un cadre de vie saine. Un accent est mis depuis quelques décennies sur la réduction de l'effet des déchets sur la nature et l'environnement, c'est leur valorisation dans une perspective d'économie circulaire.

Tous les déchets sont concernés (solides, liquides ou gazeux, toxiques, dangereux,...etc.), chacun possédant sa filière spécifique. Les modes de gestion diffèrent selon que l'on se trouve dans un pays développé ou en développement, dans une ville ou dans une zone rurale, que l'on ait affaire à un particulier, un industriel ou un commerçant. Les déchets non dangereux sont habituellement gérés sous la responsabilité des autorités locales, alors que les déchets des commerces et de l'industrie tendent à l'être sous leur propre responsabilité [34].

II.3.1 La valorisation:

Valoriser, c'est rendre utilisables ou commercialisables par des connaissances et des compétences de recherche. La valorisation est un terme générique recouvrant le recyclage de la matière, la valorisation énergétique des déchets, ainsi que le réemploi, la réutilisation et la régénération [35].

II.3.2. La valorisation des fractions organique:

Elle désigne l'ensemble des modes de gestion, de recyclage et de valorisation des **déchets biodégradables** (déchets alimentaires, déchets verts, boues urbaines, boues industrielles, déchets des industries agro-alimentaires, déchets agricoles...etc.) [36].

II-4 Déchet utilisé dans cette étude :

La transformation des fruits et légumes sous forme de produit séchés, concentrés, congelés, jus, confitureetc, conduit à l'apparition des déchets composés notamment de pulpe, de peaux, de pépins et de queues.

Ces sous-produits sont facilement dégradables, leurs stockages et leurs utilisations sont conditionnés par des restrictions légales.

La valorisation de sous-produits de l'industrie de la transformation des fruits et légumes peuvent avoir plusieurs solutions : en alimentation ; dans l'épandage, compostage ; dans la production d'énergie par incinération ou par production de biogaz (en cogénération, par

Chapitre I : L'adsorption - déchets

exemple avec des déjections animales); utilisation dans de nouveaux produits agroalimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques [37].

Dans ce travail le déchet en question était utilisé dans le traitement des eaux par procédé d'adsorption.

Le déchet utilisé dans cette étude est un co-produit de l'industrie agroalimentaire de l'orange de l'usine Telloise de la wilaya de Chlef qui produit les confitures et les jus des fruits.

II-4.1 Définition des sous- produit agroalimentaire :

Un sous- produit agro-alimentaire est un produit résidu qui apparait durant la fabrication d'un produit d'origine agroalimentaire fini. Il peut être utilisé directement ou bien constituer un ingrédient d'un autre processus de production, en vue de la fabrication d'un autre produit fini

II.4.1.2L'usine de Telloise :

Sarl la Telloise est située au bord de la route nationale N 04 Alger-Oran à environ 4km de la ville de Chlef. Elle occupe un terrain de 05Ha et 50Are.

L'usine de Telloise de la wilaya de Chlef reçoit chaque saison entre 500 et 80 tonnes d'oranges pour produit les confesseriez et les jus des fruits

La quantité de déchets éliminés est comprise entre 10% et 20%.

L'évaluation de ces déchets est dirigée vers une entreprise de l'état de Mostaganem (PROFERT) pour la fabrication d'engrais agricoles.

Chapitre I : L'adsorption - déchets

Conclusion :

Il existe plusieurs procédés de traitement des eaux et qui sont adaptés pour éliminer les colorants. Parmi ces procédés, l'adsorption qui est capable de décolorer la solution par fixation des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. D'une façon globale, l'adsorption est une méthode efficace pour la dépollution des polluants dans les eaux. Cette technique présente évidemment quelque lacune comme sa limitation par le transfert de masse et la nécessité de la régénération de l'adsorbant après réaction ce qui est difficile généralement et ce n'est pas le cas pour tous les adsorbants ce qui mène à un transfert de pollution. L'avenir conduira sans doute au développement de nouveaux adsorbants, encore plus sélectifs, plus facilement régénérables et à moindre coût.

Ce travail a un double objectif, l'un est : la valorisation d'un déchet agroalimentaire disponible localement (co-produit d'orange) pour la préparation d'un charbon actif, et l'autre, son application dans les traitements des eaux, plus précisément pour l'élimination d'un polluant organique (colorant bleu de méthylène BM) en solution aqueuse par adsorption.

Les Références Bibliographiques :

- [1]-NemchiFadila (2006), Modification physico-chimique de deux algues marines *Ulve Lactuca* et *CystoseiraStricta* en vue de l'élimination par adsorption du bleu de méthylène, thèse de magister en environnement et climatologie, université d'Oran.
- [2] -Daoud T. (2007), Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « *La StreptomycesRimosus* », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue Hassan Badi, El-Harrach –Alger .
- [3]-El Azzouzi., (1999), préparation des composites bentonite-dérives de p4vp : application à la rétention des colorants textile.
- [4] -Crini, G., Badot, P.-M., et Morin-Crini, N. (2009), Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives. *Technologies de l'eau*, RE126, p : 1-13.
- [5]-R. Ghemit, Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées : Etudes d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires, Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2018.
- [6]-Teng M.Y., Lin S.H. Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixedbeds. *Desalination*, 201 (2006) 71–81. [6]
- [7]E. Koller. (2005). Aide-mémoire Génie chimique. Livre 2ème Edition DUNOD. 364 366.
- [8] DjidelTadjia(2011), Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, thèse de magister en chimie industriel gestion et contrôle de l'environnement, université Med-BOUDIAF d'Oran.
- [9]A.KHARFALLAH, les caractéristiques cinétiques, thermodynamique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de mer, mémoire de master, université larbi ben m'hidi-oum el bouaghi, 2013.
- [10]-YAHIAOUI NOUARA. Mémoire étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydrox apatite et charbon actif, université mouloud Mammeri Tiziouzou (02 / O7 / 2012).
- [11]-Oudar J., *La Chimie des surfaces*, Presses Universitaires de France, Paris, 1973.
- [12]-BenarimaAbd El Hakim, Kouadri Moulay Rachid. 2017. —Préparation et Caractérisation d'Un Charbon Actif à Partir de Coquilles d'oeufs. | UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA.
- [13]-Tazerouti, Nassima. 2012. —Traitement Des Effluents Liquides de l'industrie Du Cuir Par Adsorbant Produit de La Lignine Sulfatée. | Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012).
- [14]-Edeline F. *L'épuration physico-chimique de l'eau*. 4ème édition, cebdoc tec & doc. paris, 1998.
- [15]-Boulkrah, Hafida. 2008. —"Etude Comparative de l'adsorption Des Ions Plomb Sur Différents Adsorbants. | Université Du 20 Août 1955 Skikda.
- [16]-ERRAIS, Emna. 2011. —Réactivité de Surface d'argiles Naturelles Etude de l'adsorption de Colorants Anioniques. | thèse de doctorat université Strasbourg.
- [17]-Sedira, Nora. 2013. - Etude de l'adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu de Noyaux de Dattes'. Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.
- [18]-Riaz Q et Abdul Hameed R. *a study of adsorption by activated carbon from aqueous solutions* (2002).
- [19] -Aziri, Sabrina. 2012. —Étude de l'adsorption Du Nickel Par Des Biosorbants. | thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou.

- [20]-Bouchemal F et achour S. Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (2007).
- [21]-HILLEL, Maiza. 2009. —Modélisation Des Cinétiques d'adsorption Dans Le Cas Du Phénol et Du Bleu de Méthyle Sur Le Charbon Actif En Grain. l Ecole Nationale Supérieur Polytechnique.
- [22] S. BELAID, Fixation d'un colorant sur une colonne d'adsorption garni de charbon actif granulé, Thèse de Master, Université d'ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, (2014).
- [23]-Ferrandon O et Bouabane H. influence des alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés sur charbon actif. Laboratoire des sciences de l'eau et de l'environnement (2001).
- [24]-Gharsallah N. production of single cellproteinfrom olive millwastewater by yeasts. Environ.
- [25]Assia, BOUCIF. 2009. —" Etude de La Co-Adsorption de Deux Pesticides (Diuron et Métribuzine) Sur Un Charbon Actif En Poudre. l thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique.
- [26]-Gode F. and Pehlivan E., (2003). A comparative study of twochelatingionexchangeresins for the removal of chromium (III) fromaqueous solution, J. Hazard. Mater, 100, p : 231–243.
- [27]-Gupta V.K., Mittal A., Jharec D. and Mittal J., (2012). Batch and bulkremoval of hazardouscolouring agent Rose Bengal by adsorption techniques usingbottomash as adsorbent, RSC Adv., 2, p: 8381–8389.
- [28]Lagergren S.(1998),Zur theorie der sogenannten adsorption gel osterstoffe, K sven. Vetenskapsak. Handl. 24, 1-39.
- [29]termwiki.com/FR: adsorption isotherme (12/06/2013).
- [30]DEMTRIBAS ET COLL, 2006 ; GILLES ET COLL, 19600.
- [31] BOUGDAH NABIL. Mémoire magister. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, université 20 Aout 55, Skikda, (2007).
- [32]JORADP. 2001. Loi N° 01-19 du 12/12/2001 relative : la gestion au contrôle et à l'élimination des déchets
- [33]<http://www.guide-dechets-paca.com/spip.php?rubrique44>
- [34]ADEME, 2001. "Déchets organiques - Essai agronomique de plein champ d'un compost des Déchets verts (résultats 8e année d'expérimentation)." Paris, France.
- [35]https://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/valorisation
- [36]<https://www.paprec.com/fr/comprendre-le-recyclage/seconde-vie/les-differentes-filieres-pour-vos-dechets/valorisation-organique>.
- [37] BELHAINE. A. (2017). Synthèse De Nouveaux Matériaux Silicaté Appliqués A La Dépollution Des Eaux .Thèse De Doctorat .Université De Mostaganem.

Chapitre II:

Matériels

Et Méthodes

Introduction

Les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leurs rejets dans les milieux naturels. L'élimination de ces colorants dans les solutions aqueuses par adsorption est le moyen le plus efficace et le moins coûteux, surtout quand l'adsorbant utilisé est à base de déchets ou de ressource naturelle, reste le charbon actif le matériau le plus intéressant en terme de qualité/rendement. Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce contexte [1, 2, 3, 4, 5].

Dans ce travail, le déchet utilisé est un co-produit de l'industrie agroalimentaire de l'orange de l'usine Telloise de la wilaya de Chlef qui produit les confitures et les jus des fruits. Les travaux de notre modification de ce déchet ont été réalisés au laboratoire pédagogique de l'école supérieure de l'agronomie de Mostaganem. Dans ce chapitre, nous présentons quelques définitions sur les produits, réactifs et matériaux utilisés et leurs méthodes de modification. Ainsi que le dispositif sollicité pour nos expériences.

II.1 Matériaux utilisés

Le choix de déchet de co-produit de l'orange utilisés comme adsorbant dans ce travail a été fait en prenant en considération les deux paramètres suivants :

- La disponibilité locale de ses substances en grande quantité ;
- Des travaux de valorisation réalisés sur ce type de déchet dans plusieurs domaines.

III.1 Définition de co-produit de l'orange :

L'industrie alimentaire de traitement des oranges en Algérie produit et rejette chaque année des centaines de tonnes de déchets d'orange dans la nature. La valorisation et le recyclage de ces résidus disponibles en grande quantité s'avère indispensable et intéressante.

Les produits résultant de la transformation d'agrumes sont les jus de fruits, les huiles essentielles et la peau. Cette dernière, avec la pulpe et les graines, constituent les résidus industriels et comptent pour 40 – 60 % du poids de la matière première. L'utilisation de ce résidu donne des charbons actifs à forte capacité d'adsorption qui sont largement utilisés pour la purification de l'eau.

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1.2 Préparation du matériau :

II .1.2-1 Optimisation de la procédure d'activation thermique :

Le matériau brut (déchet) a été activé thermiquement (DT) avant de l'utiliser. Des échantillons du déchet de 10 g sont placés dans des nacelles en céramique, qui sont introduites dans un four, la température est variée de 250 °C à 900°C et le temps de séjour varié de 15 minutes à 480 minutes. L'optimisation est faite en fixant l'un des paramètres et en variant l'autre. Les conditions optimales sont une température 750°C pendant un temps 30min.

II.2 Choix de la molécule étudiée :

Le choix du colorant étudié Bleu de méthylène(BM) répond aux critères suivants : sa solubilité élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible, plusieurs travaux réalisés sur la molécule en vue d'une comparaison.

II.2.1 Généralités sur le colorant basique le bleu de méthylène BM :


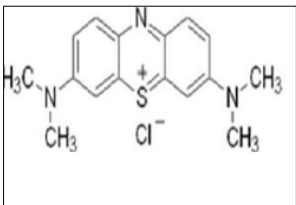
Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique de synthèse de la famille des phénothiazines, il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. C'est un colorant bleu foncé utilisé notamment en médecine. Il a été initialement synthétisé en 1876 pendant la période de grande expansion du textile en Europe [6],[7].

Les scientifiques Robert Koch et Paul Ehrlich ont par la suite développé le potentiel de colorant de cet agent en microscopie, notamment dans les domaines à l'époque émergent de la microbiologie et de la pathologie. Par la suite, en 1891 Ehrlich a développé l'utilisation du bleu de méthylène dans le traitement de la malaria chez les humains [6],[8].

Il teint également le collagène des tissus en bleu et tache la peau durant plusieurs semaines (tampon d'encre sur la viande). Le bleu de méthylène 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], [10].

Chapitre II : Matériels et méthodes

Le tableau II.1 : quelques caractéristiques et propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [11] :

Nom	(Chlorure de bis diméthylamino)- 3,7 phenazathionium
Synonymes	Chlorure de méthylthioninium C.I. 52015
Apparence	Cristaux bleu
Propriétés chimiques	Formule brute : C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S Masse molaire : 319,852 ± 0,022g/mol C 60,08 %, H 5,67 %, Cl 11,08 %, N 13,14 %, S 10,03 %,
Propriétés physiques	T° fusion : décomposition à ≈180 °C Solubilité : 50 g·L ⁻¹ eau à 20 °C 10 g·L ⁻¹ éthanol à 20 °C Ph=5.9
Structure chimique	 

II-2.2 Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg [12].

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [13], [14].

L'exposition aigue à ce produit causera :

Chapitre II : Matériels et méthodes

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux - Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque. - Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [15],[16].

II.3. Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé est une cellule de réaction en mode réacteur batch en système fermé. La réaction se déroule entre des grains d'adsorbant dispersé dans la solution et les molécules de polluant à éliminer. La différence de concentration entre l'entrée et la sortie du réacteur dans un temps Δt peut se traduire par le taux de décoloration du polluant selon l'équation (Eq II.1) :

$$DEC(\%) = \frac{Abs_0^\lambda - Abs_t^\lambda}{Abs_0^\lambda} \times 100 \quad (\text{Eq II.1})$$

Où :

Abs_0^λ : Absorbance mesurée à une longueur d'onde λ à l'instant $t=0$ (échantillon non traité) ;

Abs_t^λ : Absorbance mesurée à une longueur d'onde λ l'instant t (échantillons traités pendant un temps t).

II.4 Caractérisation et suivie de la phase liquide par UV/Visible :

- L'appareillage :

Les différentes parties essentielles d'un spectrophotomètre sont :

➤ Source lumineuse :

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié. Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre 250 – 350 nm. La région du spectre visible entre 350 – 800 nm est donc couverte.

➤ Fentes :

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a

Chapitre II : Matériels et méthodes

également pour rôle de réduire la largeur de la raie (λ) afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

➤ Sélecteur de longueur d'onde :

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

➤ Cuvettes :

Les cuvettes contenant les échantillons en solution doivent laisser passer la lumière dans la région étudiée. Dans la région du spectre visible, des cuvettes en pyrex ou en plastiques polystyrène, peuvent être utilisées. Elles peuvent avoir différentes formes: carrées, rectangulaires ou cylindriques et leur largeur qui correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm [17].

II-4-1 Principe de fonctionnement :

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique, elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de détermine la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité i_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité i du faisceau initial. Cette technique est utilisée dans notre étude pour la quantification du BM avant et après adsorption.

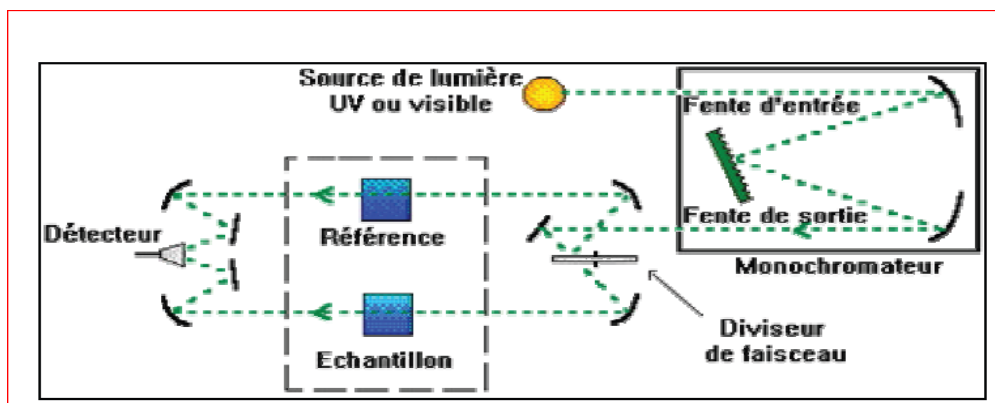


Figure II.1: L'appareillage d'un spectrophotomètre UV-visible [17].

Chapitre II : Matériels et méthodes

II-4-2 Loi de BEER LAMBERT :

Loi de Beer-Lambert :

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et l l'épaisseur de la cuve.

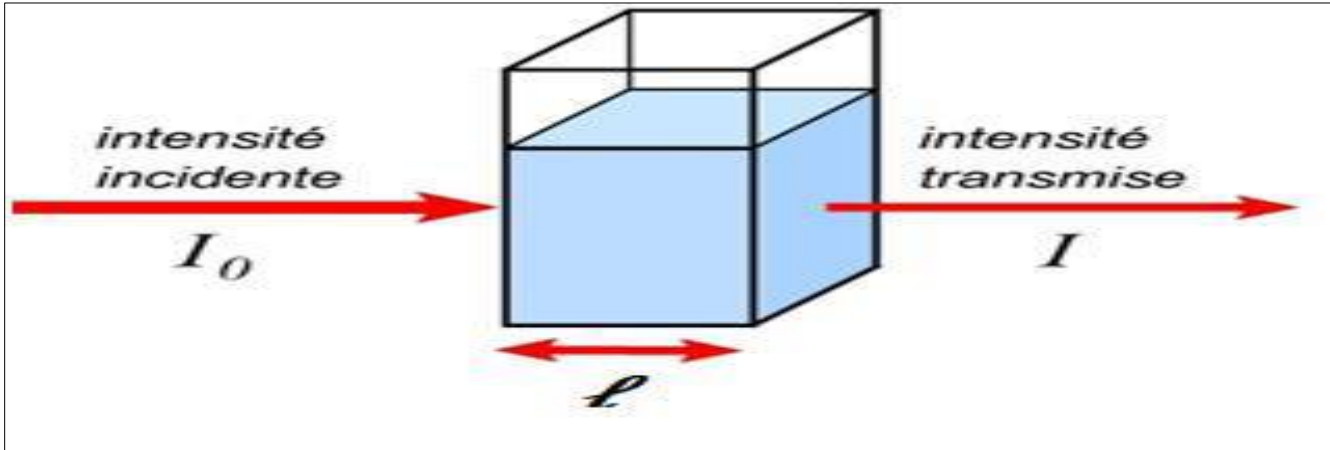


Figure II.2: la cuve utilisée [18].

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \varepsilon_\lambda C l$$

Avec :

- T : facteur de transmission ou transmittance.
- A : absorbance ou densité optique.
- C : concentration massique du composé dosé (mg.L^{-1}).
- I, I_0 intensité du faisceau émergent et incident
- ε_λ : coefficient spécifique d'absorbance ($\text{dm}^2.\text{mg}^{-1}$).
- l: épaisseur de la cuve (dm).

II-4-3 Etablissement des courbes d'étalonnage :

Avant tout dosage par spectrophotométrie UV/visible, il est impératif de réaliser une courbe d'étalonnage avec des solutions en BM de concentrations bien connues à partir d'une solution mère de concentration bien définie. On a préparé une série de solutions de différentes concentrations. Ces solutions ont été analysées par spectrophotométrie UV/visible et les absorbances relatives à ces concentrations ont été déterminées. À partir de ces valeurs on a tracé la courbe d'étalonnage $A = f(C)$

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène, par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) de colorant qui est de 665 nm.

La courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en bleu de méthylène a été obtenue en employant les solutions du bleu de méthylène de concentrations comprises entre 1 et 4(mg/l). Les résultats sont représentés dans Figure II.3

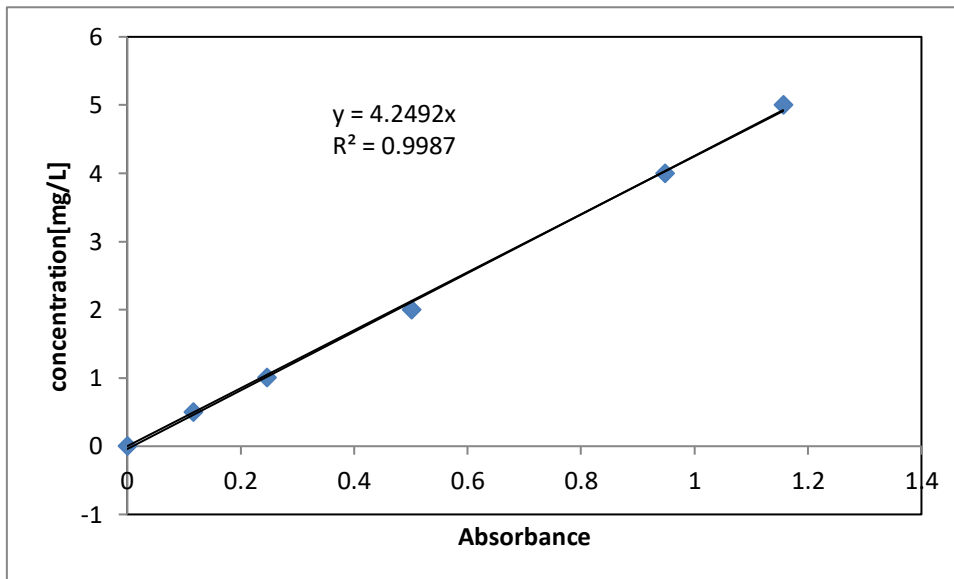


Figure II.3. Courbe d'étalonnage du BM ($\lambda_{\max} = 665$ nm)

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du BM est : $A = 0,2358 * C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,998$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

Chapitre II : Matériels et méthodes

II-4-4 Le Point de Charge Zéro (pH_{pzc}) :

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [19].

Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Le caractère acide ou basique d'une surface est exprimé par son point isoélectrique. Si le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette est positive Si le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette est négative. Ces valeurs de pH_{pzc} obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au, pH_{PZC} il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur à pH_{PZC} Il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [20].

➤ Protocole expérimental :

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons fermé, le pH est ajusté de 2.5 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1 M) ou l'acide chlorhydrique (HCl 0.1 M) concentré. Une masse de 0.15 g de e matériau est ensuite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH [21].

Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{PZC} du matériau. Les résultats obtenus de notre adsorbant sont représenté graphiquement sur la figure II4.

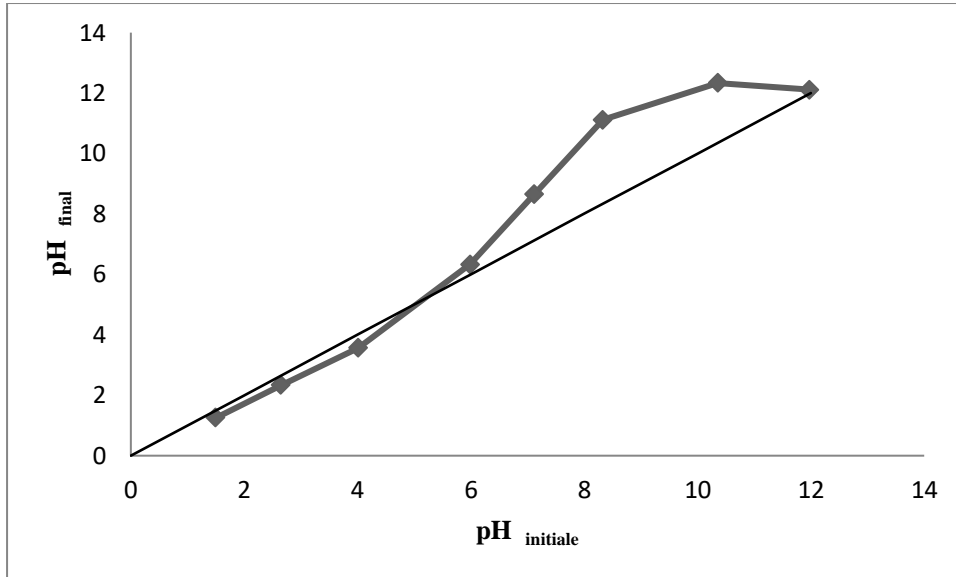


Figure II.4 Trace du pH_{pcz} (pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$).

La valeur de Point de charge zéro est de 5.60

Les Références Bibliographiques :

- [1] CHOY K.K.H., G. MCKAY et J.F. PORTER (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resour. Conserv. Recycl.*, 27, 57-71.
- [2] FARIA P.P.C., J.J.M. ÓRFÃO et M.F.R. PEREIRA (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.*, 38, 2043-2052.
- [3] GOMEZ V., M.S. LARRECHI et M.P. CALLAO (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere.*, 69, 1151-1158.
- [4] JOHN KENNEDY L., J. JUDITH VIJAYA, G. SEKARAN et K. KAYALVIZHI (2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon. *J. Hazard. Mater.*, 149, 134-143.
- [5] KANNAN N., M.M. SUNDARAM (2002). Adsorption of Congo red on various activated carbons. *Water Air Soil Pollut.*, 138, 289-305.
- [6] M. Wainwright, The development of phenothiazinium photosensitisers, Photodiagnosis and photodynamic therapy, 2 (2005) 263-272
- [7] Badis.D. «Removal of méthylène blue by adsorption onto Reatam Retam plant : Kinetics and equilibrium study » (2016).
- [8] M. Wainwright, K. Crossley, Methylene blue - a therapeutic dye for all seasons?, Journal of chemotherapy, 14 (2002) 431-443.
- [9] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, Applied clay science, 20 (2002) 295-300.
- [10] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, Desalination, 225 (2008) 13-28.
- [11] Zhenwang L, Zhenluc L, Jranjan L, The pt dyemolecular structure and its chromophoric luminescence mechanism, 15th world conference on non-destructive testing, rome, (october 2000), p15-21
- [12] Saidi F Z, Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée, Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen, (2013), p88.16 . SAIDI, F. Z. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. 2013.

- [13] Larbi F, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister, Science de l'Environnement Climatologique, Université d'Oran es-senia, (2008), p126.
- [14] Miyah, Y.; Idrissi, M.; Zerrouq, F., Etude et Modélisation de la Cinétique d'Adsorption du Bleu de Méthylène sur les Adsorbants Argileux (Pyrophyllite, Calcite)[Study and Modeling of the KineticsMethyleneblue Adsorption on the Clay Adsorbents (Pyrophyllite, Calcite)]. J. Mater. Environ. Sci 2015, 6, 699-712.
- [15] LEFRERE J-J (2000). Transfusion sanguine, Une approche sécuritaire, JhonLibbeyEurotext.
- [16]. Fatma, L. Contribution à la décoloration des résiduaires textiles par des argiles naturelles. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2008.
- [17] R. Salghi, « Cours d'analyse physico-chimique des denrées alimentaires », GPEE, ensa, Maroc.
- [18]Norman L Alligner, « Chimie organique », Ediscience International, (1900).
- [19]. Abdelbaki, Reffas. 2010. —Étude De L'Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café.‖ *Development*134 (4): 635–46.
- [20].Sequetto, Priscila L, Tânia T De Oliveira, Vanessa J De Mello, Marcelo R Costa, A Marcelo, and Liovando M Costa. 2016. —BiointerfaceResearch in AppliedChemistry‖ 6 (1): 1019–25.
- [21] Chip Appel, Lena Q Ma, R Dean Rhue, Elizabeth KennelleyPoint Of Zero Charge Determination In Soils And Minerals Via Traditional Methods And Detection Of Electroacoustic MobilityOriginal Research Article Geoderma, Volume 113, Issues 1–2, April 2003, Pages 77-93.

Chapitre III:
Résultats
Et Discussions

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de la valorisation du déchet Agroalimentaire utilisé dans ce travail comme adsorbant sur le colorant Bleu de méthylène (BM) choisi comme cible par leur caractère dangereux évident.

Les effets de divers facteurs ont été étudiés tels que le temps d'équilibre, le dosage de l'adsorbant, la température, le pH ainsi que le type d'isotherme et l'ordre de cinétique ont également été discutés.

III.1 Résultats et discussions

III.1.1 Détermination du Temps d'équilibre

Des volumes de 25 ml prélevés de la solution de concentration 100 mg/l de bleu de méthylène (BM) ont été mélangé avec des masses de 0.5 g du matériau DT à une température ambiante constante (25°C). L'ensemble est agité mécaniquement (agitateurs mécaniques WISESTIR HS-30D) à des temps de traitement de 5 minutes à 60 minutes. La séparation est effectuée par une centrifugation (Centrifugeuse de type CENTURION SCIENTIFIC- LTD), à 600 rpm pendant 5 minutes. Les absorbances finales ont été déterminées par un spectrophotomètre UV-VIS (OPTIZEN 2120). Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure III.1.

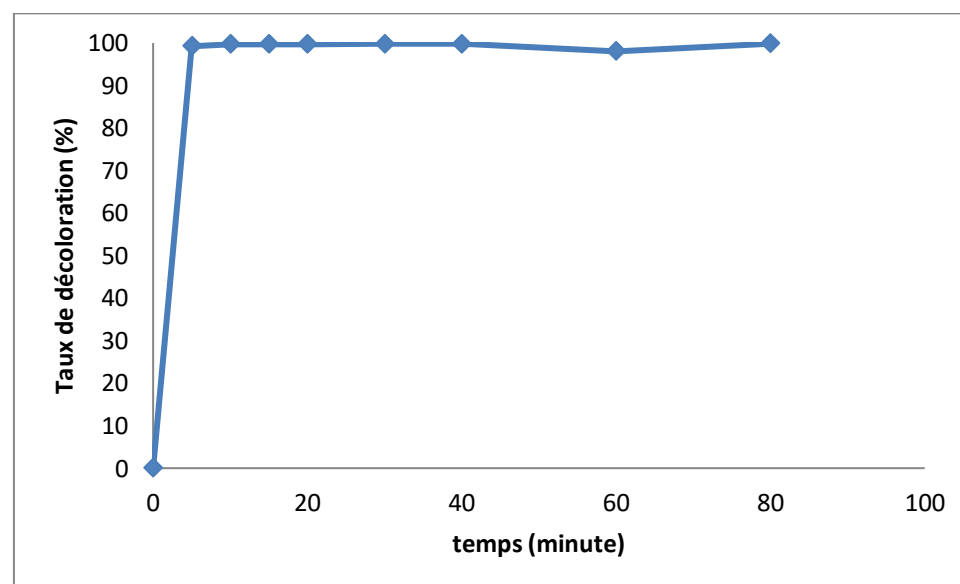


Figure III.1 : Effet du temps sur l'adsorption du BM

Chapitre III : Résultats et discussions

On constate d'après la figure que le taux de décoloration augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation à partir de 5 minute. Après ce temps le taux de décoloration reste presque constant. Ce temps supposé suffisant pour l'équilibre des systèmes adsorbant/adsorbé (DT+BM). Cela peut être expliqué par l'occupation progressive des sites d'adsorption par la prolongation du temps de contact jusqu'à la saturation à la surface du matériau [1]. Les taux d'élimination obtenus sont de l'ordre de 98%.

III.2 Etude de la dose :

Une série de béchers qui contient des solutions de 25 ml de concentration connue de BM et (100 mg/l) mélangés avec des masses de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 jusqu'à 0,7g d'adsorbant(DT). L'ensemble est agité pendant le temps de contact déterminé précédemment. L'échantillon prélevé a été filtré et analysé par spectrophotomètre. Les résultats sont représentés graphiquement dans la figure III.2

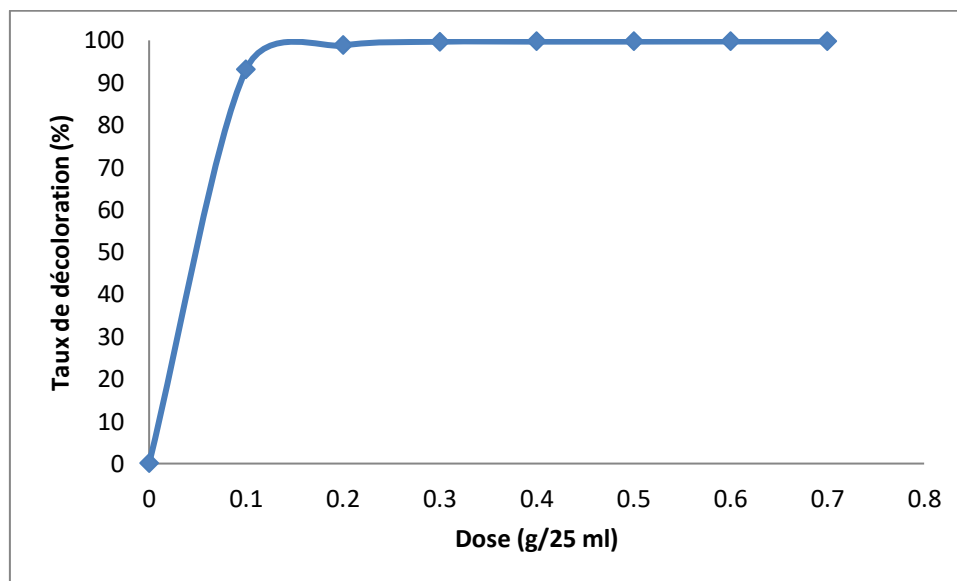


Figure III.2: Effet de la dose sur l'adsorption du BM

On constate que plus la dose de l'adsorbant augmente, plus l'élimination du colorant est prononcée. Ceci nous montre que la dose optimale pour une bonne adsorption est de 3.2 g/l.

Cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Bien que les sites d'adsorption sont disponibles et ils continuent à augmenter par l'augmentation de la masse d'adsorbant, la fixation des molécules sur les pores continue aussi et elle se stabilise au tour d'une concentration proche du zéro [2][3].

Chapitre III : Résultats et discussions

III.3 Effet de pH

Le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [4],[5],[6]. Les expériences ont été effectuées dans des solutions avec différents pH sur une plage de 1 jusqu'au 13, le pH a été ajusté par addition d'une solution aqueuse diluée de HCl et de NaOH (0,10 M) et mesuré à l'aide d'un pH-mètre METELAB PHM 210. Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre. Les résultats de la variation du taux d'adsorption du BM en fonction du pH sont représentés graphiquement dans la figure III.3.

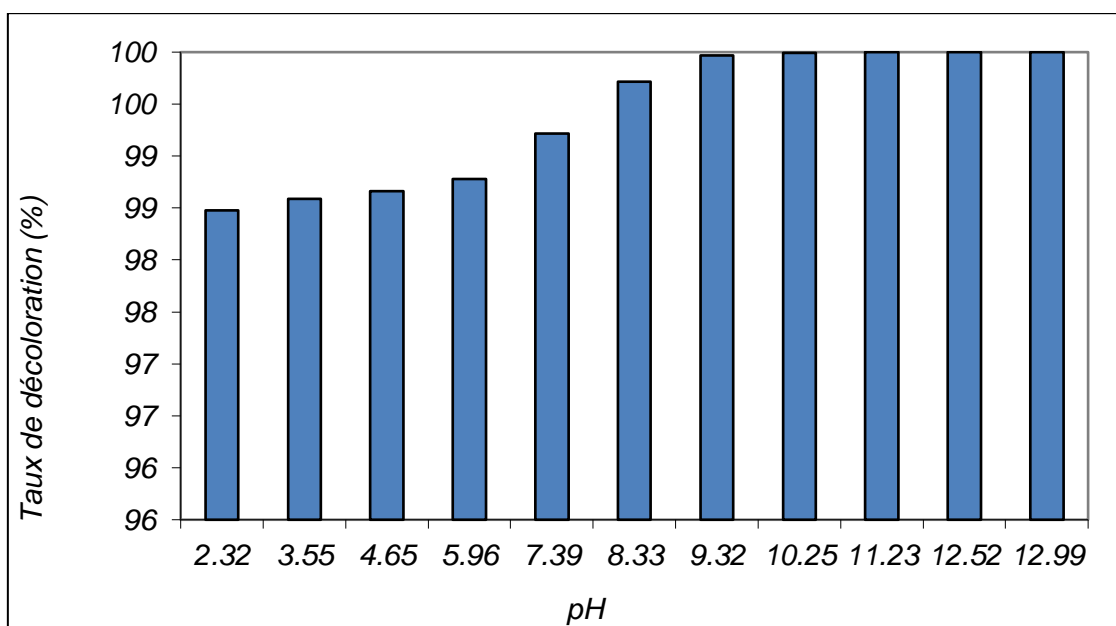


Figure III.3 : Effet de pH de la solution sur la fixation du BM

Pour expliquer l'influence du pH sur le mécanisme d'adsorption, il serait donc plus judicieux de déterminer le point de charge nulle PZC de l'adsorbant. L'adsorption des cations est favorisée à $\text{pH} > \text{PZC}$ est l'adsorption des anions est favorisée à $\text{pH} < \text{PZC}$. Pour l'adsorbant utilisé dans cette étude la valeur de PZC est de 5.60 coïncide avec la valeur initiale du pH neutre. Dans ces conditions, l'adsorption du colorant cationique BM sera maximale à des pH supérieur au PCZ [7]. Et ce raisonnement est confirmé par la figure III3.

Le bleu de méthylène est chargée positivement (cationique), à pH du soluté inférieur au PZC il y a répulsion (car la surface du matériau est chargé aussi positivement) donc une diminution de la capacité d'adsorption. Par contre à pH supérieur au PZC, il y a attraction (la surface du matériau est chargé négativement) et par conséquent une augmentation de la capacité d'adsorption [8].

III.4 Etude De L'influence De La Température Sur Le Processus D'adsorption

De nombreuses études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbé [9, 10, 11, 12].

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption. Des flacons contenant 25 ml de solution de concentration connue du BM (100mg/l) auxquelles nous avons ajouté la masse optimale du DT. L'ensemble est placé dans un bain marie à l'aide d'un thermostat réglé successivement à la température de 30 °C et 40 °C. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure III.4

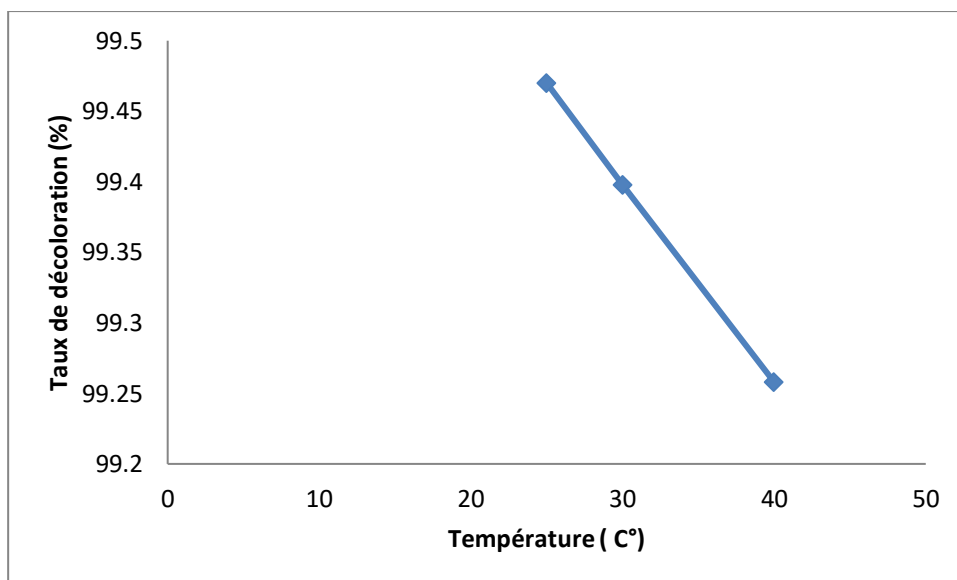


Figure III.4: Effet de la température sur l'adsorption du BM.

D'après la figure on assiste à une diminution de l'adsorption par l'augmentation de la température. Ce qui confirme l'hypothèse suivante, l'adsorption est exothermique qui produit un dégagement de chaleur, l'augmentation de la température conduit à un échauffement du solide cela influence directement sur l'adsorption qui se traduit à une réduction des quantités adsorbées. Pour confirmer cette hypothèse et connaître les informations sur la quantité d'énergie mise en jeu on calculera les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , et ΔS°) liés au processus d'adsorption en déterminant le coefficient de distribution K_L .

Le coefficient de distribution K_L caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorption, peut se traduire par l'expression (Eq III.1) [13] :

Chapitre III : Résultats et discussions

$$K_L = [(C_i - C_e) / C_e] V / m \quad (\text{cm}^3/\text{g}) \dots \dots \dots (\text{Eq III.1})$$

C_i : concentration initiale de soluté (mg/L).

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

m : masse de l'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (cm^3).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le coefficient de distribution [14],[15].

La relation thermodynamique de l'équation (Eq III.2) associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Vant'Hoff (Eq III.3) permettra de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation (Eq III.4)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \dots \dots \dots (\text{Eq III.2})$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad \dots \dots \dots (\text{Eq III.3})$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad \dots \dots \dots (\text{Eq III.4})$$

Où

ΔS^0 et ΔH^0 : entropie et enthalpie d'adsorption;

ΔG^0 : enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption;

R : constante des gaz parfaits;

T : température absolue de l'isotherme en Kelvin (K);

K_L : coefficient de distribution.

Le tracé des droites $\ln K_L = f(1000/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à partir de l'ordonnée et de la pente. Les résultats sont exprimés dans la figure III.5 et les paramètres thermodynamiques ainsi estimés sont regroupés dans le tableau III.1

Chapitre III : Résultats et discussions

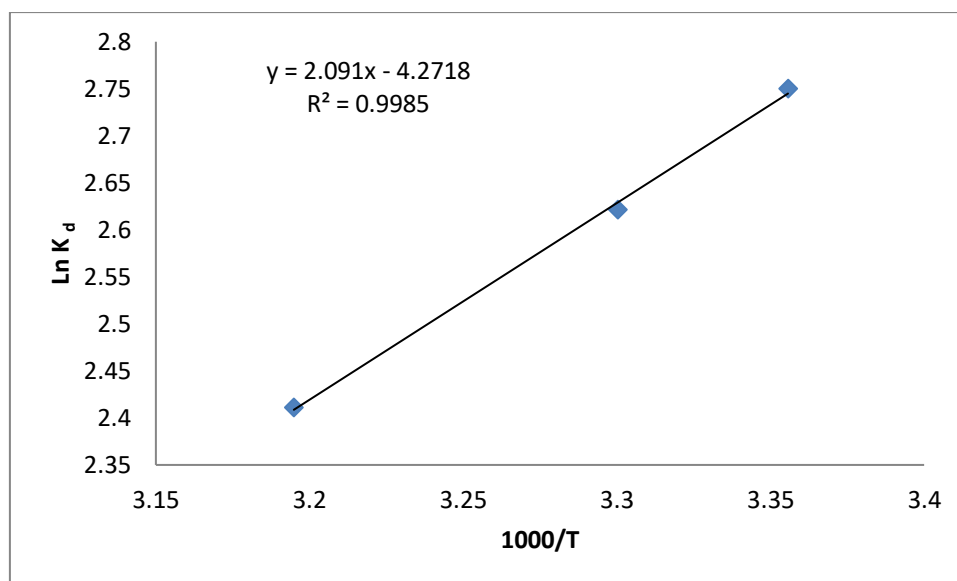


Figure III.5: Evolution de $\text{Ln } K_L$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption du BM.

Table III.1 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du BM.

$\Delta G(\text{KJ/mol})$			$\Delta H (\text{KJ/mol})$	$\Delta S (\text{KJ/mol K})$
T=298K	T=303 K	T=313K		
10.41	10.58	10.93	-0.017	-0.035

On peut déduire que : Le processus inverse d'adsorption sur notre matériau pourra être spontanée ($\Delta G > 0$) [16] [17]. La valeur négative de ΔH qui est le critère le plus important durant l'adsorption, montre que la réaction est exothermique [18] [19]. Ce qui explique la diminution du taux d'adsorption par l'augmentation de la température, et la valeur de la chaleur d'adsorption obtenue pour notre matériau confirme que l'interaction avec le colorant est de nature physique ($\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$) [20][21]. Avec une valeur d'entropie trop faible et avec $\Delta S_{\text{ads}} < 0$, nous informons que les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption [22].

On remarque aussi que ΔG° augmente avec l'augmentation de la température de la solution: on déduit qu'aux hautes températures le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour les basses températures (25°C), un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une grande capacité d'adsorption [23][24].

Chapitre III : Résultats et discussions

III.5 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$, avec Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption du colorant BM sur le matériau DT est représentée graphiquement sur la figure III.6

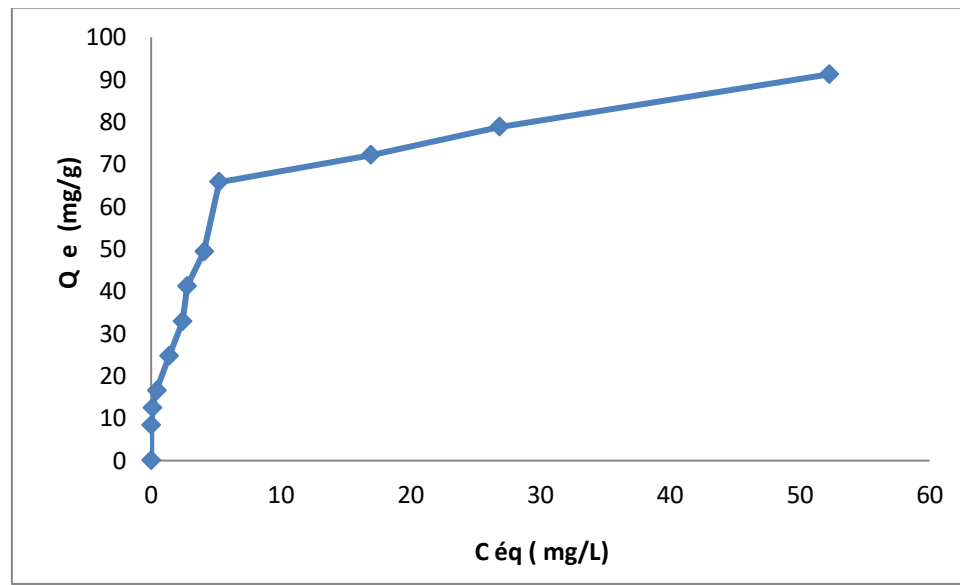


Figure III.6 : Isotherme d'adsorption du BM.

On constate que la quantité de colorant adsorbée augmente avec la concentration du colorant pour atteindre un niveau de saturation. Suite à la forme de la courbe ($Q_e = f(C_e)$) qui indique que l'isotherme dans notre cas est de type I, on peut déduire que le modèle linéaire de Freundlich ou celle de Langmuir nous permet de trouver les principaux paramètres caractérisant notre système.

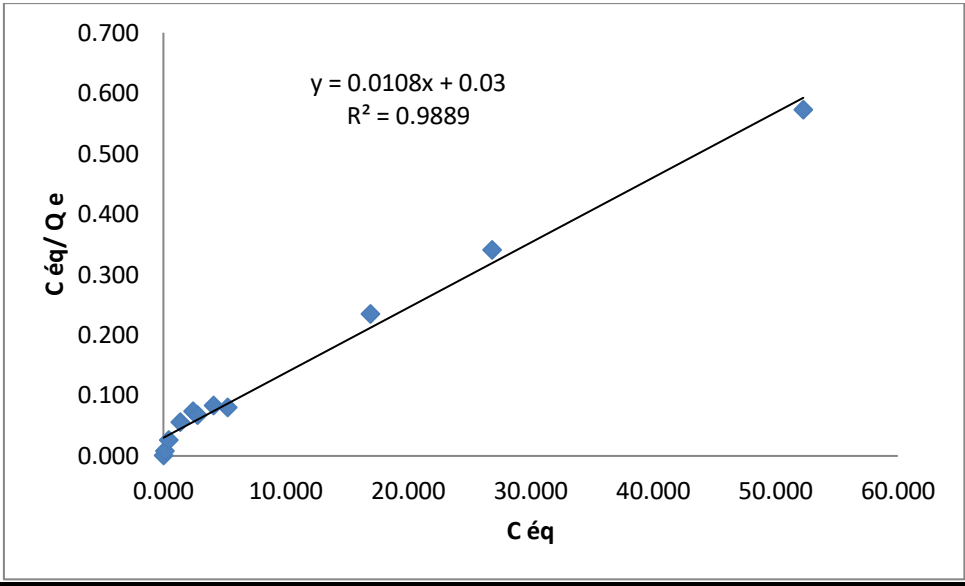


Figure III.7: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM.

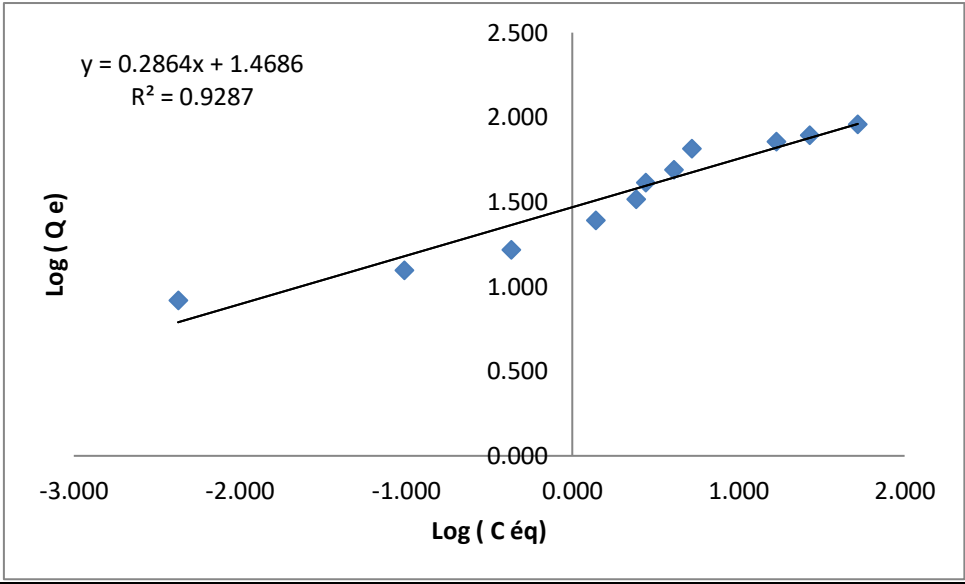


Figure III.8: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM.

La linéarité de la courbe dans la figure III.7 avec un coefficient de régression $R^2 > 0.98$ montre que le système étudié suit le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K .

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.2 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du BM

Equation de Freundlich	n	K	R ²
$Y=0.286x+1.1468$	3.49	4.34	0.92

Tableau III.3 : Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du BM.

Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R ²
$Y=0.01x+0.03$	100	0.33	0.98

Le tableau III.2 montrent également que la valeur de n de l'isotherme de Freundlich est supérieure à 1 pour l'adsorption du colorant ce qui indique que l'adsorption sur la surface du matériau est un processus physique [25].

Le tableau III.3 donne la valeur de la capacité maximale d'adsorption du BM obtenu par notre adsorbant utilisé dans cette étude. Une valeur de 100 mg de colorant par gramme de matériau ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption.

III.6 Cinétique d'adsorption

Les deux modèles cinétiques ont été utilisés afin d'étudier le processus d'adsorption de BM. Le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren après intégration donne par L'équation (Eq III.5) [26]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \cdot t \text{ (Eq III.5)}$$

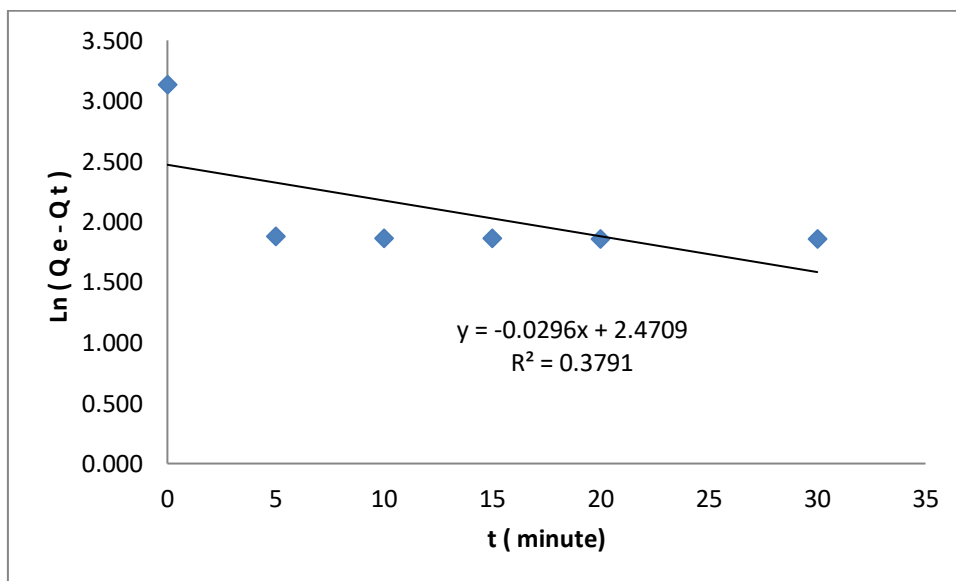
✓ Le pseudo-deuxième ordre après intégration par l'équation (Eq III.6) donnée [27]:

$$\frac{t}{Q_t} = 1/(k_2 \cdot Q_e^2 + \frac{1}{Q_e} t) \text{ (Eq III.6)}$$

Avec:

- Q_e : quantité du colorant adsorbé à le temps d'équilibre (mg/g);
- Q_t : quantité du colorant adsorbé en temps t (mg/g);
- k_1 : constante de la vitesse du pseudo premier ordre;
- k_2 : constante de la vitesse du pseudo deuxième ordre (g/ (mg.min));
- $h = k_2 Q_e^2$: la constante de vitesse initiale (mg/g.min).

Pour connaître l'ordre de la réaction d'adsorption du colorant sur notre matériau, nous avons suivi le mode opératoire suivant: dans une série de béchers, on introduit successivement 25 ml de la solution de colorant de concentration connue (100 mg/l) aux quelles on ajoute la dose optimale du matériau. Le mélange est agité pendant des intervalles de temps inférieur au temps d'équilibre. Le filtrat est centrifugé ensuite analysé par spectrophotométrie. Les résultats de cette étude sont représentés graphiquement sur les figures III.9 et III.10.



Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.9 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du BM pseudo 1^{er} ordre

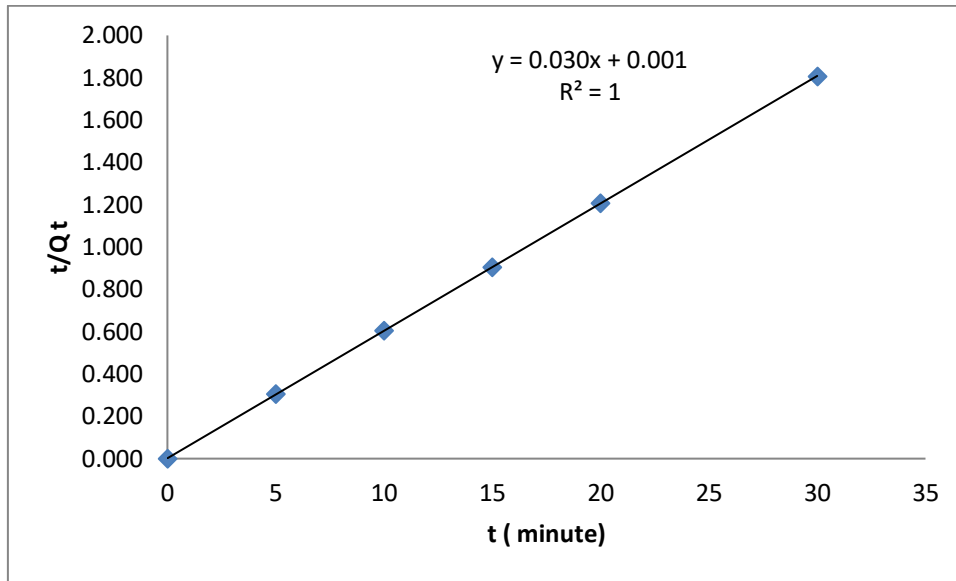


Figure III.10 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du BM pseudo 2^{ème} ordre

Tableau III.4: Résultats de la cinétique d'adsorption du BM.

Système		DT + BM
C ₀ (mg/L)		100
Q _{Th} (mg/g)		31.25
Pseudo premier ordre	Q _{Exp} (mg/g)	11.82
	K ₁	0.029
	R ²	0.37
Pseudo deuxième ordre	Q _{Exp} (mg/g)	33.33
	K ₂ (g/mg min)	3.70
	h	123.32
	R ²	1

Chapitre III : Résultats et discussions

D'après ces résultats nous remarquerons que l'adsorption du BM par le matériau DT suit parfaitement la cinétique du pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation $>0,99$ et une capacité d'adsorption expérimentale presque égale à la capacité calculée théoriquement. Nos résultats montrent que les concentrations du matériau DT et du colorant sont impliquées dans la phase de détermination de la vitesse d'adsorption.

Chapitre III : Résultats et discussions

Conclusion

L'adsorption est une technique intéressante et économique surtout lorsque l'adsorbant est peu coûteuse comme le cas de notre déchet agroalimentaire (coproduit de l'orange).

L'étude de l'adsorption du Bleu de méthylène (BM) sur le matériau adsorbant DT préparé à base de déchet agroalimentaire (coproduit de l'orange) traité thermiquement a montré que le taux de décoloration varie en fonction du temps de contact, la concentration de l'adsorbant, pH et la température. Le mécanisme d'adsorption suit la physisorption de Langmuir. La valeur de l'enthalpie libre ΔG montre que le processus inverse d'adsorption sur notre matériau pourra être spontané, ainsi que la valeur négative de ΔH montre que la réaction est exothermique, et confirme bien que l'interaction de ce matériau avec le colorant est de nature physique avec une valeur d'entropie trop faible.

La présente étude suggère que le matériau peut être utilisé comme adsorbant des colorant dans l'eau. Ces derniers peuvent être présents dans un vrai rejet des eaux usées textiles. D'autres méthodes d'activation sont à l'étude pour augmenter la capacité maximale d'adsorption du matériau DT.

Les Références Bibliographiques :

- [1] S.I. Zafar, M.Bisma, A. Saeed, M. Iqbal, Ftir spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, and SEM-EDX analysis for describing mechanism of biosorption of the cationic basic dye methylene blue by a new biosorbent (sawdust of silver fir; *Abiespindrow*), *Fresen. Environ. Bull.* 17 (2008) 2109–2121.].
- [2] Jain.A.K, Gupta.V.K, Bhatnagar.A, Suhas.A, (2003).comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes , *Sep. Sci. Technol.* p38-59.
- [3] Hui. D, Jianjiang. L, Guoxue. L, Genlin. Z, Xugen. W.(2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal.*172, p326– 334.
- [4] H. Sadki.H, Ziat .K, Saidi.M .(2014).Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueuxsurune argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution) *Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) ,p2060-2065
- [5] Mane. V, Mall. I, Shrivastava.V, (2007). Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes Pigments* ,73,p269.
- [6] Hui. D, Jianjiang. L, Guoxue. L, Genlin. Z, Xugen. W.(2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal.*172, p326– 334.
- [7] Hameed.B. H, Mahmoud.D. K, Ahmad A. L.(2008). Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. *Colloids and Surfaces A.* 316,p78–84.
- [8] F.A. Batzias, D.K. Sidoras*.Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 8–17
- [9] Hicham El Bakouri. Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc), 2006.
- [10] Savas, Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 207–214
- [11] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed*.Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346
- [12] Wen Li Du, ZiRong Xu*, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, ZhiGuo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 152–156.
- [13] Y. Önal, C. Akmil-Başar, C. Sarici-Özdemir , « Investigation Kinetics Mechanisms Of Adsorption Malachite Green Onto Activated Carbon », *Journal Of Hazardous Materials*, 2006.
- [14] M.Haroun, « Phases Stationnaires Chirales A Base De Teicoplanine Et D'aminoglycosides Pour La Séparation D'énantiomères D'acides Aminés », Thèse De Docterat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2007.

- [15] D. G. Krishna , G. Bhattacharyya, « Adsorption Of Methylene Blue On Kaolinite», *Appl. Clay. Sci.* 20, 2002, 295-303
- [16] Ivanets.A.I, Kitkova.N.V, Shashkova.L.I,Oleksienko .O.V ,I .Hashkova .Levchuk .I,Sillanp. M.(2014). Removal of Zn²⁺ , Fe²⁺ , Cu²⁺ , Pb²⁺ , Cd²⁺ , Ni²⁺ and Co²⁺ ions from aqueous solutions using modified phosphate dolomite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*.2 , p981-987.
- [17] Echeverría.C.J,Morera.M.T,Mazkiarán.C,Garrido.J.J,(1998), Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fraction al factorial experiments. *Environ. Pollut. Environ Pollut.* 101 (2), p275-84.
- [18] Lin.T.F, WU.J.K .(2001).Adsorption of Arsenite and Arsenate within activated alumina.
- [19] Sawalha.F.M, Peralta-Videa.J.R, Romero-Gonzalez.J, Duarte Gardea.M,Gardea-torresdey.J.L . (2007).Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*.39, p488–492.
- [20] Weber.T.W, Chakravorti.R.K.(1974) .Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, *J. Am. Inst. Chem. Eng.* 20 ,p228–238.
- [21] Dubinin.M.M, Radushkevich.L.V.(1947).The equation of the characteristic curve of activated charcoal.*Dokl .Akad.NaukSsr.* 55:p 327-329.
- [22] Jiang.J.K, Cooper.J, Ouki.S.(2002).Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I. preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere*.47 ,p711–716
- [23] Namasiavayam. C, Senthilkumar. S. (1998). *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 ,2315.
- [24] Aarfane.A, Salhi.A , El Krati .M, Tahiri .S, Monkade.M , Lhadi.Ek, Bensitel .M .(2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium).*J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6), p1927-1939
- [25] Fayoud. N, Alami Younssi. S, Tahiri. S et Albizane. A ; (2015) l'Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (11). 3295-3306
- [26] Lagergren.S.(1898).Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens », Handlingar* band. 24, p1-39.
- [27] McKay.G, Ho.Y.S.(1999). Pseudo-second order model for sorption processes». *Process Biochem.* 34,p451–65.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Toutes activités industrielles utilisent des matières premières, produisent des déchets que l'on retrouve ensuite dans le milieu naturel. La nature du déchet est dessinée en fonction des matières premières utilisées, de la conception et de la technologie des méthodes appliquées lors de la fabrication des produits finaux, ou des processus de transformation et de fabrication utilisés. Il peut être éliminé, recyclé ou réutilisé et valorisé. Ce dernier point a trouvé une place impotente dans la gestion des déchets moderne qui rentre dans la recherche des matériaux à faible coût qui est sans doute l'une des préoccupations majeures des scientifiques et des industriels dans les traitement des eaux en général et l'adsorption en particulier. Les études réalisées au cours de ce travail sont dans ce contexte la, car l'objectif était de tester un matériau d'origine de déchets industriel agroalimentaire dans les traitements des eaux polluées par des colorants de l'industrie textile tel que BM par adsorption.

Afin de trouver de meilleurs résultats pour une adsorption totale, nous avons étudié tous les paramètres qui influent sur le taux d'adsorption du Bleu de méthylène (BM) sur le matériau (DT) obtenu à partir du déchet utilisé. Les résultats de ces paramètres obtenus durant la partie expérimentale sont comme suit : Un temps de contact de 5 min et une dose optimale de 3.2 g/l. Le rendement maximal à dépasser les 99%.

L'étude de l'isotherme a montré que le modèle de Langmuir simule mieux l'isotherme à une valeur de la constante K_L de 0.33 Correspondant à une capacité maximale d'adsorption $b = 100 \text{ mg g}^{-1}$. En ce qui concerne le modèle cinétique appliqué, il s'agit du modèle de pseudo ordre 2 car la valeur du coefficient de corrélation est égale à l'unité, ajouté à cela une capacité d'adsorption expérimentale presque égale à la capacité calculée théoriquement.

La valeur de l'enthalpie libre ΔG montre que le processus inverse d'adsorption sur notre matériau pourrait être spontané et les valeurs de ΔH confirment que les interactions avec les colorants sont de nature physique.

A la fin de cette étude, nous pouvons juger que le matériau (DT) est un bon adsorbant vu son faible coût, possédant une bonne capacité pour éliminer le bleu de méthylène (BM). Une activation chimique peut être notée comme perspective à l'avenir afin d'augmenter le pouvoir d'adsorption vis à vis de cette molécule.

