REPUBLIQUE ALGERRINNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des sciences appliquées

Département de génie des procédés

Mémoire MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des procédés Spécialité : Génie chimique

Présenté par : SID Nabila

Thème:

Valorisation des déchets agroalimentaires (cas des coquilles de noix et grains d'olives)

Soutenu publiquement: 06 Juillet 2019

Devant le jury:

M^r **Segni LADJEL** Professeur (UKM Ouargla) Président

Mell **Souad ZIGHMI**, MCB (UKM Ouargla) Examinateur

Mr GOUDJIL Bilal MCB (UKM Ouargla) Encadreur

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans les quelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je tiens à remercier très sincèrement Mr GOUDJIL Bilal, mon encadreur et directeur de mémoire. Pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt et pour la réalisation de ce travail, je le remercie vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'il a fourni pendant toute la durée de ce mémoire.

Je remercie également les membres de jury; président et examinatrice qui ont accepté bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

A tous les techniciens, mes amis et les administrateurs du département de Génie de procédes

Sans oublier l'équipe de laboratoires de recherche De génie de l'eau et l'environnement en milieu saharien et De génie de procédés de l'université

le n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, j'adressons mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis

Zaki, Roumaissa, Rayane, Salah, Oussama

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma mère, source d'affectation de courage et d'inspiration qui a Autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.

A mon père source de respect, en témoignage de ma profonde reconnaissance pour tout l'effort et le soutien incessant qui m'a toujours apporté.

A ma sœur Rayane et mon frère Salah; mes grandes mères

A la mémoire de mes grands-pères à l'autre monde

A tous mes oncles ainsi qu'à leurs familles.

A toute la famille de Sid et Ouargli et saggai

A tous mes ami(e)s du département, et à mes collègues

Un spécial dédicace à mes amies proches

Zahra, Elkhansa, Oum-kethome-Ferdouse

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

Génie chimique 2018/2019

Sid Nabila

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes classé par intensi	té
croissante	.6
Tableau I. 2: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise	.6
Tableau I. 3: Classification chimique des colorants	.8
Tableau II. 1: Caractéristiques qui différencient les deux types d'adsorption	16
Tableau II. 2: Le Principe de les modèles isotherme	20
Tableau II. 3: Principaux adsorbants :	23
Tableau II. 4: Classification de porosité	26
Tableau III. 1: Quelques caractéristiques du bleu de méthylène	31
Tableau III. 2: Les paramètre de modèle de Langmuir	12
Tableau III. 1 : Les paramètre de modèle de Langmuir	13
Tableau III. 4 : propriété de L'acide nitrique	18
Tableau III. 5: Résultats des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich	51
Tableau III. 6: Résultats des paramètres des modèles de Pseudo 1 ^{er} ordre et Pseudo 2 ^{eme} ord	re
	54
Tableau III. 7: Résultats de surfase spécifique de charbon actif	55

Liste des figures

Figure II. 1 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption (cas de l'eau)	17
Figure II. 2 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant	17
Figure II. 3 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption (Giles et al.19	60) 20
Figure III. 1 : Organigramme de la partie pratique	30
Figure III. 2 : Spectrophotomètre UV-Visible	32
Figure III. 3 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène testé	32
Figure III. 3: Les coquilles de noix	33
Figure III. 5 : Les grains d'olive	33
Figure III. 6 : Granule de grain d'olive	33
Figure III. 7 : Granule de coquille de noix	33
Figure III. 8 : organigramme de préparation de biosorbant	34
Figure III. 9 : Les solutions aqueuse contenant des déchets agité dans un incubateu	ır agitateur.
	35
Figure III. 10: Test d'effet de concentration de solution de BM sur la biosorption.	36
Figure III. 11 : Solution de BM d'olive	37
Figure III. 12 : Multi paramètre caractéristique	
Figure III. 13 : Effet de concentration initial sur l'adsorption de BM	38
Figure III. 14 : effet de la quantité de déchets utilisé sur l'adsorption de BM par le	
de noix	39
Figure III. 15 : effet de la quantité de déchets utilisé sur l'adsorption de BM par	· les Grains
d'olive	39
Figure III. 16 : Effet de pH sur l'adsorption de BM par les coquilles de noix et Gra	
Figure III. 17 : Effet de Température sur l'adsorption de BM	
Figure III. 18 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par coquille d	le noix par
l'équation de Langmuir	42
Figure III. 19: Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par coquille d	e noix par
l'équation de Freundlich	43
Figure III. 20 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par grain d'olive pa	
de Langmuir	44

Figure III. 21: Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par Grain d'olive par l'équation
de Freundlich45
Figure III. 22 : Préparation des échantillons avant la transformation en charbon actif47
Figure III. 23 -: Charbon actif préparé
Figure III. 24 : Les étapes de fabrication du charbon actif
Figure III. 25 : Effet de qunatité de la masse d'adsorbant sur l'adsoorption de BM52
Figure III. 26 : Effet de la concentration initiale de solution sur l'adsoorption de BM par les
coquilles de noix et les grains d'olive53
Figure III. 27 : Effet de PH de solution sur l'adsoorption de BM par les coquilles de noix et les
grains d'olive
Figure III. 28 : Effet de la température sur l'adsoorption de BM par les coquilles de noix et les
grains d'olive
Figure III. 29 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir
Figure III. 30 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich
Figure III. 31 : Représentation de modèle cinétique du pseudo premier ordre62
Figure III. 32 : représentation de modèle cinétique du pseudo second ordre63

Liste des abréviations

BM : bleu de méthylène

CA: charbon actif

 $CAC: charbon\ actif\ de\ coquille\ de\ noix$

CAO: charbon actif de grain d'olive

CN : coquille de noix

t :temps

T : température

Sommaire

Liste des tableaux	III
Liste des figures	IV
Liste des abréviations	VI
Sommaire	VII
Introduction Générale	2
Chapitre I: Les colorants	
I.1.Introduction:	5
I .2. Définition :	5
I.3. Classification des colorants	7
I.3.1. Classification des colorants selon leurs natures :	7
I.3.2. Classification chimique :	7
I.3.3. Classification tinctoriale :	11
I .4. Utilisation des colorants:	12
I.5. Procédés de traitement des colorants :	13
Chapitre II: L'adsorption	
II.1. Définition de l'adsorption :	15
II.2. Les type d'adsorption :	15
II.2.1 L'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals :	15
II.2.2 Adsorption chimique :	16

II.3. Différentes étapes d'adsorption :	16
II.4. Mécanismes d'adsorption :	17
II.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :	18
II.6. Isothermes d'adsorption :	18
II.7. Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide :	18
II.7.1. Isotherme d'équilibre d'adsorption :	18
II.8. Modélisation de l'équation d'adsorption :	20
II.9. Cinétique d'adsorption :	21
II.9.1. Modèle cinétique de premier ordre (Lagergren):	21
II.9.2. Modèle de pseudo-second ordre	21
II.9.3. Diffusion intraparticulaire:	22
II.10. Les applications de l'adsorption :	22
II.11. Bio-Adsorbants:	23
II.12. Origine des biosorbants :	23
II.13. Biosorbants modifiés par procédés physico-chimiques :	24
II.14. Procède de fabrication du charbon actif:	24
II.14.1. Carbonisation (ou pyrolyse)	24
II.14.2. L'activation:	24
II.14.2.1. Activation physique :	25
II.14.2.2. Activation chimique :	25
II.15. Propriétés de charbon actif	26
II.15.1. Propriétés physiques	26
II.16. Propriétés chimiques :	27
Chapitre III: Partie pratique	
III-1.L'adsorbat (biosorbat) utilisé :	31
III-2.Préparation:	31
III-3.Spectre d'absorption de BM en UV-visible	31

III-4.Courbe d'étalonnage de BM :	32
III-5 -Biosorption:	33
III-5-1- Sorbant :	33
III-5-2- Préparation des déchets Grain d'olive et coquille de noix	34
III-6). Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylene sur	.35
III-6-1-les coquille de noix et les grain d'olive à l'état naturelle :	35
III-7- Modélisation des équilibres des isotherme d'adsorption :	41
III-7-1- Les coquille de noix :	42
III-7-2- Les Grain d'olive :	43
III-8. Cinétique d'adsorption de BM :	45
III-9. Adsorption :	47
III-9-1- Préparation de charbon actif	47
III-9-2- Agent activant	48
III-9-2- Mode de préparation :	48
III-10. Résultat d'analyse :	51
III-11 -Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich,	58
III-12. Cinétique d'adsorption de BM	61
III-13. calcule de la surface spécifique	61
Conclusion:	74
Perspectives:	75
Références bibliographiques	76



Introduction Générale

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader. [1]

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents charges en colorants. Ces procèdes incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procèdes sont couteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérives.

Parmi les procèdes de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilise en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques.

Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins couteux s'avère donc intéressante. [1]

Dans cette optique, l'utilisation d'un déchet d'origine naturel en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son abondance en quantité importante souvent non valorisée.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéresses à l'étude de l'adsorption d'un colorant azoïque en phase aqueuse par un déchet naturel.

Cette étude se décompose en deux parties organisées comme suit :

- ✓ La première partie de ce travail concerne une recherche bibliographique sur la problématique étudiée où dans le premier chapitre, nous commençons par introduire les colorants et leur effet néfaste sur l'être humaine et l'environnement. Dans le deuxième, nous avons présenté l'adsorption et les facteurs influents sur la cinétique d'adsorption.
- ✓ La deuxième partie représente la partie expérimentale où nous présenterons le matériel utilisé, les méthodes et le mode de préparation des solutions ainsi que la technique de caractérisation de sorbants.

Enfin les résultats obtenus sont interprétés à la lumière de la littérature et clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I

Les colorants

Chapitre I: Les colorants

I.1.Introduction:

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine

(aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en

1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité

l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au

point par la « society of dyers and colorists » (UK) et par «American Association of textile

chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de

chaque colorant telles : leur formule chimique leur couleur .et leur nuance, leur résistance

codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une

description des principaux domaines d'utilisation [2]

I.2. Définition:

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer

durablement le support sur lequel il est appliqué dans certaines conditions[3].

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière

durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des

groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

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[4]

Page | 5

Tableau I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes classé par intensité croissante[5]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH2)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Methyl amino (-NHCH3)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH3)2)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO2ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupementsdonneursd'électrons

Tableau I. 2: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise[6]

λ longueur d'onde absorbée (nm)	Couleur observée (transmise)
400 (violet)	Jaune-verdâtre
425 (bleu nuit)	Jaune
450 (bleu)	Orange
490 (bleu-vert)	Rouge
510 (vert)	Pourpre
530 (jaune-vert)	Violet
550 (jaune)	bleu nuit
590 (orange)	bleu
640 (rouge)	bleu-vert
730 (pourpre)	vert

I.3. Classification des colorants

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Ces derniers sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir...etc) [7].

On distingue deux catégories de classification (chimique et tinctoriale)

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires position chimique de

la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou Synthétique[8]

I.3.1. Classification des colorants selon leurs natures :

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique

• <u>Colorants naturels</u>:

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procédés simples comme le chauffage ou le broyage[9]

• <u>Les colorants synthétiques</u> :

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels[10]

I.3.2. Classification chimique:

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule (Tableau I.3)

Tableau I. 3: Classification chimique des colorants[11]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Utilisations
Azoïques	- Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les monoazoïque, diazoïque, triazoïques,ect, - Toxiques, cancérogènes et récalcitrant au traitement biologique Constituent 50% de la production mondiale des colorants Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersésect.	
Anthraquinoniques	 Les plus importants après les colorants azoïques. Forme générale dérive de l'anthracène. Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino. Couvre toute la gamme de muance jauneorange-rouge. Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise. 	Teinture de textile
	Structure	

Indigoïdes	 Forme générale dérivée de l'indigo. Résistance remarquable aux traitements de lavage. Faible solidité à la lumière 	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve
	Structure	
Thiazines	- Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.	Textilemédecinepharmaciepeinture
	Structure	
Xanthènes	 Intense fluorescence. Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. 	Teinture de textileFongicide
	Structure	

		1			
Phtalocyanines	 Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles 	- Colorants - pigments			
	Structure) }			
Nitrés et nitrosés	 - Présence d'un groupe nitro (NO2) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). - Structure simple, très limite en nombre et relativement pas cher. 	Coloration de papier			
	Structure OH NO ₂				
Polyméthinique	 Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaine polyméthiniques. Faible résistance a la lumière bonne sensibilisatrice photographique (particulièrement les cyanines 	ColorantstextileIndicateur depH			
	structure				

I.3.3. 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[12]

• Les colorants acides ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide[13]

• Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres[14]

• Colorants directs:

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO3Na); ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc[15]

• Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersés dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer[16]

• Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble

initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim[17]

• <u>Les colorants développés ou azoïques insolubles</u> :

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre.

Au cours d'une première étape, le support textile est impregne d'une solution de naphtol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et

les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque[18]

• <u>les colorants à mordant :</u>

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordançage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile[19]

• Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [20]

I.4. Utilisation des colorants:

- Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés :
- Teinture et impression sur les fibres et tissus de tous genres.
- Teinture de caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation de la couleur à la chaux et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression de papiers peints.

- Colorants pour les vernis à l'alcool, les résines et les vernis nitro-cellulosiques.

- Préparation des rubanes de machine à écrire.
- Préparation des craies de couleur et crayons de couleur.
- Préparation des denrées alimentaires.
- Préparation des papiers carbones.
- Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques.
- Teinture du papier, du cuir, des fourrures et du parchemin[10]

I.5. Procédés de traitement des colorants :

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques.

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des colorants présents dans les effluents industriels. Ces procédés peuvent être regroupés arbitrairement en sept catégories distinctes :

- 1. Extraction liquide-liquide.
- 2. Techniques de séparation membranaire.
- 3. Procédés d'oxydation avancés.
- 4. Précipitation chimique.
- 5. Coagulation-floculation.
- 6. Oxydation biologique.
- **7.** Sorption et bio sorption [21]

Chapitre II

L'adsorption

Chapitre II: L'adsorption

II.1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se

fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Le

phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption

est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un

gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant

» le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [22] L'adsorption est un processus exothermique

qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du

solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent

importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux

facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est

caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques

calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures[10].

II.2. Les type d'adsorption :

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent

les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la

Physisorption et la chimisorption :

II.2.1 L'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals:

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[6]. Ce type d'adsorption est fondé sur l'attraction mutuelle des molécules de l'adsorbat

et de l'adsorbant sous l'action des forces de Van der Waals, lesquelles sont dues au mouvement

des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires

instantanés[5].

La physisorption est rapide, et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées[8]

L'adsorption physique est un phénomène spontané toujours exothermique; le déplacement de

l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 30 à 40 kJ/mol[23].

II.2.2 Adsorption chimique:

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons ioniques entre les cations (ou anions) de l'adsorbat et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants[5]. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire.

Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation[6]. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 40 et 400 kJ/mol[21]. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées[24] (Tableau II.1)

Tableau II. 1: Caractéristiques qui différencient les deux types d'adsorption[25]

Adsorption chimique	Adsorption physique		
Formation de monocouche seulement	Formation de monocouche ou de		
	multicouches		
Formation de liaisons entre l'adsorbat et la	Pas d'échange d'électrons		
surface de l'adsorbant par transfert			
d'électrons			
Chaleur d'adsorption élevée	Chaleur d'adsorption basse		
Peut être lente et irréversible	Rapide, réversible		
Très spécifique.	Non spécifique		

II.3. Différentes étapes d'adsorption :

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide, le phénomène peut être décomposé en quatre étapes (figure II.1)

- *Etape 1*: Transfert de la particule.
- *Etape 2*: Déplacement de l'adsorbat liée jusqu'à être en contact du solide.
- *Etape3*: Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration.
- Etape 4: Adsorption dans un micropore.[26] (FigureII.1)

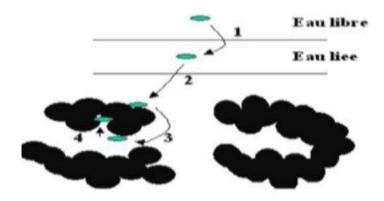


Figure II. 1: Etapes décrivant le phénomène d'adsorption (cas de l'eau)[26]

II.4. Mécanismes d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide (figure II-2), le transfert des molécules se fait de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant [27] :

- Première étape : transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Deuxième étape : transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.
- Troisième étape : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
- Quatrième étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile

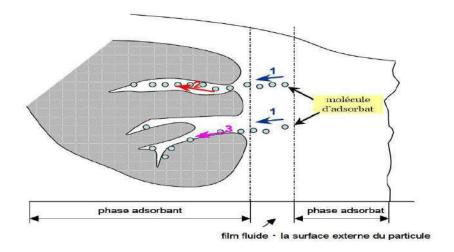


Figure II. 2: Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [28]

II.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

1. Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.

- 2. Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire[26]
- 3. Les conditions opératoires

La concentration en adsorbat ;La quantité d'adsorbant ;Le temps de contact adsorbatadsorbant ;Le pH du milieu ;La vitesse d'agitation ;La température[7]

II.6. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration en

solution de l'adsorbat à l'équilibre[10].

L'isotherme d'adsorption représente à température constante la courbe qe= f (Ce) liant entre la quantité de produit adsorbée par masse d'adsorbant (qe en mg/g) à la concentration restante en phase fluide après l'équilibre d'adsorption (Ce en g/L)[29]. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbat en solution aqueuse et en faisant varier d'une expérience a l'autre la concentration initiale en adsorbat, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples (Ce, Qe). Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller (1938) (d'ou le nom de classification BET[30]

II.7. Classification des isothermes d'adsorption dans la phase liquide :

II.7.1. Isotherme d'équilibre d'adsorption :

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe émet des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interaction entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter[31] Cette classification, proposée par Giles et al en 1974, concerne les solutés à solubilité limitée Elle est basée sur la forme de la partie initiale de la courbe selon laquelle les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales S, L, H, C[31]

S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante)[32]

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses :

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

Classe 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[1]

Classe S: Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. [27]

Classe H: la quantité adsorbée apparait 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 forte[27]

Classe C: Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier[1] (Figure II.3)

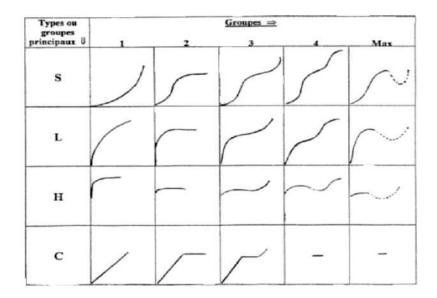


Figure II. 3: Représentation des différentes isothermes d'adsorption (Giles et al, 1960)[33]

II.8. Modélisation de l'équation d'adsorption :

Il n'est pas de notre propos de discuter toutes les théories de l'adsorption mais nous allons en considérer brièvement quelques-unes[34] (Tableau II.2)

Tableau II. 2: Le Principe de les modèles isotherme[34]

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Langmuir 1	$\frac{qe}{qm} = \theta = \frac{K_1 Ce}{1 + K_1 Ce}$	$\frac{1}{qe} = \frac{1}{Ce} * \frac{1}{qm k_1} + \frac{1}{qm}$	$\frac{1}{qe}$ VS $\frac{1}{ce}$
Langmuir 2	$\frac{qe}{qm} = \theta = \frac{K_1 Ce}{1 + K_1 Ce}$	$\frac{Ce}{qe} = C_e * \frac{1}{qm} + \frac{1}{qm k_1}$	$\frac{Ce}{qe}$ vs C_e
Langmuir 3	$\frac{qe}{qm} = \theta = \frac{K_1 Ce}{1 + K_1 Ce}$	$q_e = -\frac{1}{K_1} * \frac{qe}{Ce} + q_m$	q_e vs $\frac{qe}{Ce}$
Langmuir 4	$\frac{qe}{qm} = \theta = \frac{K_1 Ce}{1 + K_1 Ce}$	$\begin{vmatrix} \frac{qe}{c_e} = -K_1 * q_e + K_1 \\ *q_m \end{vmatrix}$	$\frac{qe}{C_e}$ vs q_e
Langmuir 5	$\frac{qe}{qm} = \theta = \frac{K_1 Ce}{1 + K_1 Ce}$	$\frac{1}{ce} = K_1 * q_m * \frac{1}{qe} - K_1$	$\frac{1}{Ce}$ VS $\frac{1}{qe}$
Freundlich	$qe = kf *C_e^n$	$ln qe = lnkf + n ln C_e$	ln qe vs ln Ce

Elovich	$\frac{qe}{qm} = \theta = K_E * C_e \exp(-\frac{qe}{qm})$	$\ln \frac{qe}{Ce} = \ln(K_E \ q_m) - \frac{qe}{qm}$	$\ln \frac{qe}{Ce}$ vs q_e
Temkin	$\frac{qe}{qm} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln \left(K_T * C_e \right)$	$qe = BT \ln KT + BT \ln Ce$	qe vs ln Ce
		Avec $B_T = \frac{qm*RT}{\Delta Q}$	

II.9. Cinétique d'adsorption :

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus d'adsorption. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques. Ce mécanisme dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant mais dépend aussi du transfert de matière[7]

II.9.1. Modèle cinétique de premier ordre (Lagergren) : [4, 7, 35, 36]:

Lagergren (1898) a proposé le modèle cinétique de premier ordre : $\frac{dq_t}{dt} = K_1 \text{ (qe -qt)}$

L'intégration de cette équation entre 0 et t, nous donne l'équation Ln (qe-qt) = Ln qe -K1t

Où qe et qt sont respectivement les quantités de soluté adsorbées (mg.g-1) à l'équilibre et à l'instant t; K1 est la constante de vitesse de premier ordre (min-1) dont la valeur est estimée en traçant Ln (qe-qt) en fonction de t.

La valeur de qt est obtenue par la relation : $q_e = \frac{Ce - Ct}{m} *v$

Avec:

Ct : Concentration résiduelle de la solution (mg.L-1) à l'instant t.

C0: Concentration initiale de la solution (mg.L-1).

V : Volume de la solution (L).

m : Quantité d'adsorbant en solution (g)

II.9.2. Modèle de pseudo-second ordre [37]

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle de second ordre suit l'équation

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \text{ (qe-qt)}^2$$

Qui a pour solution:

$$\frac{1}{qe-qt} = \frac{1}{qe} + K_2 *t$$

Et s'écrit sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{qe^2 K_2} + \left(\frac{1}{q}\right) *t$$

K2 : constante de vitesse du second ordre (mg.g-1.min-1).

Notons que k2 et qe sont déterminés en traçant $(\frac{1}{qe-qt})$ en fonction de t

II.9.3. Diffusion intraparticulaire[38]:

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Ce modèle a un intérêt majeur car la diffusion interne détermine le taux d'adsorption dans la plupart des systèmes liquides. Il est déterminé par l'équation suivante

$$q=K_{int} t^{1/2} + C$$

Avec

Kint : constante de la vitesse de diffusion (mg/g h-1/2)

C: ordonnée à l'origine

II.10. Les applications de l'adsorption :

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

Séparations gazeuses : Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autre gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et les fractionnements des hydrocarbures volatils.

Séparations 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.

Traitements des eaux issus des différentes industries (agroalimentaires, textiles,... etc.)
 [37]

Tableau II. 3: Principaux adsorbants :[34, 39, 40]

Adsorbant Surface	Adsorbant Surface	Taille des pores	Porosité interne
spécifique	spécifique m²/g	(nm)	
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
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5

II.11. Bio-Adsorbants:

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques et végétaux ayant un grand potentiel de fixation des polluants par différents mécanismes ; Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale Cx(H₂O)y. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc [16]

II.12. Origine des biosorbants :

Les biomasses utilisées dans la biosorption sont soit issues des effluents industriels, soit des organismes ubiquitaires, soit des organismes spécialement cultivés pour la biosoption Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures,

[41]des plantes et des adsorbants bon marché : tourbe, sciure de bois, noix de coco, épisde palmier, noyaux d'olives, etc[30]

II.13. Biosorbants modifiés par procédés physico-chimiques :

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physicochimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, est séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre.[30]

II.14. Procède de fabrication du charbon actif:

II.14.1. Carbonisation (ou pyrolyse)

La carbonisation ou pyrolyse transforme le polymère de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température (400°C à 1000°C) et sous vide ou atmosphère inerte. Au cours de cette étape plusieurs réactions sont observées au niveau du précurseur. Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur pour conduire à des matériaux plus riches en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. La microstructure de base se développe vers 500°C, mais les pores ainsi formés contiennent divers produits de décomposition. Elle est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une grande capacité d'adsorption, car elle donne des produits ayant une structure poreuse rudimentaire ne leur permettant pas d'être utilisés comme adsorbants sans une activation supplémentaire[42]

II.14.2. L'activation:

La seconde étape est l'activation du produit. Ce traitement sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant le volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors

de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores. La structure et la distribution des pores sont déterminées par le précurseur lui-même et l'étape de carbonisation

L'activation sert également à accroître le nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption les atomes de carbone qui sont à la périphérie des cycles aromatiques ont tendance à former des fonctions oxydées en surface Pour simplifier les mécanismes, on peut résumer l'activation en deux étapes. Dans la première, la structure du squelette carboné est désorganisée, ce qui entraîne l'ouverture des pores et permet d'optimiser les capacités d'adsorption. Dans la seconde, l'activation est un peu plus poussée et permet l'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produisant des sites actifs et des pores plus importants. On en distingue l'activation physique et chimique.

II.14.2.1. Activation physique:

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydants, sont en général, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croit plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité[43]

II.14.2.2. Activation chimique :

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur[44]

Chapitre II L'adsorption

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges[43]

II.15. Propriétés de charbon actif [44]

II.15.1. Propriétés physiques

a) Structure du charbon actif :

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å . La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux

b) <u>La surface spécifique (aire massique)</u>:

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre 2700 m2/g

c) La porosité:

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le (tableau II.4)

Tableau II. 4: Classification de porosité[44]

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique	Volume massique
		(m2/g)	(ml/g)
Micropores	< 2	600 – 1500	0.2 - 0.6
Mésopauses	2-50	20 – 70	0.02 - 0.1
Macrospores	> 50	0.5 - 2	0.2 - 0.8

Chapitre II L'adsorption

II.16. Propriétés chimiques :

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques[44]

Chapitre III

Expérimentation, discussion

Résultats

et

Matières et méthodes :

Ce présent travail a pour objectif de valoriser de l'utilisation de déchets agro-alimentaire en tant qu'adsorbant naturel. Les thématiques de ce travail ont été réalisés au niveau des laboratoires de recherche De génie de l'eau et l'environnement en milieu saharien et De génie de procédés de l'université de KASDI MERBAH -OUARGLA. Le but de cette partie est :

- Etudier l'influence d'utiliser un déchet organique à l'état naturelle (bio sorption) et transformer en charbon actif (adsorption) avec activation et sans activation chimique.
- Etudier la cinétique de biosorption et d'adsorption du Bleu de Méthylène à partir d'une solution aqueuse par des déchets organiques « coquille de noix et noyaux d'olive » en étudiant l'effet de quelques paramètres influençant sur la cinétique d'adsorption : la masse d'adsorbant, la concentration initiale de colorant, le pH et la température.
- Etablir les isothermes de Langmuir et de Freundlich
- Appliquer deux modèles, Lagergren pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre de Blanchard pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques de l'adsorption à différentes concentrations pour préciser la validité de ceux deux modèles.

Donc, cette partie sera exposée toutes les méthodologies analytiques avec le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies concernent les matériaux étudiés : coquille de noix et noyaux d'olive, le colorant : Bleu de Méthylène testés respectivement comme biosorbant, biosorbat (biosorption) et adsorbant, adsorbat (adsorption).

Les différentes étapes de ce chapitre sont récapitulées dans l'organigramme suivant :(Figure III.1)

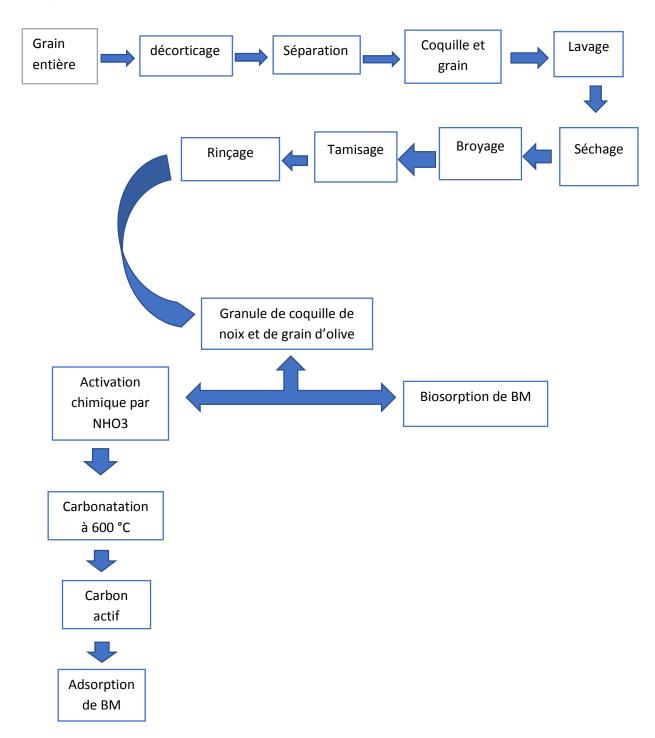


Figure III. 1 : Organigramme de la partie pratique

III-1) L'adsorbat (biosorbat) utilisé :

Le bleu de méthylène est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-phenazathionium, soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Le bleu de méthylène est un dérivé azoté,[21] c'est le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Il peut provoquer des brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires, entrainer des cas d'anémie après une adsorption prolongée. Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau III.1

Structure

H₃C

CH₃

Tableau III. 1: Quelques caractéristiques du bleu de méthylène

III-2)Préparation:

Une solution mère de bleu de méthylène est préparée à raison de 1g dans 1 litre d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées, afin d'établir la courbe d'étalonnage qui a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles du colorant en fonction du temps dans les essais d'adsorption et de biosorption.

III-3)Spectre d'absorption de BM en UV-visible

Le spectre d'absorption en UV-visible (**Figure III-2**) du BM a été obtenu par un balayage spectral, entre 450 et 800 nm, d'une solution de colorant à 50mg.L-1. Ce spectre montre bien que la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM est de 661nm

Donc, La détermination de la concentration résiduelle du colorant est effectuée grâce spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde de 661 nm



Figure III. 2 : Spectrophotomètre UV-Visible

III-4)Courbe d'étalonnage de BM :

Les solutions utilisées pour établir la courbe d'étalonnage Absorbance =f (concentrations) de BM sont obtenues par dilution d'une solution mère du bleu de méthylène. (Figure III.3)

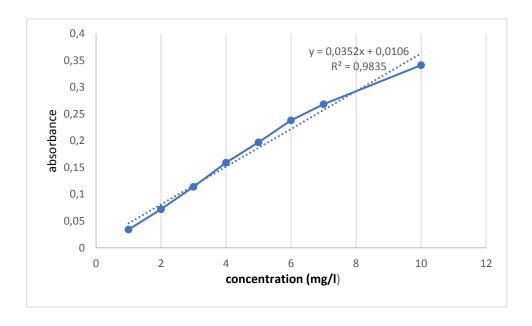


Figure III. 3 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène testé.

III-5 -Biosorption :

III-5-1- Sorbant:

1. Coquilles des noix

La noix est un fruit comestible à coque. Elle est produite par les noyers, arbres du genre (Juglans L.), de la famille des juglandacées. Ces arbres sont présents à l'origine en milieu tempéré sur le continent eurasiatique et en Afrique. [45] (Figure III.4)

2. L'olive:

L'olive est le fruit de l'olivier, un arbre fruitier caractéristique des régions méditerranéennes. Sur le plan botanique, il s'agit d'une drupe, à peau lisse, à mésocarpe charnu riche en matière grasse, renfermant un noyau ligneux, qui contient une graine. Sa forme ovoïde est typique

Les déchets d'olive utilisés dans ce travail collectés au niveau de (N'GOUSSA- OUARGLA), alors que les coquilles de noix sont collectées au niveau de Kendira -Bejaia (Figure III.5



Figure III. 4 : Les coquilles de noix



Figure III. 6 : Granule de grain



Figure III. 5: Les grains d'olive



Figure III. 7 : Granule de coquille de

III-5-2- Préparation des déchets Grain d'olive et coquille de noix

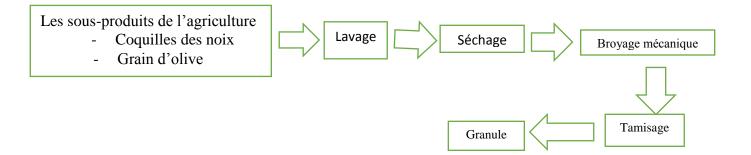


Figure III. 8 : organigramme de préparation de biosorbant

1. Le Lavage

Les coquilles et les grains obtenue sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu' à l'obtention des eaux de lavage claires.

2. Le séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 110°C. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux.

3. Le broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille à l'aide d'un mortier de pilon

4. Le Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur, pour des grains de même taille

III-6). Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylène sur

III-6-1-les coquille de noix et les grains d'olive à l'état naturelle :

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps.

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des colorants ; pour notre expériences, l'adsorption a été effectuées à différent paramètre comme :la quantité des déchets, la concentration initiale de BM ,la Température et le PH de milieu.

1. Effet de quantité :

On met des quantités de déchet des coquille de noix et de grain d'olive de 0.25 g à 1 g dans 100 ml de solutions aqueuses de BM à 20 mg/L , les mélanges (coquille + Solution aqueuse ou grain d'olive + solution aqueuse) sont agités à une vitesse de 100 tr/min pendant 210 minutes, la lecture de l'absorbance se fait à 661 nm



Figure III. 9 : Les solutions aqueuse contenant des déchets agité dans un incubateur agitateur.

2. Effet de la concentration de bleu de méthylène sur la sorption :

On prépare des solutions de 100 mL à des concentration allant de 5mg/l à 40 mg/l avec une quantité de CN 0.25 g. Les mélanges sont agités à une vitesse de 100 tr/min pendant 210 minutes, la lecture de l'absorbance se fait à 661 nm. On faire la même pour les grains d'olive.



Figure III. 10: Test d'effet de concentration de solution de BM sur la biosorption

3. Effet de pH sur la sorption de BM:

On met 100 ml de solution de BM de concentration initial de 20 mg/L dans 6 béchers avec une quantité de 0.25 g de coquille de noix ou grain d'olive, on varie le pH dans chaque béchers (2,3,7,10 et 12) à l'aide de quelque goutte d'acide chlorhydrique Hcl et Hydroxyde de sodium NaOH les mélanges sont agités à une vitesse de 100 tr/min pendant 210 minutes, la lecture de l'absorbance se fait à 661 nm, (ne varie pas le PH de bécher N° 1)



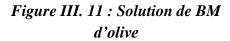




Figure III. 12 : Multi paramètre caractéristique

4. Effet de Température sur la sorption de BM :

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée ;On varie la température des 5 béchers (10 ,25 ,40 ,50)°C dans des solutions de 100 ml et 20 mg/L avec une quantité de 0.25 g de coquille de noix , et 5 bécher déchet de 100 ml de BM avec 0.25 g de Grain d'olive à une concentration de 20 mg/L les mélanges sont agités à une vitesse de 100 tr/min pendant 210 minutes, la lecture de l'absorbance se fait à 661 nm

Les Formule de calcul :

1. Pour déterminer les concentrations résiduelles de BM dans la phase liquide à l'instant (t), on utilise l'équation linéaire suivante :

Y=0.0352 x +0.0106

Avec:

Y: l'absorbance (A) à l'instant (t)

X : la concentration résiduelle de BM à l'instant (t)

2. Pour calculer la quantité de BM biosorbée à l'équilibre qe (mg/g) On utilise la formule suivante :

$$qe = ((c_0 - c_e) * v)/w$$

qe : est la quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mg/g).

C₀: est la concentration initiale de BM en (mg/l)

Ce : la concentration de BM dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg/l)

V: volume de la solution

W: masse de biosorbant sec (g)

* Résultat d'analyse :

1. Effet de concentration initial:

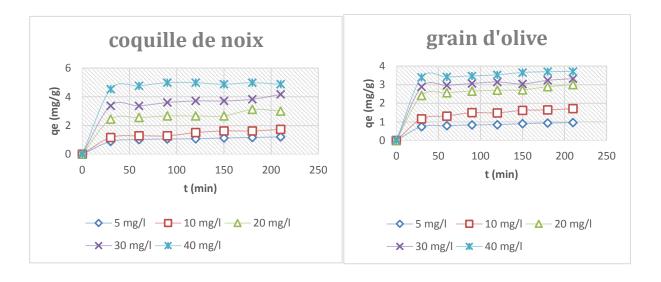


Figure III. 13: Effet de concentration initial sur l'adsorption de BM

L'effet de la concentration de colorants sur la sorption de BM par les coquilles de noix et les grains d'olive à 25°C est montré sur la figure III-13. On peut observer que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de temps à un valeur constant. A ce stade la quantité de BM sorbeé par le sorbant était dans un état d'équilibre dynamique ,il été observé qu'une augmentation de la concentration initiale en colorant conduit à une augmentation de la sorption de BM.

L'adsorption est rapide pendant les 50 premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la

surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps Pour les temps de contacte élevées la molécule elle besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupées). [46]

2. Effet de quantité de déchets :

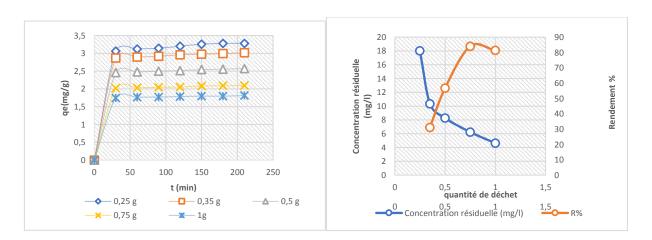


Figure III. 14 : effet de la quantité de déchets utilisé sur l'adsorption de BM par les coquilles de noix

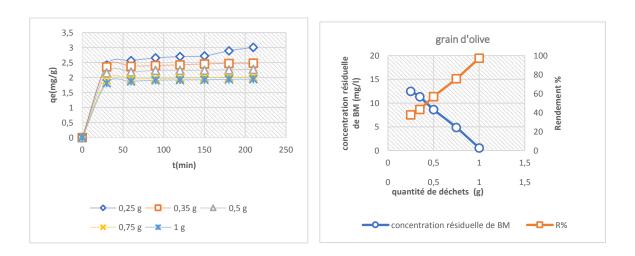


Figure III. 15 : effet de la quantité de déchets utilisé sur l'adsorption de BM par les Grains d'olive

Nous remarquons sur les figures au-dessus que l'augmentation de la masse de l'adsorbant a pour effet d'améliorer le taux d'élimination du BM, masse accrue d'adsorbant implique une plus grande surface déchets, par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs possibles.

Mais pour la quantité d'adsorption diminue avec l'ajout d'adsorbant. Ce comportement peut être expliqué :

- 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 d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement;

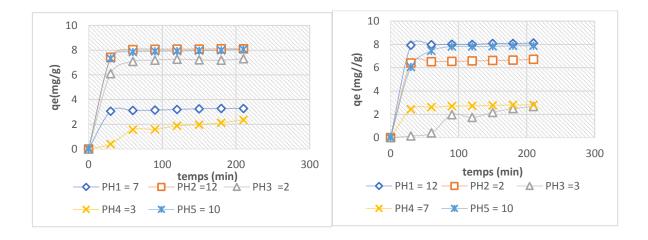
- Une grande quantité d'adsorbant peut créer des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant [47]

3. Effet de PH sur l'adsorption du BM :

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer :

- 1) la charge de la surface de l'adsorbant,
- 2) le degré d'ionisation de l'adsorbat
- 3) et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [48].

Les résultats sont représentés sur la figure III-16



coquilles de noix

Grains d'olive

Figure III. 16: Effet de pH sur l'adsorption de BM par les coquilles de noix et Grains d'olive

La figure III-16 montre que la quantité adsorbée de BM par les coquilles de noix ou les Grains d'olive est d'autant plus importante pour le pH est basique. Les résultats obtenus montre que la quantité adsorbé augmente avec l'augmentation de PH, Cela peut être expliqué du fait qu'a des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface [49]

4. Effet de température :

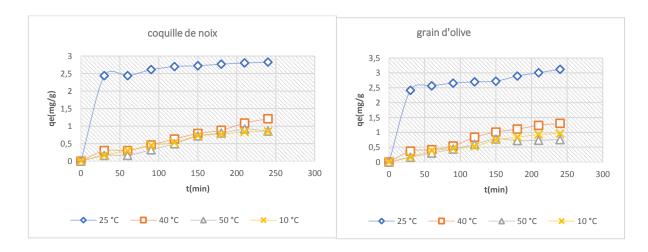


Figure III. 17 : Effet de Température sur l'adsorption de BM

La figure III-17 montre une diminution de la rétention de BM en fonction de l'augmentation de la température, ce qui indique que la réaction est exothermique. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption, Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante.

III-7- Modélisation des équilibres des isotherme d'adsorption :

Les représentations des équilibres des isotherme d'adsorption les plus couramment employées sont celle de Langmuir et de Freundlich. Le but de cette modélisation est de décrie avec précision les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption

III-7-1- Les coquille de noix :

3. Modèle de Langmuir :

Les paramètres équationnels de modèle de Langmuir sont rassemblés dans le tableau

Tableau III. 2: Les paramètre de modèle de Langmuir

C ₀ (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce/Qe (g/l)
5	2.28	1.086	2.0994
10	5.12	1.95	2.6256
20	12.93	2.82	4.5851
30	20.43	3.82	5.3481
40	27.59	4.96	5.5625

La modélisation des résultats expérimentaux d'isotherme d'adsorption de BM par coquille de noix en utilisant l'équation de Langmuir est présentée sur la courbe suivante :

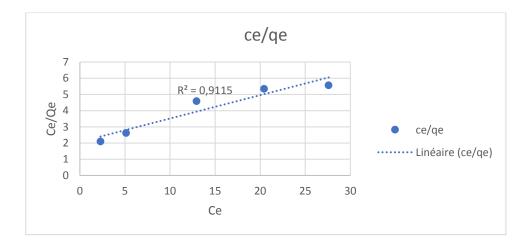


Figure III. 18: Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par coquille de noix par l'équation de Langmuir

T °C	Qm (mg/g)	K1	\mathbb{R}^2
25	6.93	0.07	0.91

Les résultat fournis par la transformée linéaire du modèle de Langmuir montre que le coefficient de corrélation obtenue est 0.91 .il semble que ce modèle ne décrit pas convenablement les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption de BM

4. Modèle de Freundlich :

La modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM par les coquilles de noix à l'aide de la relation de Freundlich est présentée sur la courbe :

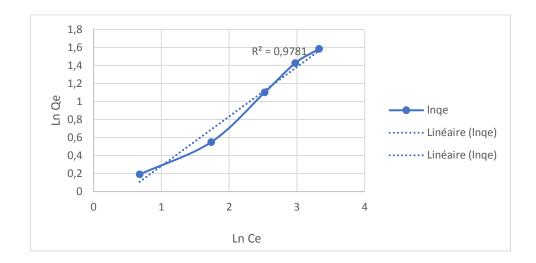


Figure III. 19 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par coquille de noix par l'équation de Freundlich

T °C	Ln K _f	n	\mathbb{R}^2
	0.2644	0.5491	0.97

Les résultat fournis par la transformée linéaire du modèle de Freundlich montre que le coefficient de corrélation obtenue est 0.97. Il semble que ce modèle décrit adéquatement les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption de BM.

III-7-2- Les Grain d'olive :

5. Modèle de Langmuir :

Les paramètres équationnels de modèle de Langmuir sont rassemblés dans le tableau

Tableau III. 3 : Les paramètre de modèle de Langmuir

C0 (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe(mg/g)	Ce/Qe g/l)
5	2.59	0.96	2.69
10	5.72	11.71	3.34

20	12.48	3	4.16
30	21.68	3.32	6.52
40	30.72	3.71	8.28

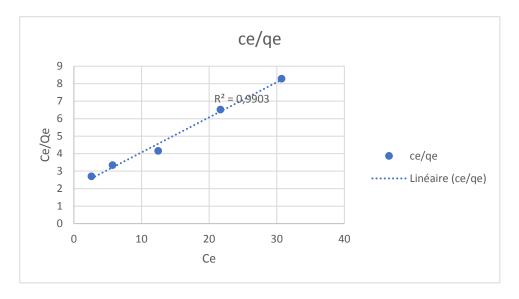


Figure III. 20 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par grain d'olive par l'équation de Langmuir

T °C	Qm	K1	\mathbb{R}^2
25 °C	4987	0.09	0.99

Les résultat fournis par la transformée linéaire du modèle de Langmuir montre que le coefficient de corrélation obtenue est 0.99 .il semble que ce modèle décrit adéquatement les résultat expérimentaux de l'isotherme d'adsorption de BM

6. Modèle de Freundlich

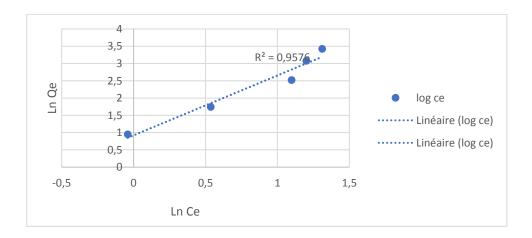


Figure III. 21 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM par Grain d'olive par l'équation de Freundlich

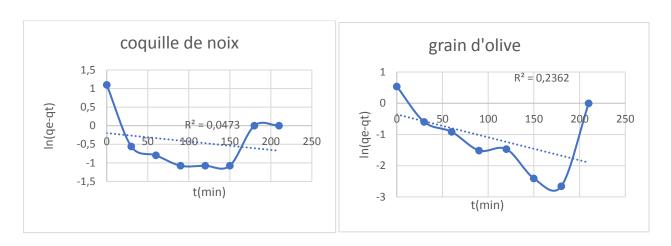
T °C	Ln K _f	n	\mathbb{R}^2
25	0.9202	1.7338	0.95

Les résultat fournis par la transformée linéaire du modèle de Freundlich montre que le coefficient de corrélation obtenue est 0.95 .il semble que ce modèle ne décrit pas convenablement les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption de BM.

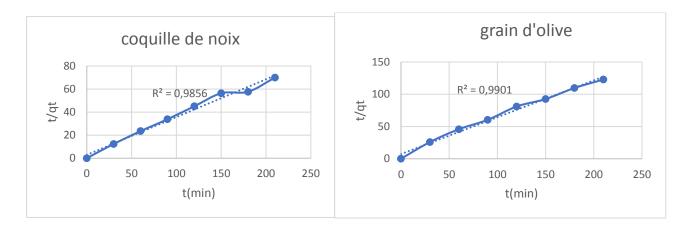
III-8- Cinétique d'adsorption de BM:

Les tests de biosodsorption de BM sont réalisés en fonction de temps de contact dans une gamme de 0 à 210 min. Un mélange de 0.25 g de masse d'adsorbants (Coquille de noix et grain d'olive) et de concentration initiale 20mg/l a un volume de 100 ml, ce mélange est ensuite laissé sous agitation magnétique à température ambiante et à pH = 7.

1. Modèle de Pseudo 1er ordre



2. Modèle de Pseudo 2^{eme} ordre



D'après les résultats, les valeurs des coefficients de corrélations du modèle cinétique de pseudo première ordre et pseudo deuxième ordre, les coefficients de pseudo première ordre sont entre (0.047 et 0.23) et les coefficients de pseudo deuxième ordre sont ente (0.99- 0.98) Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre pour les deux adsorbants étudiés

III-9) Adsorption:

III-9-1- Préparation de charbon actif

Les coquilles de noix et les grains d'olive, sont les deux matières premières utilisées dans cette étude, La préparation de ces matières premières comprend les étapes suivantes : lavage, séchage, broyage et tamisage.

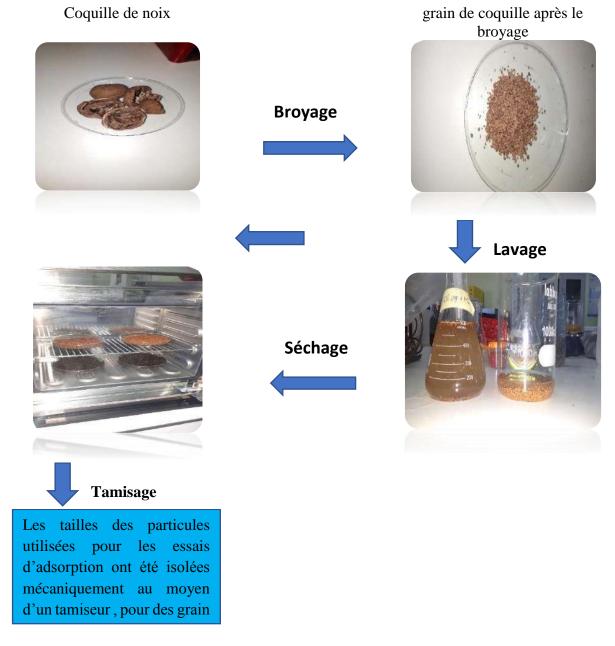


Figure III. 22 : Préparation des échantillons avant la transformation en charbon actif

III-9-2- Agent activant

Dans cette étude on a utilisé L'acide nitrique comme Agent active, appelé parfois acide azotique, est un composé chimique de formule brute HNO₃ et de masse molaire égale à 63,02 g.mol-1. En solution aqueuse, il possède un fort pouvoir oxydant et peut donc réagir avec des réducteurs, comme les métaux, pour conduire à la formation d'espèces de degrés d'oxydation inférieurs, rassemble les principales espèces azotées a priori présentes dans l'acide nitrique concentré ou susceptibles d'apparaitre lors de sa réduction, en phases liquide [44]

Tableau III. 4 : propriété de L'acide nitrique

Nom	Acide nitrique
Masse molaire (g.mol-1)	63,02
Formule chimique	HNO ₃
Structure	- ; O H
Masse volumique	1,4 g.cm-3 (70 %)
Pka	-1.37

III-9-2- Mode de préparation :

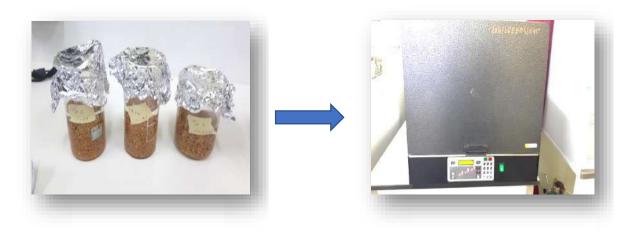
Après le tamisage, les deux déchets sont lavés avec l'eau distillé chauffé à 75 °C, cette dernière sécher à 90°C pendant 2 h avant de subir une activation.

Les échantillons séchées (50 g) sont été imprégnés pendant 24 h avec des solutions de l'acide nitrique en différentes concentrations.

Le taux d'imprégnation (Xp, mmol. g-1) est défini comme étant le rapport de la masse de NHO₃ (mmol) sur la masse de coquille de noix ou les grains d'olive sec ayant servi comme précurseur (g). Les propriétés physico-chimiques des charbons actifs préparés avec Xp = 0; 1,5; 3; 4,5 (mmol.g-1), ont été étudiées.

Les échantillons imprégnés ont été lavés avec l'eau distillée chauffée, jusqu'à l'obtention de $pH = pHH_2O = 7 \pm 0,5$. Ils sont séchés dans une étuve à 110 °C pendant 24 h.

Tous les échantillons sont ensuite carbonisés pendant 1 h à 600 °C avec une vitesse d'augmentation de température de 10 °C.min-1



Imprégnation des échenillons avec des solutions à différents concentration d'acide nitrique Four de carbonisation :

Temps : 1h, T= 600 $^{\circ}$ C

Vitesse: 10 °C min⁻¹



Figure III. 23 -: Charbon actif préparé

En résume les étapes de l'obtention de charbon Actif dans l'organigramme de la figure endessous

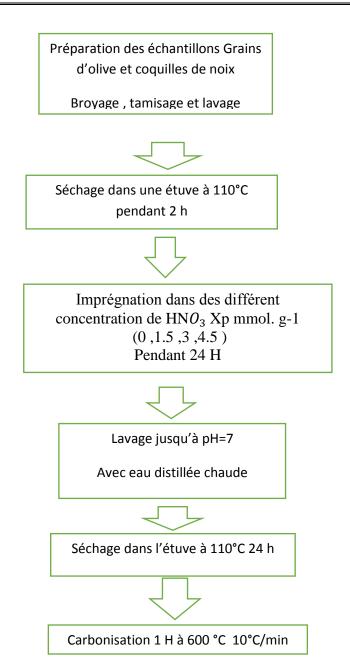


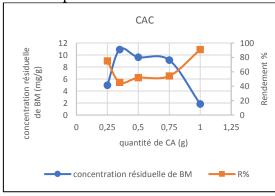
Figure III. 24: Les étapes de fabrication du charbon actif.

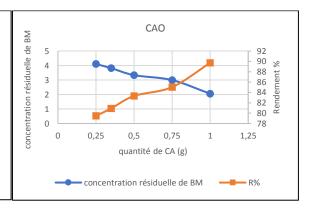
Après la préparation des charbons actifs, les effets des conditions opératoires de la concentration initiale du colorant, la masse du l'adsorbant, le pH et la température sont examinés de la même manière précédente.

III-10) Résultat d'analyse :

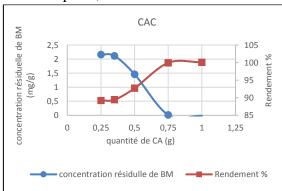
1. Effet de quantité d'adsorbant :

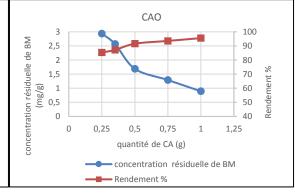




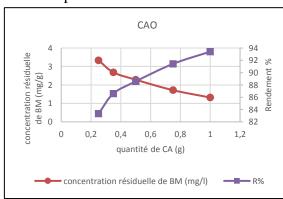


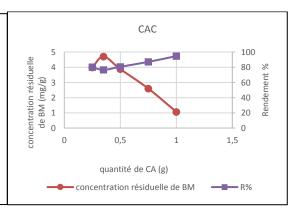
***** Xp = 1.5



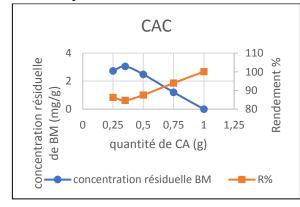


Arr Xp = 3





***** Xp = 4.5



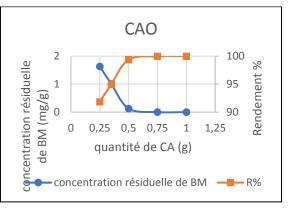


Figure III. 25 : Effet de qunatité de la masse d'adsorbant sur l'adsoorption de BM

Nous constatons que les pourcentages d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant. Cela est attribué à l'augmentation de la surface de contact et à la disponibilité des sites actifs La capacité d'adsorption augmente respectivement avec l'augmentation du taux d'imprégnation et quel que soit la concentration initiale. Pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue avec l'augmentation de quantité d'adsorbant (g) pourrait expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption

2. Effet de concentration : **❖** Xp=0 **CAO CAC** 12 12 * * * * * * * * * 10 10 XXXXXXX $\times \times \times \times \times \times \times$ ♦— 5mg/l QE(mg/g) 8 8 Qe(mg/g) 6 □— 10 mg/l 6 \triangle \triangle \triangle \triangle \triangle \triangle □— 10 mg/l 4 4 <u>△</u>— 20mg/l <u></u> 4 20 mg/l 2 2 **×**− 30 mg/l 0 ★─ 30 mg/l 0 0 100 200 300_ж—40 mg/l 0 200 300K-40 mg/l t(min) t(min) ***** Xp = 1,5**CAO** CAC 12 → 5 mg/l 12 10 10 qe(mg/g) - 10 → 5 mg/l 8 Qe(mg/g) 8 mg/l 6 6 20 -**□**-- 10 mg/l mg/l 4 4 <u></u> **△** 20 mg/l 30 2 2 mg/l → 30 mg/l 0 0 40 100 200 100 200 300-x-40 mg/l mg/l t(min) t(min) **❖** XP=3 CAC **CAO** 12 15 10 8 - 5 mg/l Qe(mg/g) **Ge(mg/g)** 5 X 6 □— 10 mg/l $\Delta \Delta \Delta$ Δ Δ Δ 4 <u></u> 4 20 mg/l - 20 mg/l 2 008 ★ 30 mg/l - 30 mg/l 0 0 100 200 300x-40 mg/l 300 40 mg/l 0 100 200 t(min) t(min) ***** Xp = 4.5CAC **CAO** 15 15 **(8/8m)** 5 **--♦**-- 5 mg/l **-**♦ 5 mg/l 10 Qe(mg/g) —**□**— 10 mg/l ΔΔΔΔΔΔ —**□**— 10 mg/l 0000000 5 _<u>↓</u> 20 mg/l **-×**−30 mg/l 0 **-×**− 30 mg/l 0 100 200 300 0 **-≭**− 40 mg/l **-≭**− 40 mg/l 100 200 300 0

Figure III. 26: Effet de la concentration initiale de solution sur l'adsoorption de BM par les coquilles de noix et les grains d'olive

t(min)

t(min)

Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation dans l'adsorption des colorants, même observation par des autres recherches Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout 30 min premier pour tous les concentrations initiales de BM, ceci indique que la vitesse d'adsorption est très rapide. L'adsorption est rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps Pour les temps de contacte élevées la molécule elle besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupées [24]

3. Effet de PH de solution :

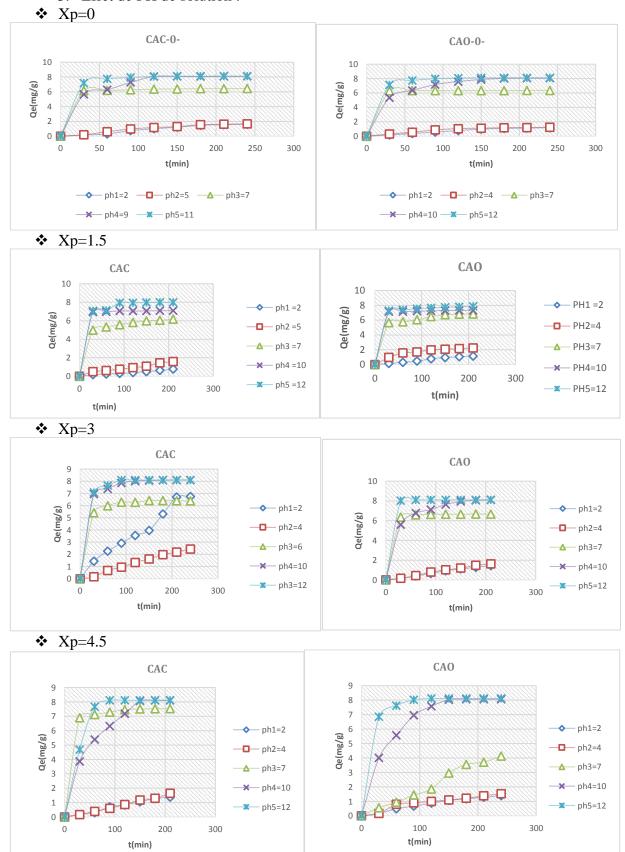


Figure III. 27 : Effet de PH de solution sur l'adsoorption de BM par les coquilles de noix et les grains d'olive

On observe une légère augmentation de la quantité adsorbée du BM lorsque le pH de la solution augmente pour les deux charbons actifs CAC et CAO. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes des charbons actifs et des colorants. La surface de charbon actif est chargée négativement et les molécules de colorants cationiques (BM) en solution sont chargées positivement [14]. Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface de charbon devient plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique.

4. Effet de température :



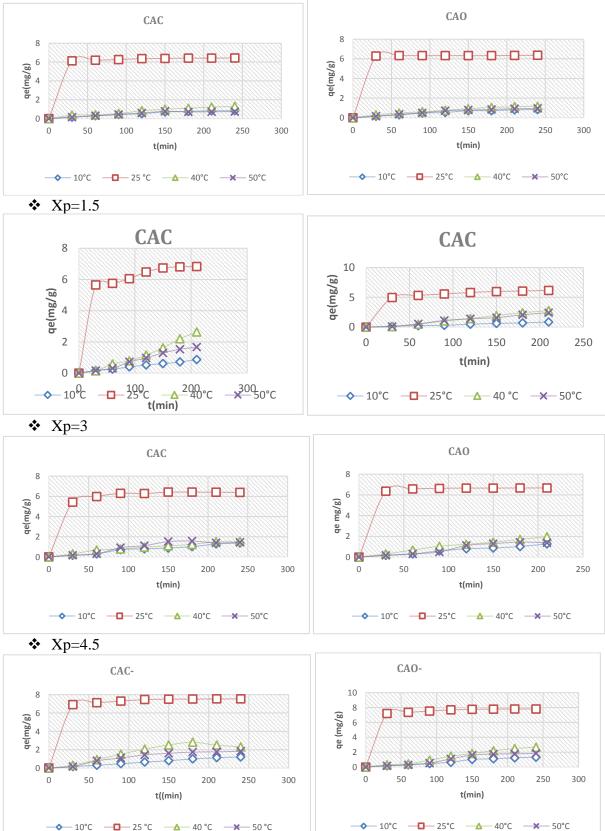


Figure III. 28 : Effet de la température sur l'adsoorption de BM par les coquilles de noix et les grains d'olive

Les résultats de ces figures montrent que le facteur de température ne semble pas avoir une influence sur la quantité du colorant adsorbée sur les coquilles de noix et les grains d'olive. Dans ce cas, l'étude thermodynamique est inutile. En effet, dans cet intervalle de température, la structure de l'adsorbant n'est pas affectée et il en est de même pour la stabilité du colorant. Par conséquent, ce procédé d'adsorption favorise une température ambiante, donc c'est un procédé économique pour le traitement des solutions colorantes.

III-11 -Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich,

Afin de déterminer le type d'isotherme d'adsorption du BM sur les charbons actifs, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir et Freundlich, Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations des isothermes

1. Modèle de Langmuir :

Les résultats des paramètres équationnels de modèle de Langmuir sont rassemblés dans la Figure III-29

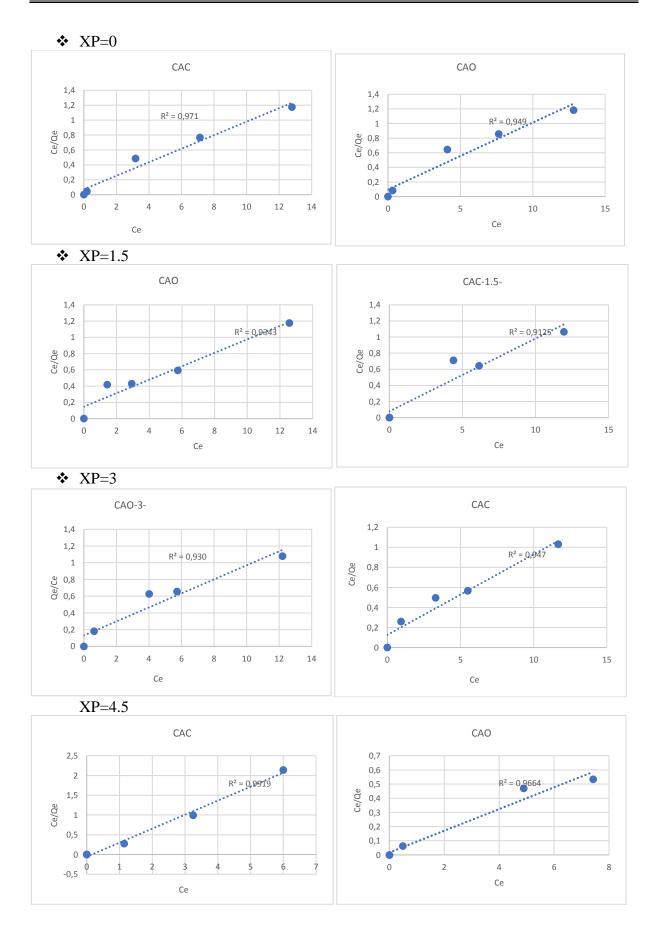


Figure III. 29 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir

1. Modèle de Freundlich:

Arr Xp = 0

0

0,5

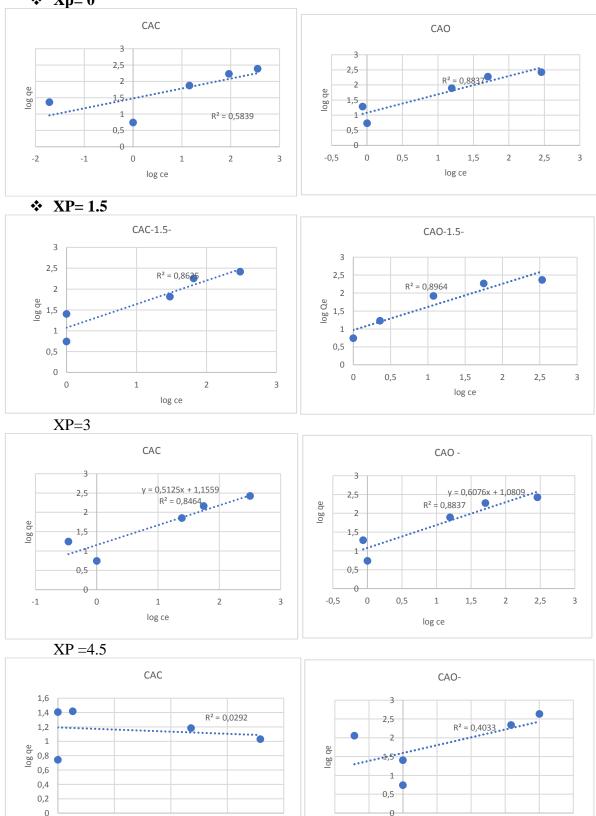


Figure III. 30 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

-0,5

0,5

log ce

1,5

1,5

2,5

Tableau III. 5: Résultats des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

	Langmuir			Freundli	Freundlich		
	R ²	K 1	Qm	R ²	Kf	n	
CAC-	0.93	0.056	12.07	0.86	11085	0.56	
1.5-							
CAC-3-	0.93	0.64	11.93	0.84	14.31	0.510	
CAC-	0.99	0.65	12.82	0.029	15.58	0.058	
4.5-							
CAC-0-	0.97	0.12	11.02	0.58	30.22	0.3	
CAO-1.5	0.91	1.16	11.06	0.89	1.24	0.64	
CAO-3-	0.94	0.63	12.45	0.88	12.04	0.6	
CAO-4.5	0.96	4.48	13.03	0.40	39.4	0.41	
CAO-0-	0.94	0.94	10.91	0.88	12.04	0.6	

Les résultat fournis par les modèles de Freundlich et de Langmuir montre que :

- Les coefficients de corrélation obtenue selon le modèle de Freundlich comprise entre (0.4 et 0.88) ce qui conclure que ce modèle ne décrit pas convenablement les résultat expérimentaux de l'isotherme d'adsorption de BM.
- Pour le modèle de Langmuir, les coefficients obtenus comprise entre (0.91- 0.99). Il semble que ce modèle décrit adéquatement les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption de BM

III-12) Cinétique d'adsorption de BM:

Les tests d'adsorption de BM sont réalisés en fonction de temps de contact dans une gamme de 0 à 210 min. Un mélange de 0.25 g de masse d'adsorbants (CAC _1.5, CAC -3- , CAC-4.5 -, CAC -0- , CAO-1.5 - ; CAO-3- ,CAO-4.5 -, CAO -0)) et de concentration initiale 20 mg/l à un volume de 100 ml, ce mélange est ensuite laissé sous agitation magnétique à température ambiante et à pH = 7.

1. Modèle de Pseudo 1^{er} ordre :

-2,5

t(min)

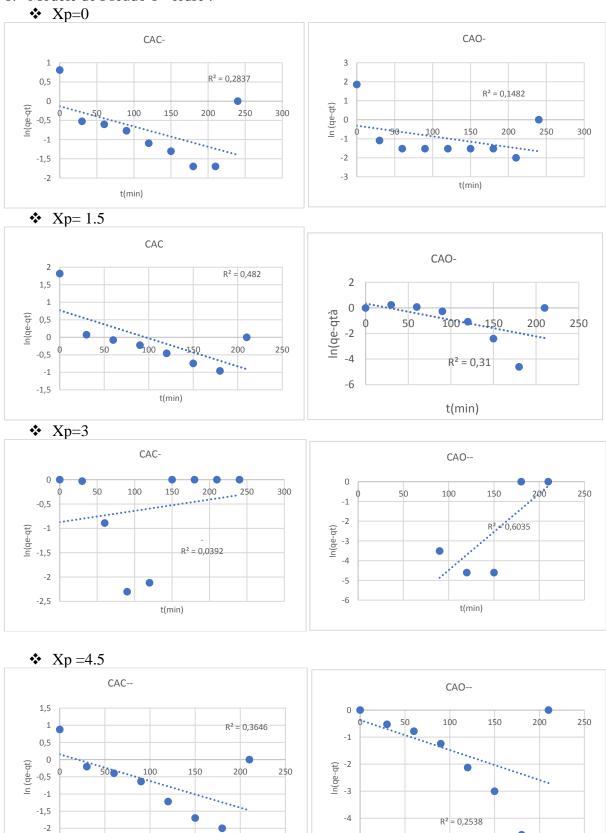


Figure III. 31 : Représentation de modèle cinétique du pseudo premier ordre.

-5

t(min)

2. Pseudo second ordre:

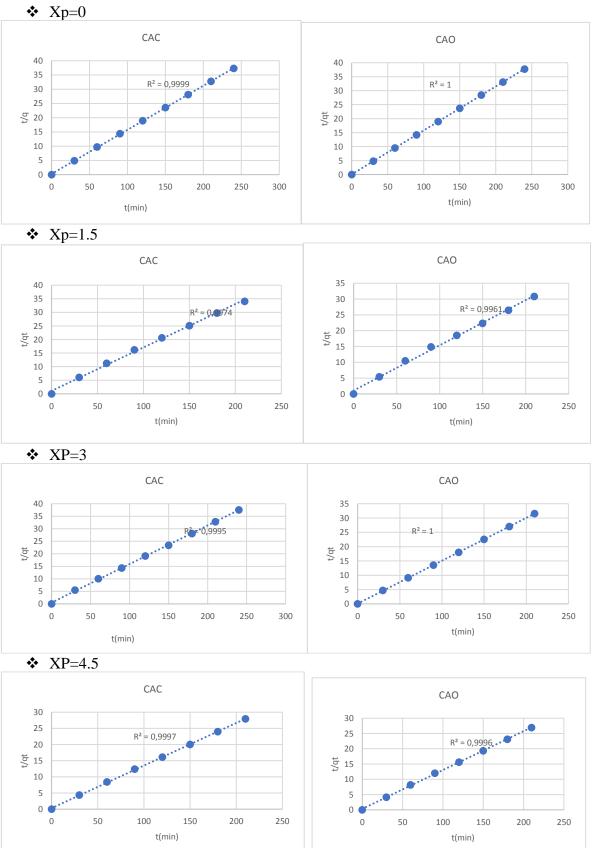


Figure III. 32 : représentation de modèle cinétique du pseudo second ordre

Tableau III. 6: Résultats des paramètres des modèles de Pseudo 1^{er} ordre et Pseudo 2^{eme} ordre

	Pseudo 1 er ordre			Pseudo 2 -ème ordre		
	R ²	K1	Qe	R ²	K2	Qe
CAC -0-	0.28	0.0053	0.87	0.99	0.25	3.9
CAC-1.5	0.48	0.008	2.15	0.99	1.1	0.91
CAC-3-	0.03	0.0023	0.41	0.99	0.5	1.99
CAC-4.5-	0.36	0.0078	1.161	0.99	0.3	3.3
CAO-0-	0.14	0.0056	1.41	1	0.046	0.49
CAO-1.5-	0.31	0.0129	2.98	0.99	1.1	0.91
CAO-3-	0.6	0.0387	1.41	1	0.12	8.5
CAO-4.5-	0.2	0.11	1.44	0.99	0.31	3.15

D'après les résultats, les coefficients de pseudo première ordre comprise entre (0.03 - 0.6) et les coefficients de pseudo deuxième ordre comprise entre (0.99-1) Ce qui montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre pour les deux adsorbants étudiés.

III-13 -Calcule de la surface spécifique

La surface spécifique a été déterminée par la méthode d'adsorption de bleu de méthylène Après le traçage des courbes des isothermes, on a conclu la valeur de capacité maximale qm (mg. g-1) qui adsorbé par les charbons actifs. Cette dernière (qm) permet de l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM à partir de l'équation La surface spécifique est calculée à partir de l'équation suivante :

$$SBM = (Qm.NA.s)/M$$
 [50]

Avec, SBM: surface spécifique déterminée en utilisant BM comme adsorbat (m² g-1)

Qm: capacité maximale d'adsorption (mg g-1)

s : aire occupée par une molécule de BM (175 A²) [51]

NA : nombre d'Avogadro.M : masse molaire de BM

Tableau III-7 : Résultats de calcule se surface spécifique de charbon actif

	Coquille de noix (bioadsorbant)	Gran d'olive (bioadsorbant)	CAC (Adsorbant)	CAO (Adsorbant)
Q max(mg/g)	6.93	4.978	12.45	13.03
SBM (m ² /g)	22.83	16.37	42.38	42.93

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion:

Ce travail avait pour principal objectif de démontrer l'intérêt d'utiliser deux substances naturelles comme système (bio-adsorbant/biosorbat) et (adsorbant /adsorbat) pour décolorer les eaux usées industrielles contenant un colorant cationique ; le bleu de méthylène., nous avons testé l'adsorption de bleu de méthylène sur les déchets étudiés en suivant la concentration résiduelle de colorant dans la solution en fonction du temps. Après cette étude nous avons préparé un charbon actif à partir de ses déchets coquille de noix et grain d'olive en suite nous avons étude l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.

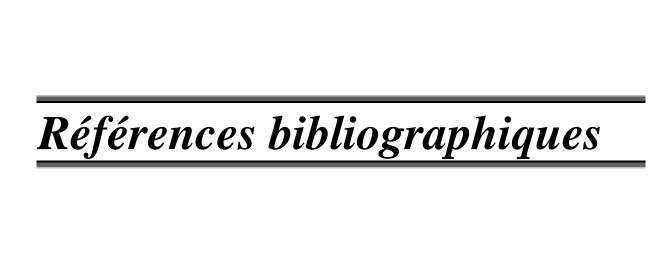
Les résultats obtenus sont montrés que :

- ✓ L'étude de l'effet de pH montre que la capacité d'adsorption est mieux dans les deux milieux basique / neutre, qu'en milieu acide
- ✓ L'effet de la masse d'adsorbant sur La capacité d'adsorption augmente respectivement avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.
- ✓ L'adsorption de bleu de méthylène est favorisée dans une température ambiante
- ✓ Le modèle de pseudo de second ordre est le modèle établi dans cette étude pour simuler les cinétiques d'adsorption de Bleu de méthylène sur les charbons activés avec un facteur de corrélation R2 = (0.99 _1) pour toutes les concentrations dans les deux cas adsorption et bio-sorption
- ✓ Dans le système (adsorbat/adsorbant) L'ésotherme de Langmuir décrit bien l'adsorption de BM par les charbons actif mais dans le système (biosorbant/biosorbat) l'isotherme de Freundlich d'écrit l'adsorption de BM par Grain d'olive et l'isotherme de Langmuir pour les coquille de noix
- ✓ Après l'étude des isothermes de ses paramètre on a déterminer les surfaces spécifiques de ses charbon actifs, CAC= 42.38 m²/g, CAO= 42.93 m²/g
- ✓ Une modification chimique des déchets permet d'améliorer les propriétés adsorbants du solide et la capacité d'adsorption

Perspectives:

Afin de proposer un mécanisme on guise de perspectives il serait intéressant compléter l'étude avec des caractérisation plus approfondis par :

- ✓ Utilisation d'autre type de biosorbant et application de ces déchets (biosorbant/ adsorbant) pour l'adsorption d'autre polluant
- ✓ Une activation physique des adsorbant
- ✓ Application aux effluent industriels



Références bibliographiques

- 1. KARIM, A. and R. BOUGANDOURA, La capacité d'adsorption de la zéolithe naturelle de type mordenite de tinebdar (Bejaia) d'un colorant basique (Bleu de méthylène). 2017, Université de Bouira. Mémoire Master
- Hamdoudi, N.E.H. and F. Smaili, Etude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier). 2017.
 Mémoire Master
- 3. karima, a.s.b., etude cinétique et équilibre d'adsorption du noir eriochoroe T, colorant anionique sur un charbon actif comercial. 2015, A .Mira Béjaia. Mémoire Master
- 4. Omar, S., Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau à base d'argile modifiée par le cuivre et le cadmium. 2018. Mémoire Master
- 5. Safia, G. and -.M. Yamina, *Elimination du bleu de méthylène par les feuilles de myrte*. 2017, Université A. MIRA Béjaïa Faculté des Sciences Exactes. Mémoire Master
- 6. ZEGGAI, S. and L. KHERCHOUCHE, Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. 2018. Mémoire Master
- 7. Salima, A.-O. and S.A. Yasmina, Élimination d'un colorant cationique par des rejets de phosphate naturel de Djebel Onk (Tébessa-Algérie) in Faculté des Sciences Exactes Département de Chimie. 2015-2016, Université A. MIRA Béjaïa. Mémoire Master
- 8. Benmeziane, K., S. Lehllali, and T. Belaid, *Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes*. 2017, Université Abderrahmane Mira.Mémoire Master
- 9. Hamida, S. and Y.M. Hadjira, Étude da la dégradation du colorant bleu de méthylène Par l'électrocoagulation. 2018.Mémoire Master
- 10. Arar, S. and A. Hazourli, *Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux*. 2016.Mémoire Master
- 11. Hanane, M.K., Etude de l'élimination d'un colorant cationique sur une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem. 2016, Université Abdelhamid Ben Badis-Mostaganem Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie.Mémoire Master
- 12. Naidja, L., *Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption.* 2010.Mémoire Magister
- 13. Aga, S., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire. 2018.Mémoire Magister
- 14. Belazaizia, K. and A. Hazourli, *Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés, en milieu aqueux.* 2018.Mémoire Master
- 15. ALBASSET, K.A.M.A., *Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile*.
 2016/2017, UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES.Mémoire Master
- Lemya, B. and B. Ghaniyya, Optimisation des conditions opératoires pour l'élimination des colorants par la biosorption: Application de la méthode des plans d'expériences.
 2016.Mémoire Master
- 17. CHABANE, H., Valorisation d'une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem) dans le domaine de la dépollution des effluents de l'industrie textile. 2016.Mémoire Master
- 18. Nawel, K., *DÉGRADATION D'UN MÉLANGE DE COLORANTS PAR PLASMA GLIDARC. ETUDE DE L'INFLUENCE DE DIFFÉRENTES SUBSTANCES*. 2012.Mémoire Magister
- 19. Mustapha, R., Elaboration de nouveaux matériaux lignocellulosiques pour une étude comparative d'adsorption de micropolluants en milieu aqueux. 2012.Mémoire Master

- 20. Asma, B., Élimination du Noir d'Ériochrome T des solutions aqueuses par adsorption sur l'amidon de blé. 2014/2015, Université Ferhat Abbas Sétif-1 Faculté de Technologie Département de Génie des Procédés. Mémoire master
- 21. oula, B.H.Z.e., Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchet organiques.
 2017, UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGL FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES
 DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES.Mémoire Master
- 22. Khedidja, M.G. and M.M. Hassiba, Etude du phénomène de transfert de matière au cours du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur une argile acidifié : Modélisation par un plan fractionnaire. 2014, Universi té Abder rahmane Mi ra-Bejaia. Mémoire Master
- 23. Djelloul, C., EXPERIMENTATION, MODELISATION ET OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES EFFLUENTS TEXTILES. 2014, Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra. Thése doctorat
- 24. Benamraoui, F., Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. 2018. Mémoire Magister
- 25. Souad, F. and L. Amel, Élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse sur des argiles d'origine naturelle. 2015, Université A. MIRA-BEJAIA.Mémoire Master
- 26. Manel, M. and -.K. Lemya, EVALUATION DU POUVOIR D'ADSORPTION D'UN CHARBON ACTIF COMMERCIAL. 2018, UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES. Mémoire Master
- 27. Benkhellat, N. and N.E. Mankou, *Valorisation d'un déchet organique, le cas des noyaux de datte.* 2018.Mémoire Master
- 28. Lydia, M.B. and M.F. Sonia, *Valorisation des déchets de terre décolorante usée et application*. 2016, Université A. MIRA Bejaïa Faculté des Sciences Exactes.Mémoire Master
- 29. Akkouche, S., K. Amouchas, and N. Hamaidi, Etude comparative de la cinétique d'adsorption de BM sur le charbon actif entre un lit fluidisé et un réacteur batch. 2017, Université Abderrahmane Mira. Mémoire Master
- 30. Yahiaoui, T., Contribution à l'étude de l'élimination des colorants textiles par adsorption sur des matériaux naturels traités. 2018. Mémoire Magister
- 31. Haddak, N., M. Idirene, and Y. Bounouri, *Elimination du vert de malachite en solution aqueuse par un adsorbant*. 2018, Université Abderrahmane Mira-Bejaia. Mémoire Master
- 32. Bacha, L., L. Aichiou, and M. Bourouina, *Etude cinétique et thermodynamique de procédé* d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation pour unesurface de réponse. 2017, Université Abderrahmane Mira.Mémoire Master
- 33. Dalila, M.A.D.M.M., Valorisation de déchets textiles en vue de l'élimination d'un composé d'origine pharmaceutique (Acide Clofibrique) paradsorption. 2014, Université A.MIRA-BEJAIAFaculté de Technologie.Mémoire Master
- 34. SERRAYE, L. and M.A. SOUIGAT, Étude Comparative de la Capacité Adsorbant de Deux types de Charbon Actif à Partir des Fibres de Palmier Dattier. Mémoire Master
- 35. Ahlem, D.B., Etude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier. 2017, UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES.Mémoire Master
- 36. SELMANI.O, Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau à base d'argile modifiée par le cuivre et le cadmium. 2018 Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana Faculté des Sciences et de la Technologie.Mémoire Master

- 37. Khelfaoui, W., W. Garti, and T. Ikhlef, *Elimination par adsorption du colorant rouge Congo sur la bentonite sodique et la bentonite sodique modifiée*. 2016, Université Abderrahmane Mira-Bejaia.Mémoire Master
- 38. Zohra, B., *Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif*. 2018. Thése doctorat
- 39. Assem, S.L.e.S.M., Étude Comparative de la Capacité Adsorbant de Deux types de Charbon Actif à Partir des Fibres de Palmier Dattier. 2017, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA Faculté des Sciences Appliquées. Mémoire Master
- 40. BENDJELLOUL, M., CONCEPTION D'ADSORBANTS A PROPRIETES DE SURFACE MODULABLES PAR DES PROCEDES DE MODIFICATIONS CHIMIQUES POUR L'ELIMINATION DE COLORANTS ACIDES EN SOLUTION AQUEUSES. 2017. Thése doctorat
- 41. BOUGHARI, D., Caractérisation et de traitement des eaux résiduaire d'une industrie textile (SOFACT-Tissemsilt.). 2016.Mémore Master
- 42. Yahiaoui, A., S. Boukhelf, and Z. Souici, *Etude de l'adsorption dans un système liquide solide*. 2017, Université Abderrahmane Mira.Mémoire Master
- 43. Karima, L., Préparation et caractérisation de carbones activés à partir de mélanges de précurseurs lignocellulosiques. 2018, UNIVERSITE ABEDELHAMID-IBN BADIS MOSTAGANEM FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE DEPARTEMENT DE CHIMIE LABORATOIRE SEAMM. Thése doctorat
- 44. BENARIMA, A.E.H. and M.R. KOUADRI, *Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs*. 2017.Méémoire Master
- 45. Bechki, M.K. and A. Lounas, *Préparation et caracterisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix*. 2019.Thése doctorat
- 46. Soumia, O., Etude de Biosorption de rouge congo en milieu aqueux sur un dechet organique naturel :coquille d'arachides. 2018, universite kasdi merbah ouargla. mémoire master
- 47. Y. Seki, K.Y., *Adsorption*, (98), P89-100 2006.
- 48. B.K. Nandi, A.G., M.K. Purkait, *Adsorption characteristics of brlliant green dyeon kaolin.* Hazard. Mater. 161 (2009) 387-395.
- 49. F. Sakr, A.S., M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane, Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). J. Mater. Environ. Sci. 6 (2) (2015) 397-406 Sakr et al.ISSN: 2028-2508 CODEN: JMESCN, 2015.
- 50. Mayeko, A.K.K., et al., Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. 2012. **6**(3): p. 1337-1359.
- 51. Kifuani, K.M., et al., Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsis mannii Naudin. 2018. **12**(1): p. 558-575.

ملخص

تمدف هذه الدراسة الى تثمين بعض النفايات الغذائية كقشور الجوز ونواة الزيتون لاستعمالها فيما يخص امتزاز الملون ازرق المثيل بطريقتين مختلفتين الاولى تمدف الى استعمال هذه النفايات بصفة طبيعية (حسم ماز) والثانية تمدف الى تحضير فحم منشط من خلال هذه النفايات بالمعالجة الكيميائية باستعمال حمض النتريك كعامل محفز قمنا بدراسة تأثير بعض العوامل على سعة الامتزاز بمعرفة التركيز الابتدائي وكتلة الجسم الماز والحموضة ودرجة الحرارة

كلمات مفتاحية: الامتزاز، ازرق المثيل، نفايات غذائية، فحم منشط، معالجة كيميائية

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de valorisation des déchets agro-alimentaires (coquille de noix et grain d'olive) pour l'adsorption d'un colorant cationique par deux méthode, la premier consiste à utiliser ses déchets en forme naturel (biosorbant) et la deuxième consiste à la préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquille de noix et grain d'olive par voie chimique en utilisent un agent activant (acide nitrique) nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption a savoir la concentration initial, la masse d'adsorbant, la température, le PH du milieu.

Mots clés : adsorption ,bleu de méthylène, déchets agro-alimentaire, charbon actif, voie chimique.

Abstract:

This study is part of the recovery of agro-food waste (walnut shell and olive grain) for the adsorption of a cationic dye by two methods, the first is to use its waste in a natural form (biosorbent) and the second is the preparation and characterization of activated carbon from nutshell and olive grain in a chemical way using an activating agent (nitric acid). we have studied the influence of some parameters on the adsorption capacity, taking in consideration the initial concentration, the mass of adsorbent, the temperature, the pH of the environment.

Key words: adsorption, blue methylene, agro -food waste, activated carbon, chemical way