

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine : Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Valorisation des Bioressources végétales dans le
traitement de la margine**

Présenté par :

KHENDRICHE Kenza

SAIKI Daya

Devant le Jury composé de :

M^{me} IBOUKHOULEF Hamida	MCA	UMMTO	Présidente
M^r LATEB Yacine	MAA	UMMTO	Examinateur
M^{lle} SEBAOUI Ouiza	MRB	CRTSE	Encadreur
M^{me} YAHIAOUI Nouara	MAA	UMMTO	Co-encadreur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Nous remercions le directeur du laboratoire Monsieur **CHAOUCHI Ahcene** pour son accueil.

Nous adressons toute notre gratitude à notre encadreur **SEBAOUI Ouiza** pour nous avoir encadrés, nous la remercions pour la qualité de son encadrement exceptionnel, sa sympathie, sa patience et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous remercions aussi chaleureusement Mme **YAHIAOUI Nouara** pour son Co-encadrement et de nous avoir aidé à trouver des solutions afin de mieux avancer dans notre travail, pour sa gentillesse, sa disponibilité, tous ses judicieux conseils et tout le temps qu'elle nous a consacré.

Nos remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. À Mme **IBOUKHOULEF Hamida** pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury et à Mr **LATEB Yacine** pour son travail d'examineur. Nous les remercions pour avoir répondu à nos questions et pour leurs explications pendant la réalisation des expériences au laboratoire.

Nos sincères remerciements vont aux personnels de laboratoire valorisation des sous-produits oléicoles. Notre gratitude va à Mr **MOUSSAOUI Ramdane** pour toute l'aide qu'il nous a apporté.

Un grand merci à la famille **KHENDRICHE et SAIKI** pour leurs encouragements et pour leur soutien émotionnel et économique durant toute la période de notre scolarité.

Pour finir, nous adressons nos remerciements à ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.

Dédicace

A mes deux adorables et agréables parents, mes guides dans ma vie, le symbole
de tendresse

Ma chère mère Mme **KHENDRICHE Ouiza** et le généreux père

KHENDRICHE Ahmed

A mon cher frère Adam

A tous mes ami(e)s et mes camarades le long de mes études

KHENDRICHE Kenza

Dédicace

A mes deux adorables et agréables parents, mes guides dans ma vie, le symbole
de tendresse

Ma chère mère Mme **SAIKI Sadia** et le généreux père

SAIKI Mohammed Amechtoh

A mes chers frères

A tous mes ami(e)s et mes collègues le long de mes études

SAIKI Daya

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction 2

Partie 1 : Etude bibliographique

Chapitre I : Margines

I.1. Généralité sur la margines	3
I.2. Composition chimique des margines	3
I.2.1. Composition minérale	3
I.2.2. Composition organique	4
I.3. Impact des margines sur l'environnement	4
I.3.1. Pollution de l'eau	5
I.3.2. Pollution des sols et nappes phréatiques	5
I.3.3. Pollution de l'air	5
I.3.4. Réseau d'assainissement	5
I.4. Méthodes de traitement	6
I.4.1. Procédés thermiques	6
I.4.1.1. Evaporation naturelle	6
I.4.1.2. Evaporation forcée	6
I.4.2. Procédés biologiques	6
I.4.2.1. Traitement anaérobie	6
I.4.2.2. Traitement aérobie	7
I.4.3. Procédés physico-chimiques	7
I.4.3.1. L'oxydation avancée	7
I.4.3.2. Ultrafiltration-filtration	7
I.4.3.3. Coagulation-floculation	8
I.4.3.4. Adsorption	8
I.5. Valorisation des margines	8
I.5.1. Production du biogaz	8

I.5.2. Production du compost.....	8
I.5.3. Utilisation en alimentation animale.....	9
I.5.4. Production d'antioxydants.....	9
I.5.5. Saponification.....	9

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Description du phénomène d'adsorption.....	10
II.2. Types d'adsorption	11
II.2.1. Adsorption physique	11
II.2.2. Adsorption chimique.....	11
II.3. Mécanisme d'adsorption.....	12
II.4. Applications de l'adsorption.....	12
II.5. Approche théorique de la cinétique globale	13
II.5.1 Réaction globale d'adsorption	13
II.5.2. Modèles cinétiques.....	13
II.5.2.1. Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren	13
II.5.2.2. Modèle du pseudo-second ordre : modèle Ho et McKay.....	14
II.5.2.3. Modèle d'Elovich	14
II.5.2.4. Modèle de diffusion intra particulaire	14
II.6. Isothermes de l'adsorption.....	15
II.6.1. Isotherme de type I.....	15
II.6.2. Isotherme de type II	15
II.6.3. Isotherme de type III.....	16
II.6.4. Isotherme de type IV	16
II.6.5. Isotherme de type V	16
II.7. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	16
II.7.1. Modèle de Langmuir.....	16
II.7.2. Modèle de Freundlich	17
II.7.3 Modèle de Temkin	17
II.8. Etude thermodynamique de l'adsorption.....	18
II.9. Paramètres influençant sur l'adsorption	19
II.9.1. pH initial de la solution.....	19
II.9.2. Température	19

II.9.3. Dose de l'adsorbat.....	19
II.9.4. Temps de contact	19
II.10. Adsorbants	20
II.10.1. Les Biosorbants.....	20
II.11. Pelures de bananes.....	21
II.11.1. Structure cellulaire des peaux de la banane	21
II.11.2. Couleur.....	21
II.11.3. Composition biochimique	22

Références bibliographiques

PARTIE 2 : Expérimentations et résultats

Chapitre III. Techniques expérimentales

III.1. Matériels.....	23
III.1.1. Margines	23
III.1.2. Pelures de bananes.....	23
III.2. Méthodes	23
III.2.1. Opérations de prétraitement des margines.....	23
III.2.2. Opérations de préparation de la poudre des pelures de bananes (PPB).....	23
III.2.3. Adsorption des composés phénoliques.....	24
III.3. Analyses	25
III.3.1. Caractérisation physico-chimique du biosorbant.....	25
III.3.1.1. Teneur en eau (Humidité)	25
III.3.1.2 Teneur en cendres et en matière volatile.....	26
III.3.1.3. Analyse granulométrique	26
III.3.1.4. Détermination du pH de charge nulle de l'adsorbant	27
III.3.1.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	27
III.4.2. Caractérisation des margines	27
III 4.2.1. pH.....	28
III.4.2.2. Conductivité électrique	28
III.4.2.3. Densité	28
III.4.2.4. Turbidité.....	29
III.4.2.5. Teneur en eau et en matière sèche.....	29

III.4.2.6 Teneur en cendre et en matières volatiles	29
III.4.2.7. Teneur en composés phénoliques.....	30

Chapitre IV. Résultats et discussion

V.1.Caractérisation des margines.....	31
IV.2. Caractérisations du biosorbant (PPB)	32
IV.2.1. Analyses physico-chimiques	32
IV.2.2. pH de charge nulle de l'adsorbant.....	33
IV.2.3. analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	34
IV.3. Etude paramétrique de l'adsorption des CP sur la PPB	35
IV.3.1. Effet du pH.....	35
IV.3.2. Effet de la masse de l'adsorbant.....	36
IV.3.3. Effet du temps de contact	37
IV.3.4. Effet de la température	38
IV.4. Cinétique d'adsorption.....	40
IV.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)	40
IV.4.2. Modèle de pseudo second ordre	41
IV.4.3. Modèle de diffusion intra particulaire	42
IV.4.4. Modèle d'Elovich	43
IV.5. Etude thermodynamique de l'adsorption	45
Conclusion	47
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure II.1. Représentation schématique de l'adsorption. (D. R. Browing. 1974)	10
Figure II.2. Différence entre la physisorption et la chimisorption. (Laurette, 2004).....	12
Figure II.3. Classification des isothermes d'adsorption. (WEBER W. J. Jr. 1984).....	15
Figure III.1. Etapes de préparation de la poudre des pelures de bananes	24
Figure III.2. Dispositif des expériences d'adsorption.....	25
Figure III.3. Granulométrie de l'échantillon (la PPB)	27
Figure IV.1. pH de point de charge nulle du biosorbant.	34
Figure IV.2. Spectre IR de la poudre de la pelure de banane.....	35
Figure IV.3. Effet du pH sur le rendement d'adsorption des CP sur la PPB.	36
Figure IV.4. Effet de la masse de la PPB sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques des margines.....	37
Figure IV.5. Evolution du taux d'adsorption des CP en fonction du temps.	38
Figure IV.6. Influence de la température sur le rendement d'adsorption des CP sur la PPB .	39
Figure IV.7. Tracé de la forme linéaire du modèle de pseudo-premier ordre.....	41
Figure IV.8. Tracé de la forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre.	42
Figure IV.9. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de la diffusion Intraparticulaire.	43
Figure IV.10. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique d'Elovich.....	44
Figure IV.11. Tracés de l'équation de Van't Hoff de la biosorption des CP sur la PPB	45

Liste des tableaux

Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines utilisées.	31
Tableau IV.2. Principales caractéristiques de biosorbant PPB.	33
Tableau IV.3. Comparaison des rendements d'adsorption des CP sur le Biosorbant utilisé dans cette étude avec celles de la littérature.	40
Tableau IV.4. Paramètres cinétiques pour l'adsorption des CP des margines sur la PPB.	44
Tableau IV.5. Paramètres thermodynamiques de la biosorption des CP des margines sur PPB	46

Liste des abréviations

Å : Angstrom unité de longueur

CP : Composés phénoliques

DBO₅ : Demande biologique en oxygène en cinq jours

DCO : Demande chimique en oxygène

HCl : chlorure d'hydrogène

KJ/mol : Kilo Joule / mole

KOH : Hydroxyde de potassium

MES : Matière en suspension

MS: Matière sèche

MV: Matière volatile

mS/cm : Milli siemens / centimètre

NaCl : chlorure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

NTU : Unité de Turbidité Néphélométrique

PPB : poudre de la pelure de banane

pH : potentiel Hydrogène

pH_i : potentiel hydrogène initial

pH_f : potentiel hydrogène final

pH_{pzc} : potentiel Hydrogène de point de charge nulle

tr/min : Tours / minute

UV-Visible : Ultraviolet-Visible

Introduction

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, favorisant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution. Parmi les pollutions plus dangereuses nous citons celle engendrée par les composés phénoliques. Ces derniers sont rejetés dans le milieu aquatique par diverses activités industrielles telles que l'industrie de pétrochimie, de bois, de métallurgie et de papier... Ils sont également présents dans les eaux usées des procédés agro-industriels comme la transformation des tomates, la distillation du vin (Hunt et Baker ; 1980) et la production d'huile d'olive (Achak et al ; 2008).

L'industrie oléicole est une activité économique importante, concentrée principalement dans les pays méditerranéens, qui détiennent environ 95% de la production mondiale (Gharby et al., 2013). L'Algérie est l'un des pays qui présente une base productive qui s'élargit davantage en raison de la rentabilité de l'investissement dans cette activité. La superficie du secteur est passée de 165 000 à 380 000 hectares, de 1999 à 2014, soit une croissance de 130 %. Durant la même période, la production d'huile est passée de 19 000 à 450 000 tonnes (Mendil, 2014). Cependant, la trituration des olives génère, en plus de sa production principale qui est l'huile, deux résidus, l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines) (Zahari et al ; 2013). Les grignons ne posent pas de problèmes environnementaux majeurs de fait qu'ils sont réutilisés en industrie et en agriculture, alors que les margines ne subissent en général aucun traitement et sont souvent déversés dans la nature. Il en résulte un impact négatif sur l'environnement qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et le dégagement de mauvaises odeurs. Ces problèmes environnementaux sont attribués à la concentration élevée en matières organiques en particulier les composés phénoliques dans cet effluent. Cette concentration dépend du type de la technologie d'extraction, du cultivar et le stade de maturité des olives. Selon les procédés d'extraction, la transformation d'une tonne d'olives génère une quantité de 450 à 1200 litres de margine (Abichou et al., 2003).

Plusieurs méthodes ont été décrites pour l'élimination des composés phénoliques des margines, telles que la coagulation/floculation, la photo catalyse, le procédé Fenton, l'oxydation chimique, le procédé membranaire, l'extraction par solvant, etc... Cependant, Ces méthodes, à l'exception de l'adsorption, ont l'inconvénient d'un coût de revient très onéreux et génèrent des déchets secondaires comme la formation de grandes quantités de boues concentrées.

L'adsorption offre une simplicité de conception et de fonctionnement et dans de nombreux cas, elle génère des effluents traités de haute qualité. Elle est considérée comme un procédé particulièrement compétitif et efficace pour l'élimination des composés phénoliques des margines. La performance et l'efficacité de cette technique dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance et sa régénération.

Le matériau adsorbant le plus utilisé pour l'élimination des composés phénoliques des margines est le charbon actif (Bertin et al ; 2004). Cependant, le coût élevé et la nécessité d'un système de régénération coûteux font du charbon actif un matériau moins fiable économiquement comme un bon adsorbant (Ozkaya, 2006). Récemment, De nombreux adsorbants à base de sous-produits agricoles à faible coût ont été proposés en tant qu'alternatives moins coûteuses pour la réduction des composés phénoliques des margines. Parmi ces matériaux, nous citons le son de blé (Achak., et al, 2013), les graines de grenade (Papaoikonomou., et al, 2019) et le zeste d'orange (Ververi., et al, 2019).

A cet effet, nous avons opté dans notre étude pour l'utilisation de la pelure de banane comme biosorbant dans la réduction des composés phénoliques des margines. L'effet des paramètres pH initial, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la température sur le taux d'élimination des composés phénoliques des margines a été étudié.

Le travail de ce mémoire est divisé en deux parties:

- La première partie comprend deux chapitres traitant respectivement des généralités sur les margines et l'adsorption.
- La deuxième partie décrit la méthode expérimentale mise en œuvre pour la préparation de la poudre du biosorbant et la réalisation des expériences d'adsorption, suivie des résultats et leurs discussions.

Partie 1. Etude bibliographique

Chapitre I. Margines

La culture de l'olivier en Algérie remonte à la plus haute antiquité, elle représente l'activité arboricole la plus dominante du pays du point de vue superficie. L'olivier n'a aucune difficulté à croître et se développer dans les régions où les conditions sont les plus critiques. L'industrie oléicole engendre en plus de la production d'huile d'olive deux sous-produits solide et liquide en l'occurrence la margine. En effet, celle-ci rejetée dans la nature sans subir de traitements possède un impact négatif sur l'environnement.

I.1. Généralités sur les margines

Les margines, appelées aussi eaux de végétation sont des effluents issus de l'extraction de l'huile d'olive. Elles ont un aspect trouble, une coloration brun-rougeâtre à noire. Les margines sont composées d'environ 90% d'eau, de 7 à 15 % de matière organique et de 1 à 2 % de substance minérale (Fiestas Ros de Ursinos 1981). La composition importante des margines en eau provient du fruit, de l'eau utilisée pour la trituration, ainsi que par l'eau contenue dans la cellule de la drupe, les eaux de lavage et celles liées au processus de traitement (Di-Giovacchino, 1996 ; Nefzaoui, 1987, Aissam, 2003).

I.2. Composition chimique des margines

La composition chimique des margines est assez variable, complexe et hétérogène. Cette variation est due essentiellement aux facteurs suivants : stade de maturation des olives, variété des oliviers, temps de stockage, processus d'extraction, conditions climatiques, degré de maturation des fruits, stade de maturation des olives et le procédé d'extraction d'huile d'olive.

Les margines sont caractérisées par un pH acide compris entre 4,5 et 5, d'une densité voisine de celle de l'eau potable et d'une conductivité électrique comprise entre 10 et 16 mS/cm (Fiestas, 1981 ; Hamdi, 1993). Les concentrations maximales de la DBO₅ et de DCO des margines peuvent atteindre respectivement 100 et 200 (g/L) (Sayadi et Ellouze, 1993).

Les teneurs en matières sèche (MS) et en Matières volatiles (MV) sont variées entre 120 à 170 g/L et 88 à 105 g/L respectivement, concernant les matières en suspension (MES) leur valeur varie entre 1 à 2 g/L (Fiestas, 1981 ; Hamdi, 1993).

I.2.1. Composition minérale

Les margines comportent des quantités significatives de sels minéraux. Une proportion de 80% de ces sels sont solubles (phosphates, sulfates et chlorures) et 20% sont insolubles (carbonates et silicates). Les éléments les plus représentatifs sont le potassium (47%), les carbonates (21%), les phosphates (14%) et le sodium (7%) (Fiestas Ros de Ursinos & Borja, 1992).

I.2.2. Composition organique

La composition organique des margines est très complexe et variable. Elles contiennent plusieurs composés de nature et de concentrations différentes. Ce sont les sucres, les lipides, les polyphénols, les polyalcools, les protéines, les composés azotés, les glucides et les acides organiques (Hamdi, 1993a, Hamdi, 1993b). La fraction organique contient 2 à 15% de composés phénoliques qui correspondent à une concentration de 3 à 10 g/L (Andreoni *et al.*, 1986). Ils sont considérés parmi les constituants les plus importants des margines. En effet ils sont en grande partie responsables du pouvoir polluant des margines mais ils présentent l'avantage d'avoir des vertus thérapeutiques intéressantes. Parmi les composés phénoliques présents dans les margines, les acides phénoliques constituent le groupe le plus vaste et le plus répandu (acide caféique, acide p-coumarique, acide vanillique,...). Ces effluents d'huilerie renferment aussi des alcools phénoliques dont les plus rencontrés sont : 4-Hydroxyphényléthanol (tyrosol) et 3,4- dihydroxyphényléthanol (Hydroxytyrosol). Ce dernier possède une activité antioxydante très importante recherchée dans le domaine agroalimentaire, cosmétique et pharmaceutique (D'Angelo *et al.*, 2005 ; Hamden *et al.*, 2009). Les composés phénoliques des margines à haut poids moléculaire sont essentiellement des tanins dont la concentration peut atteindre 12 g/L (Balice *et al.*, 1982).

Les glucides contiennent principalement des composés ligno-cellulosique et des pectines (Fernandez Diaz, 1983, cité dans Hamdi, 1991) et d'autres sucres simples sont aussi présents comme le glucose, le saccharose, le mannose, l'arabinose, le raffinose et la xylose. (Salvemini, 1985, cité dans Hamdi, 1991).

La portion azotée est essentiellement présentée par les protéines. Dans les margines presque tous les acides aminés sont présents. Les plus abondants sont l'acide aspartique, l'acide glutamique, la proline et la glycine (Ranalli, 1991a ; Capasso *et al.*, 2002a).

Les principaux acides organiques rencontrés sont les acides fumarique, glycérique, lactique, malique et malonique. (Fiestas Ros De Ursinos, 1981; Salvemini, 1985).

La concentration des acides gras contenue dans les margines dépend du procédé d'extraction utilisé, elle varie entre 0,02 et 1%. L'acide oléique est le plus abondant, il représente 65% de la totalité de l'huile. (Hamdi, 1991).

I.3. Impact des margines sur l'environnement

Le rejet des margines reste jusqu'à présent un problème écologique prépondérant ainsi qu'un redoutable souci pour les pays producteurs d'huile d'olive où de larges volumes sont produits dans des intervalles de temps très brefs s'étendant de novembre à avril. Elles sont déversées

dans la nature sans aucun traitement préalable, peuvent causer des dégâts considérables à l'environnement. Parmi les différentes sources de nuisance des margines, nous avons :

I.3.1. Pollution de l'eau

Les margines sont rejetées le plus souvent dans des récepteurs naturels, des cours d'eau, sans aucun contrôle préalable et nuisent fortement à la qualité de ces eaux de surface, la très forte charge en matières organiques empêche ces eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances. La coloration des eaux naturelles due aux tanins est l'un des effets les plus visibles de la pollution. De plus, la teneur élevée en sucres réducteurs provoque la prolifération des micro-organismes, ceci diminue la disponibilité de l'oxygène pour d'autres organismes vivants et entraîne un déséquilibre de l'écosystème aquatique, de même que l'accumulation du phosphore provoque l'eutrophisation des eaux et favorise la multiplication de pathogènes (Lacomelli, 2000). Les lipides présents dans les margines forment un film impénétrable à la surface des rivières et ses bords empêchent la pénétration de la lumière et l'oxygène.

I.3.2. Pollution des sols et nappes phréatiques

Le rejet des margines non traitées dans la nature engendre le colmatage, la dégradation et la modification des propriétés des sols (Fiestas et Borja, 1992, cité par Aggoun-Arhab, 2016 et Achaket *al.*, 2008). Le caractère visqueux des margines entraîne la formation d'un dépôt huileux qui provoque l'imperméabilisation du sol dans un premier lieu et son asphyxie par la suite. En outre, l'épandage des margines très riches en éléments azotés, peut causer la pollution des nappes phréatiques (Moreno *et al.*, 1987 ; Yesilada *et al.*, 1999).

I.3.3. Pollution de l'air

La décharge des margines dans les bassins d'évaporation à ciel ouvert, sur les terres ou dans les eaux naturelles génère des processus de fermentation et l'émission de plusieurs gaz, notamment le méthane, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène (Niaounakis et Halvadakis, 2004). Ces gaz conduisent aux dégagements d'odeurs désagréables et un déséquilibre de l'écosystème.

I.3.4. Réseau d'assainissement

Les huiles et graisses des margines déversées dans un réseau d'égout figent sur les parois des canalisations. Elles forment une couche grasseuse qui réduit à long terme la capacité du réseau. Il y a fermentation des composés organiques et formation d'hydrogène sulfureux.

L'acidité des margines attaque et dégrade le béton et les parties métalliques, si les activités des huileries sont arrêtées, les effluents forment avec le calcaire de gros blocs de pierres, en effet les eaux usées dans le réseau contiennent du calcaire dissout, et puisque la chaleur favorise la précipitation de ce dernier, il s'agglomère avec la matière organique contenue dans les margines, donnant des agrégats qui provoquent des blocages au niveau de la canalisation.

I.4. Méthodes de traitement

Les techniques de traitement des margines sont basées sur différents procédés, ces traitements peuvent être subdivisés en trois groupes qui peuvent être utilisés séparément ou combinés : procédés thermiques, procédés biologiques et procédés physico-chimiques (Achak *et al.*, 2008).

I.4.1. Procédés thermiques

Elle existe plusieurs techniques de traitement par ce procédé, à titre d'exemple, nous citons :

I.4.1.1. Evaporation naturelle

Ce procédé consiste à stocker les margines dans des bassins de faibles profondeur (60 à 70 m). Elles sont ensuite séchées pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois selon les conditions climatiques. L'inconvénient avec ce procédé c'est qu'il génère des problèmes d'odeurs et une faible biodégradation (Aissam *et al.*, 2002).

I.4.1.2. Evaporation forcée

C'est un procédé qui consiste à introduire des panneaux évaporateurs au niveau des bassins de stockage des margines pour faciliter leur évaporation. Lorsque le niveau de cette dernière souhaité est atteint dans le réservoir, l'aspersion est stoppée. Le concentrât est alors pompé dans un second bassin prévu à cet effet (Aissam, 2003).

I.4.2. Procédés biologiques

Les techniques de traitement les plus utilisées dans ce cas sont :

I.4.2.1. Traitement anaérobie

C'est un procédé biochimique de fermentation dans lequel les substances organiques telles que les protéines, les lipides ou les hydrates de carbone sont dégradés par fermentation, ce traitement demande peu d'énergie et produit peu de rejets que le traitement biologique aérobie (Fiestas Ros Ursinos *et al.*, 1982a; Hamdi, 1992, 1993); Hamdi et Garcia, 1991; Sayadi *et al.*, 2000). Il présente aussi l'avantage de produire du méthane et de limiter les dégagements de

mauvaises odeurs. Par contre, il est aussi très limité à cause de la toxicité élevée des composés phénoliques et des tanins, de la faible biodégradabilité des polymères de couleur foncée et de l'acidification des réacteurs (Rober et al., 1999 ; Ergüderet al., 2000).

I.4.2.2. Traitement aérobie

Ce mode de traitement est utilisé comme une étape de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie des margines, dont le but est de réduire la teneur en polyphénols et leur toxicité associée. En effet les microorganismes aérobies dégradent les composés organiques par oxydation avec l'oxygène de l'air ou l'oxygène pur. Ils utilisent la plupart de ces composés organiques présents dans le milieu pour leur nutrition et leur reproduction. Ce traitement pose un problème épineux qui réside dans la consommation importante en oxygène et l'utilisation des dispositifs aérobies se heurte au coût élevé de la construction et l'exploitation des installations. Les temps requis sont élevés, entre 15 et 25 jours ce qui augmente le temps de stockage (El Hajjouji et al ., 2007).

I.4.3. Procédés physico-chimiques

Dans ce cas, plusieurs techniques sont employées, tel que :

I.4.3.1. L'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis comme des procédés de traitement des eaux à des températures et pression ambiantes, dont lesquels les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés. Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation faisant appel à des intermédiaires radicalaires, particulièrement les radicaux hydroxyles HO[•] (Iboukhoulef.H., 2014).

I.4.3.2. Ultrafiltration-filtration

L'ultrafiltration est un procédé de séparation physique utilisant une membrane de filtration pour séparer la phase dissoute de la phase liquide suivant la taille des particules. Ce procédé a des avantages comme la rétention des solides et l'élimination d'une grande partie des composés organiques dissous. Tandis que des inconvénients à savoir l'engorgement du filtre et le coût d'investissement trop élevé (Edeline ., 1992).

I.4.3.3. Coagulation-floculation

Elle consiste à favoriser l'agglomération des particules hydrophiles par des tensioactifs ou coagulants. L'inconvénient majeur de ce traitement réside dans le fait qu'on a un simple transfert de la pollution de l'état soluble à l'état boueux (MOTTOT., 2000).

I.4.3.4. Adsorption

Le traitement des margines par adsorption est une technique très employée pour l'élimination des polluants organiques. Elle est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces en raison de sa facilité de mise en œuvre, son faible coût et l'insensibilité aux substances toxiques comparée à d'autres techniques de traitement, particulièrement si l'adsorbant est peu onéreux et disponible tel que les biosorbants (Anjali.S.,2012). L'efficacité du processus d'adsorption est gouvernée par les propriétés de l'adsorbant telles que sa surface de contact, la distribution des pores, la nature et distribution des groupes fonctionnels et la polarité ainsi que par les paramètres utilisés lors du processus d'adsorption (pH, température, temps de contact...) (Volesky ., 2007).

I.5. Valorisation des margines

L'abondance d'éléments nutritifs minéraux et organiques présents dans les margines a mené les chercheurs à développer plusieurs procédés de valorisation de cet effluent, soit à l'échelle de laboratoire ou bien à l'échelle pilote (Fiestas Ros de Ursinos, 1981).

I.5.1. Production du biogaz

La digestion anaérobie pour produire du bio méthane est une technique bien établie et largement étudiée, depuis déjà un demi-siècle (Nefzaoui A. 1988). Elle permet de transformer environ 80% des substances organiques en biogaz (65 à 70% de méthane). La biométhanisation permet alors de dépolluer les eaux de végétation ainsi que de produire de l'énergie (Nefzaoui, 1987; Loulan et Thelier, 1987, cité parAissam, 2003).

I.5.2. Production du compost

Le compostage est l'une des techniques de recyclage des margines. Ces dernières sont adsorbées sur un substrat solide avant d'être utilisé comme un compost (A.Yaakoubi et al., 2009). Donc, ce compost s'obtient principalement par une dégradation aérobie-anaérobie de substance organique des résidus (margines + résidus agricoles).

I.5.3. Utilisation en alimentation animale

Les eaux de végétation ont été utilisées directement comme aliment pour le bétail. Seulement, cette pratique présente un risque, à cause des taux élevés en sodium et en composés phénoliques qui peuvent engendrer un effet antitrypsique (Aissam.H, 2003).

I.5.4. Production d'antioxydants

Parmi les composés phénoliques présents dans les margines, on distingue : l'acide caféique, le tyrosol et l'acide 4-hydroxy-benzoïque. Tous ces composés sont caractérisés par une forte activité antioxydante et sont, par conséquent, d'un grand intérêt dans le domaine cosmétique, industries pharmaceutique et agroalimentaire. Après, élimination des solides en suspension par filtration, tous les composés qui ont un intérêt potentiel peuvent être récupérés par des procédés physico-chimiques tels que l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse (Saladino et al., 2001).

I.5.5. Saponification

Vu le taux de graisse que contiennent les margines elles peuvent aussi être utilisé pour la saponification. La fabrication du savon consiste à hydrolyser un ester ou un alcool, sous l'effet d'une base forte (NaOH ou KOH) à une température comprise entre 80 et 100°C, le mélange réactionnel obtenu est séparé en deux phases, une aqueuse riche en glycérine et une seconde plus lourde qui est le savon (Elkacemi.R et al., 2017).

Chapitre II. Généralité sur l'adsorption

La technique de traitement des effluents par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20^{ème} siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption.

II.1. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, qui résulte de l'existence de forces attractives non compensées sur la surface, où une substance (soluté ou adsorbat) présente dans une solution est extraite de la phase liquide et concentrée sur la surface d'un matériau solide (ou adsorbant) (Figure II.1).

Les interactions responsables de l'adsorption peuvent être des forces de Van der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues facilement. La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz: elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis en monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores. Une image est celle de la formation de buée sur une vitre froide allant jusqu'à la formation d'eau liquide. On comprend l'utilité de solides microporeux à grande surface interne pour obtenir de grandes quantités fixées dans un petit volume. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions ayant lieu entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Douara.2015).

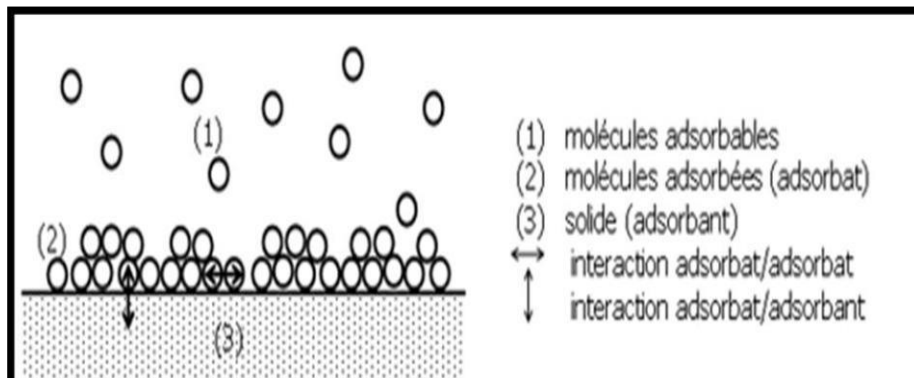


Figure II.1. Représentation schématique de l'adsorption. (D. R. Browning. 1974)

II.2. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

II.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle met en jeu une chaleur d'adsorption assez faible qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹. La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères (Douara, 2015).

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ · mole⁻¹.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

II.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires (Figure II.2) (Douara.2015).

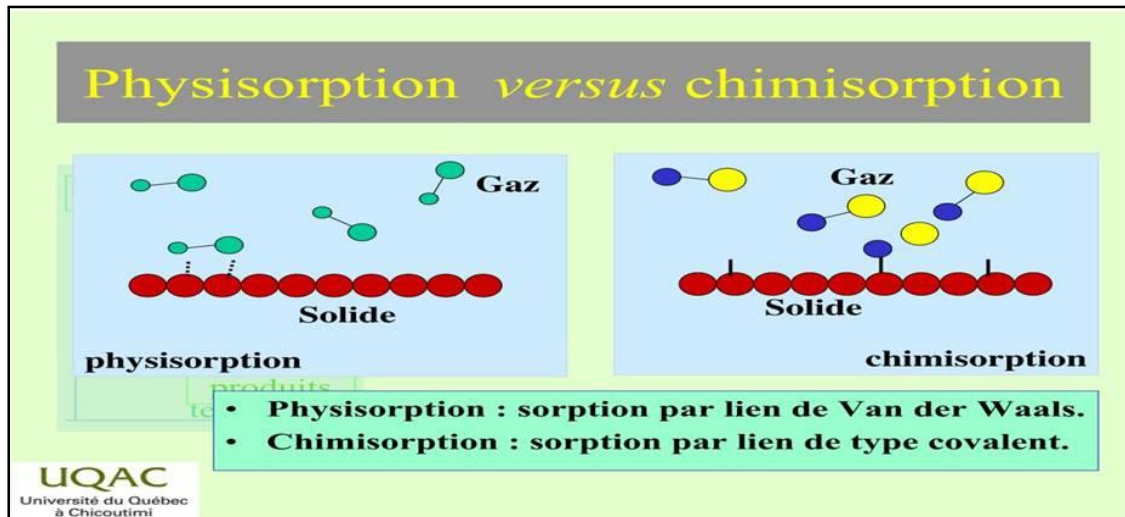


Figure II.2. Différence entre la physisorption et la chimisorption. (Laurette, 2004)

II.3. Mécanisme d'adsorption

La réaction d'adsorption d'un soluté peut être réalisée en plusieurs étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans certaines conditions. Supposons que l'adsorption soit effectuée sur un adsorbant poreux, l'adsorption du soluté dans ce cas s'effectue en 4 étapes principales (Cheknane, 2011) :

- ✓ le transport du soluté jusqu'au voisinage de la surface externe de l'adsorbant. Cette étape résulte d'un phénomène de diffusion moléculaire.
- ✓ le transfert de la matière de l'extérieur de l'adsorbant à l'intérieur des pores.
- ✓ la fixation du soluté à la surface de l'adsorbant. Cette étape est souvent très rapide et n'influe pas sur le processus global.
- ✓ le transfert du soluté sur la surface de régions de concentration en phase adsorbée élevée vers des zones de faible concentration. Cette étape est appelée diffusion interne dans le solide ou migration de surface.

II.4. Applications de l'adsorption

Les nombreuses applications de l'adsorption sont (Koller ; 2004) :

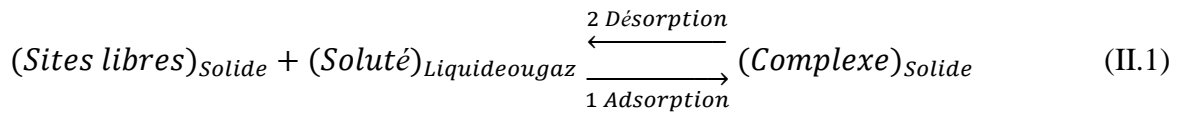
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse chimique ;
- La récupération de solvant et l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;

- La chromatographie gazeuse (méthodes de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

II.5. Approche théorique de la cinétique globale

II.5.1 Réaction globale d'adsorption

La réaction de sorption d'un soluté (ou adsorbat) en solution sur un adsorbant (ou solide) pour conduire à des complexes de surface entre le soluté et le solide peut être schématisée par l'équation II.1: Globalement, l'expression cinétique de cette réaction désorption doit s'appuyer sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption proprement dite (constante de vitesse k_{ads} ou k_1) et de sa réaction inverse désorption ($k_{dés}$ ou k_{-1}) les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre k_0 .



II.5.2. Modèles cinétiques

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques. Ho Y.S. and McKay, G. (2000)) nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides (Lagergren S. (1898), Subbaiah M. V. et al. 2009).

II.5.2.1. Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (II.2)$$

Où :

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t . k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}).

Après intégration de l'Equation (II.2) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (II.3)$$

II.5.2.2. Modèle du pseudo-second ordre : modèle Ho et McKay

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

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

Après intégration de l'équation (II.4) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivant :

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

II.5.2.3. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat - adsorbant [Low, 1960]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta * q_t)} \quad (\text{II.6})$$

Avec q_t représente la capacité d'adsorption au temps t (en mg/g), α est le taux initial d'adsorption (en mg/g.mn) et β est la constante de désorption (en g/mg), liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

La forme intégrée de l'équation (II.6) est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta + \ln t) \quad (\text{II.7})$$

II.5.2.4. Modèle de diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particulaire permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans la cinétique d'adsorption. Il est défini par l'équation suivante (Weber et Morris, 1963) :

$$q_t = k_{id} \times t^{1/2} + C \quad (\text{II.8})$$

Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/(g.mn^{1/2})) et C est une constante qui donne une idée de l'épaisseur de la couche limite (en mg/g).

II.6. Isothermes de l'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Les isothermes d'adsorption des substances dissoutes sont analogues par leurs formes générales aux isothermes d'adsorption relatives aux gaz. La figure II.3 illustre la forme de chaque type d'isothermes, selon la classification proposée par Brunauer-Emett-Teller (BET) ; 1938. Avec : $x = P / P_0$; P : pression à l'équilibre; P_0 : pression de vapeur saturante;

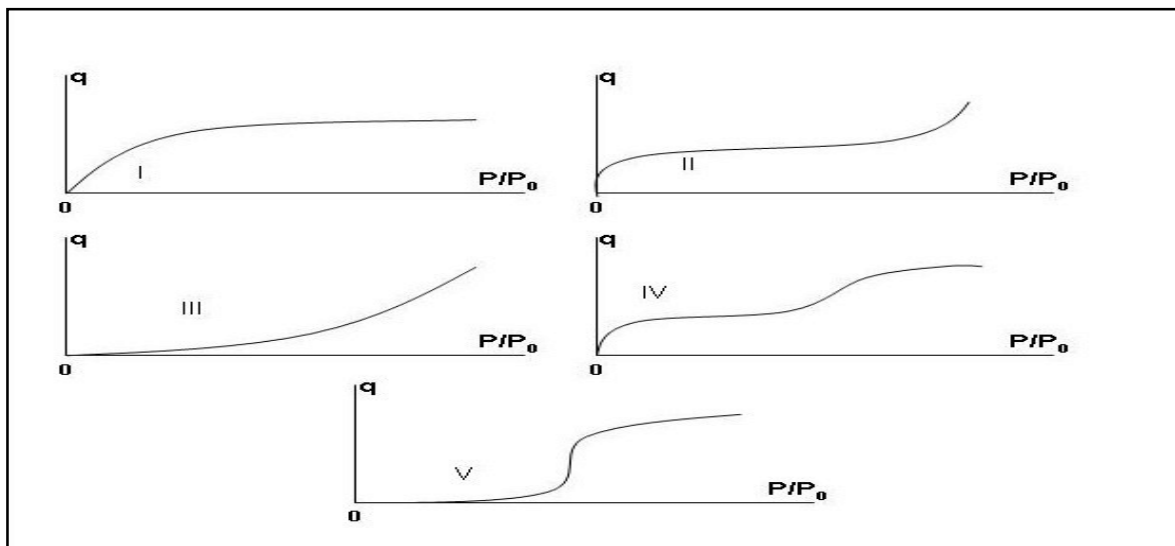


Figure II.3. Classification des isothermes d'adsorption. (WEBER W. J. Jr. 1984)

II.6.1. Isotherme de type I

L'isotherme de type I représente la formation d'une couche mono moléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou "micropores" de diamètre inférieur à 25 \AA environ. Puisque les diamètres des micropores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de l'adsorbat, les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions (Chitour. S. E. (1992)).

II.6.2. Isotherme de type II

Rencontrée très fréquemment, l'isotherme de type II s'obtient quand les couches poly moléculaires n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une

couche mono moléculaire. Ce type d'isotherme est donné par des solides non poreux ou à macropores supérieur à 500Å° (Chitour. S. E.1992 ; C. O. I. 2009 a).

II.6.3. Isotherme de type III

Ce type d'isotherme est assez rare, il indique la formation de couche poly moléculaire dès le début d'adsorption, et avant que la surface ait été recouverte, cela veut dire que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels ou les forces d'attractions sont les plus intenses (Chitour. S. E. (1992)).

II.6.4. Isotherme de type IV

Cette isotherme s'observe dans le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000Å°. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches poly moléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. La poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée (Chitour. S. E. (1981)).

II.6.5. Isotherme de type V

Cette isotherme, est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions c'est à dire que la poly couche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C'est une isotherme très rare, caractéristique du solide poreux, ayant de diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV (Chitour. S. E. 1981).

II.7. Modèles d'isothermes d'adsorption

Les propriétés de surface des adsorbants peuvent être déterminées par les études d'isothermes d'adsorption. Il existe dans la littérature un grand nombre de modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes du processus d'adsorption. Les modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption de type I. Il est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes (Langmuir, 1918) et est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La surface du solide est uniforme,
- ✓ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support,
- ✓ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée,

- ✓ Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution (une énergie d'adsorption constante),
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation empirique de l'isotherme de Langmuir (II.9) est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (II.9)$$

Avec :

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

q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

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

b : constante d'équilibre (L/mg).

II.7.2. Modèle de Freundlich

Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante (Freundlich, 1926) qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz. Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou méso poreux important. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (II. 10)$$

Avec ;

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

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

K_f : capacité d'adsorption (L/g) ;

n : intensité d'adsorption.

II.7.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement (Temkin, 1941). Cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante (Temkin et Pyzhev, 1940) :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \times \ln(K_T \times C_e) \quad (\text{II.11})$$

Où q_e est la quantité d'ions métalliques adsorbés à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L), R est la constante universelle des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température absolue (K), b_T est la chaleur d'adsorption (kJ/mol) et K_T est la constante d'équilibre (L/mg).

II.8. Etude thermodynamique de l'adsorption

D'une façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation :

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_c \quad (\text{II.12})$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température (K) et K_c est la constante de distribution de sorption à l'équilibre qui est défini comme :

$$K_c = \frac{(C_{ads})_e}{C_e} \quad (\text{II.13})$$

Avec $(C_{ads})_e$ et C_e sont, respectivement, les concentrations (mg/L) à l'équilibre des composés phénoliques adsorbés et dans la solution. La valeur $(C_{ads})_e$ est calculée comme la différence entre la concentration initiale et la concentration restante des composés phénoliques en solution dans des conditions d'équilibre.

L'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation qui relie ces 03 grandeurs thermodynamiques est :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.14})$$

Les valeurs de ΔG° et ΔS° sont déterminés en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (\text{II.15})$$

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est donné par la valeur de l'énergie d'activation du processus d'adsorption. Les constantes de vitesse du

modèle second ordre sont utilisées pour estimer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius:

$$K_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right) \quad (\text{II.16})$$

II.9. Paramètres influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat est influencé par de nombreux paramètres comme le pH initial de la solution, la concentration de l'adsorbat, la quantité de l'adsorbant, le temps de contact, la température, la vitesse d'agitation et les paramètres liés à l'état de l'adsorbant et de composé adsorbée.

II.9.1. pH initial de la solution

Lors de l'adsorption, la valeur du pH de la solution joue souvent un rôle important. L'adsorption est maximale au point isoélectrique de l'adsorbant, car les liaisons avec l'eau sont minimales.

II.9.2. Température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans la plupart des cas des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique. Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimisorption endothermique (Chitour. S. E. 1992).

II.9.3. Dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose de l'adsorbant est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du l'adsorbant par unité de solution traitée (Douara.2015).

II.9.4. Temps de contact

L'adsorption des substances sur l'adsorbant en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant - adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption (Douara.2015).

II.10. Adsorbants

Les matériaux adsorbants sont des solides poreux, naturels ou synthétiques, se présentant sous forme de granulés, de poudre ou de solide filés. Ces matériaux sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique qui détermine la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. La majorité des solides sont des adsorbants, mais seulement ceux qui possèdent une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux. Parmi ces matériaux, on distingue les adsorbants inorganiques (gel de silice, zéolites, alumines et argiles activées), les charbons actifs et les biosorbants.

II.10.1. Les Biosorbants

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de leur production à partir de matières premières renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable (Rocher, 2008). Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables, non toxique, biocompatibles et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

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

✓ Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse. Cette dernière est constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques (Crini, 2006). Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, afin d'éliminer les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture (Chandra Sekharet al., 1998).

✓ Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce

aux groupements poly hydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. Du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines (Kumar, 2006).

II.11. Pelures de bananes

La banane est le fruit le plus répandu dans presque tous les pays tropicaux. En tant que sous-produits agroalimentaires, les peaux représentent environ 30-40g /100g du poids du fruit et peuvent contribuer d'une manière significative à certains problèmes écologiques si des mesures adéquates pour leur ramassage ne sont pas prises.

II.11.1. Structure cellulaire des peaux de la banane

La peau se compose de plusieurs assises cellulaires qui sont :

- ❖ L'épiderme qui est constitué de cellules très serrées assurant une bonne protection contre les insectes et les champignons.
- ❖ Le parenchyme qu'il est constitué de plusieurs couches cellulaires d'autant plus lâches que l'on se rapproche de la pulpe.
- ❖ Les faisceaux cribro-vasculaires qui servent au transport de l'eau et des nutriments.

II.11.2. Couleur

Une banane verte contient deux classes de pigments vert (chlorophylle) et jaune (carotène). Pendant la maturation, la chlorophylle est dégradée progressivement par l'action des chloro phyllases révélant ainsi le carotène. Généralement dans le commerce, sept stades de maturation sont déterminés visuellement (Li et al., 1997). Ces stades de maturité sont définis en fonction des teneurs en amidon et en sucres totaux pour chacun d'eux. Les conditions de stockage des fruits ont une influence sur le mûrissement et par conséquent, le changement de couleur qui traduit ce mûrissement (Chen, 2002).

II.11.3. Composition biochimique

La composition biochimique de pelure de la banane varie selon la variété, l'évolution des conditions du milieu, d'une période à l'autre de la vie du bananier (Martin-Prevel, 1982). Sa pulpe représente 60 à 65% du fruit. C'est un aliment hautement énergétique (379 kJ pour 100 g) dont les hydrates de carbone sont facilement assimilables. Sa teneur en lipides et en protides est faible, mais elle est riche en fibres.

La peau contient des amines qui sont responsables de certains effets thérapeutiques et de nombreuses vitamines, des matières minérales, ce qui la rend intéressante au niveau nutritionnel. Les glucides disponibles sont présents en quantités intéressantes. Les protéines et les lipides sont en très faible proportion, voire quasi-absents pour ce qui est des lipides (Happi- Emaga et al., 2007).

Les principaux constituants de la peau sont en pourcentage du poids frais : l'eau (89,45), les glucides totaux (2,29), les sucres totaux (2,06), le saccharose (1,55), les pectines (0,58), les sucres réducteurs (0,51), les lipides (0,50) et l'amidon (0,23). Elle constitue aussi d'autres éléments actifs qui ont des différentes activités biologiques telles que l'activité antioxydante, antidépresseur, anti-inflammatoire, hépato-protectrice vasculo-protectrice, antiallergique, antiulcéreuse, anti-tumorale, antimicrobienne et antifongique (Havsteen, 1983).

Les déchets de banane ont été utilisés comme matériau pour la préparation des adsorbants. A titre d'exemple, en greffant le polyacrylamide (PGBS) ayant le groupement $-\text{COOH}$ (PGBS-COOH) sur la tige de banane en utilisant le système initiateur redox par $\text{Fe}^{2+} \text{H}_2\text{O}_2$ [165 ; 166], permet d'obtenir un bon adsorbant pour l'élimination de Co(II) des solutions aqueuses.

Plusieurs études ont été menées pour illustrer l'efficacité d'élimination des composés phénoliques des margines par les pelures de banane. Parmi ces travaux, on trouve celui réalisé par (Achak et coll). Ces auteurs ont déterminé le potentiel d'application de l'écorce de banane comme un biosorbant pour l'élimination des composés phénoliques à partir des eaux usées issues des moulins d'olives (achak et al(2009)). Les pelures de banane traitées ont été aussi utilisées dans le traitement des margines (Ali A et Saeeda K. 2015).

Références bibliographiques

Abichou M., BenRouina B., Taamallah H., et Gargouri K. (2003). Essais de valorisation des margines par épandage en oliveraies. *Revue Ezzaitouna*, 09, pp.21.

Achak M., Ouazzani N., Yaacoubi A., Mandi L. (2008). Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essai de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium (Charaterization of modern olive mill waste water and its treatment by lime and aluminium sulphate, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 21(1), 53-67.

Achak M., Hafidi A., Mandi L., Ouazzani N. (2013). Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by adsorption onto wheat bran. *Desalination and Water Treatment*, 52, 2875–2885.

Achak M., Hafidi A., Ouazzani N., Sayadi S., Mandi L. (2009). "Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies", *Journal of Hazardous Materials* 166, 117–125.

Aggoun-Arhab M. (2016). Caractérisation de la composition en micro constituants des margines issues de la production oléicole et utilisabilité comme complément dans la ration chez la vache laitière (Thèse de doctorat, Institut National de l'Alimentation et des Technologies Agroalimentaire).

Aissam H., Errachidi F., Merzouki M., Benlemlih M. (2002). Identification of the yeasts isolated from the Olive Mill Wastewater and study of catalase activity cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé, vol 7, pp. 23-30.

Aissam H. (2003). Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase (Thèse de doctorat, Université Sidi Mohamed ben Abdellah).

Ashraf Ali et Khalid Saeed. (2015). Phenol removal from aqueous medium using chemically modified banana peels as low-cost adsorbent. *Desalination*, vol 57, pp.11242-11254.

Anjali S., Alka T., Bajpai A K. (2012). Adsorption of o-nitro phenol onto nano iron oxide and alginate microspheres: Batch and column studies. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. 6, 161-173.

Bertin L., Berselli S., Fava F., Petrangeli-Papini M., Marchetti L. (2004). Anaerobic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with granular activated carbon and "Manville" silica beads. *Water Research*. 38, 3167–3178.

Balice V., Boari G., Cera O., Abbaticchio P. (1982). Indagine analitiche sulle acque di vegetazione. *Nota 1. Inquinamento*. 7, 49-53.

Brunauer S., Emmett P H. (1938). Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60 (2), pp. 309-319.

Crini G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresources. Technology*, 97, pp. 1061-1085.

Capasso R., De Martino A., Arienzo M. (2002a) Recovery and characterization of the metal polymeric organic fraction (polymerin) from olive oil mill wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (10), 2846-55.

C. O. I. (2009 a). Production mondiale d'huile d'olive, tableau 1. Novembre 2009.

Chandra Sekhar K., Subramanian S., Modak J M., Natarajan K A. (1998). Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *International Journal of Mineral Processing*, 53(1-2), pp. 107–120.

Cheknane B. (2011). Contribution à l'étude de l'adsorption de colorants basiques d'effluents industriels sur une argile pontée granulée. (Thèse de doctorat, Université de Limoges).

Chitour S E. (1981). *Chimie des surfaces: Introduction à la catalyse*. Edition OPU Alger.

Chitour S E. (1992). *Physico-chimie des surfaces. Volume II*. Edition OPU Alger.

Di-Giovacchino L., Mascolo A., Seghetti L. (1988). Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive. *La Rivista delle Sotanze Grasse*. 65. 1988, Vol 65, Num 7, pp. 481-488.

Douara N. (2015). Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement (Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem).

El Hajjouji H., Fakharedine N., Ait Baddi G., Winterton P., Bailly J R., Revel J C., Hafidi M. (2007). Treatment of olive mill waste-water by aerobic biodegradation: An analytical study using gel permeation chromatography, ultraviolet-visible and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresource Technology*, vol 98 (18), pp. 3513-3520

Edeline F. (1992). *L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie*. Edition. Cebedoc; Lavoisier.

Elkacemi R., Kamil N., Bennajah M. (2017). Nouvelle Méthode de Récupération des Polyphénols et d'autres Composants à partir des Margines Marocaines. Revue de l'Entrepreneuriat et de l'Innovation, Vol I N° 3.

Ergüder T H., Güven E., Demirer G N., Göksel N., Metin Duran., Örgen Ugurlu & Ulas Tezel (2000). Anaerobic treatability and biogas production potential studies of different agro-industrial wastewaters in Turkey. Department of Environmental Engineering, Middle East Technical University, Ankara, Turkey. Biodegradation 11: 401–405.

Freundlich H M F. (1926). Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK.

Gharby S., Harhar H., Bouzoubaa Z., Roudani A., Chafchaoui I., Kartah LB et Charrouf Z. (2013). Effet des Polyphénols extraits des margines sur la stabilité de l'huile de tournesol. Journal of Materials and Environmental Science. 5 (2), pp.464-469.

Hamdi M. (1991). Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive. (Thèse de doctorat, Université de Provence).

Hamdi M., Khadir A., Garcia J L. (1991). The use of *Aspergillus Niger* for the bioconversion of olive mill waste-waters. Microbiologie appliquée et biotechnologie, 34(6).

Hamdi M., Ellouz R. (1992). Bubble Column Fermentation of Olive Mill Wastewaters by *Aspergillus Niger*. Journal de technologie chimique et biotechnologie, 54 (4), 331-335.

Hamdi M. (1993 a.) Future prospects and constraints of olive mill wastewaters use and treatment: A review. Perspectives d'avenir et contraintes de l'utilisation et du traitement des eaux usées des moulins à huile : une revue. Bioprocess Engineering 8, 209-214.

Hamdi M. (1993). Valorisation des effluents des huileries: l'utilité de la microbiologie industrielle. *Olivæ*, 46: 20 – 23.

Happi Emaga T., Andrianaivo RH., Wathelet B., Tchango JT., Paquot M. (2007). Effets du stade de maturation et des variétés sur la composition chimique des peaux de banane et de plantain. *Chimie alimentaire*, 103 (2), 590-600.

Havsteen B. (1983). Les flavonoïdes, une classe de produits naturels de haute puissance pharmacologique. *Pharmacologie biochimique*, 32 (7), 1141-1148.

Ho YS and McKay G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 735–742.

Hunt GM., Baker EA. (1980). Phenolic constituents of tomato cuticle. *Photochemistry*, vol 19, pp.1415–1419.

Iboukhoulef H. (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système Fenton-like (H_2O_2/Cu). (Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri).

Koller E. (2004). « Génie chimique aide-mémoire » 2^{ème} édition DUNOD, Paris (France).

Kumar U., Bandyopadhyay M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology.*, vol 97, pp. 104-109.

Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), pp.1361-1403.

Li M., Osaki M., Rou IM., Tadno T. (1997).Sécrétion de phytase par les racines de plusieurs espèces végétales dans des conditions de carence en phosphore. *Plant and Soil* 195, pp. 161–169.

Mendil. (2014). Les plantations d'oliviers ont triplé entre 2000 et 2012 en Algérie.

Martin-Préve IP. (1982).Quelque neveux résultats concernant la maturation et le murissage avant et post-récolte de la banane. *Acta horticulturae* 138, pp.165-172.

MOTTOT Y. (2000). Coagulants et floculants. Texte de la 279e conférence de l'université de tous les savoirs.

Nefzaoui A. (1987) Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. *Revue Olivae*. 19, 17 – 28.

Ozkaya B. (2006). Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, vol 129, pp.158–163.

Papaoikonomou L., Labanaris K., Kaderides K., Goula AM. (2019). Adsorption–desorption of phenolic compounds from olive mill wastewater using a novel low-cost biosorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1–15.

Phatcharaporn Wachirasiri., Siripan Julakarangka and Sorada Wanlapa. (2009).The effects of banana peel preparations on the properties of banana peel dietary fibre concentrate. *Songklanakarin Journal of Science and technology*.31 (6), pp.605-611.

Salvemini F. (1985) Composizione chimica e valutazione biologica di un mangime ottenuto essicando e torcendo le acque di vegetazione delle olive. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*. 1985, Vol 62, Num 10, pp. 559-564.

Sayadi S., Zorgani F., Ellouz R. (1995). Decolorization of olive mill waste-waters by free and immobilized *Phanerochaete chrysosporium* cultures. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 56(3), 265–276.

Stoeckli D H-C F., Slassi A., Guillot A. (2002). Microporous and Mesoporous Materials. *Advanced Materials*. Vol 14, Num 9, pp. 629-638.

Subbaiah M V., Vijaya Y., Kumar N S., Reddy AS and Krishnaiah A. (2009). Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces Biointerfaces*, vol 74, num 1 , pp.260-265.

Temkin M I., Pyzhev V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochimica URSS*, 12, 327–356.

Temkin M I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii.*, 15, 296-332.

Ververi M., Goula A M. (2019). Pomegranate peel and orange juice by-product as new biosorbents of phenolic compounds from olive mill wastewaters. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol 138, pp. 86-96

Weber WJ., Morris JC. (1963). Cinétique d'adsorption sur charbon à partir d'une solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, vol. 89, num 2.

Zahari A., Tazi A et Azzi M. (2013). Optimisation des conditions de traitement des margines par un super oxydant (K_3FeMnO_8). *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(2), pp. 484-48.

PARTIE 2. Expérimentation et résultats

Chapitre III. Techniques expérimentales

Cette étude a été réalisée au niveau du laboratoire de valorisation des sous-produits oléicoles, partie intégrante du laboratoire de Recherche Chimie Appliquée et Génie Chimique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

L'étude expérimentale est composée de trois parties: la première est consacrée à la description des différentes techniques expérimentales suivie par la préparation des matières premières (pelures de bananes et margines). La seconde porte sur l'étude de l'adsorption des polyphénols des margines par le biosorbant préparé. La dernière partie est dédiée à la présentation des différentes analyses physico chimiques effectuées.

III.1. Matériels

La réalisation de cette étude a nécessité l'utilisation des produits suivants: pelures de bananes et margines d'olive.

III.1.1. Margines

Les margines ayant fait l'objet de ce travail ont été récupérées à partir d'une unité de production d'huile d'olives sise à Maâtkas dans la wilaya de Tizi-Ouzou, durant la campagne oléicole 2020 – 2021.

III.1.2. Pelures de bananes

Les pelures de bananes utilisées dans notre étude comme adsorbant ont été collectées au niveau de plusieurs maisons ainsi qu'auprès des restaurants situés à la wilaya de Tizi-Ouzou.

III.2. Méthodes

III.2.1. Opérations de prétraitement des margines

Afin de réduire les matières en suspensions ainsi que la matière grasse, les margines ont subi une décantation à l'aide d'une ampoule à décanter, une filtration et une centrifugation.

Les margines prétraitées ont été homogénéisées puis stockées dans des bouteilles en plastique au frais (4°C) afin d'éviter leur fermentation.

III.2.2. Opérations de préparation de la poudre des pelures de bananes (PPB)

La préparation de la poudre de l'adsorbant a été effectuée en suivant les étapes ci-dessous:

- ✓ Découpage des peaux de bananes en petit dés (Figure III.1 a)
- ✓ Séchage à l'air libre puis à l'étuve des peaux découpées (Figure III.1 b)
- ✓ Broyage à l'aide d'un blinder jusqu'à l'obtention d'une fine poudre (Figure III.1 c)

- ✓ Lavage de la poudre obtenue avec de l'eau courante chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore puis plusieurs fois avec l'eau distillée. Cette opération consiste à débarrasser l'échantillon de toutes les impuretés et substances solubles qu'ils contiennent (polyphénols, pigments, matières grasses,...).
- ✓ Séchage de la poudre lavée dans une étuve portée à une température de 60°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant.
- ✓ Conservation de la poudre dans les sachets de congélation au frais (4 à 6°C) jusqu'à utilisation.

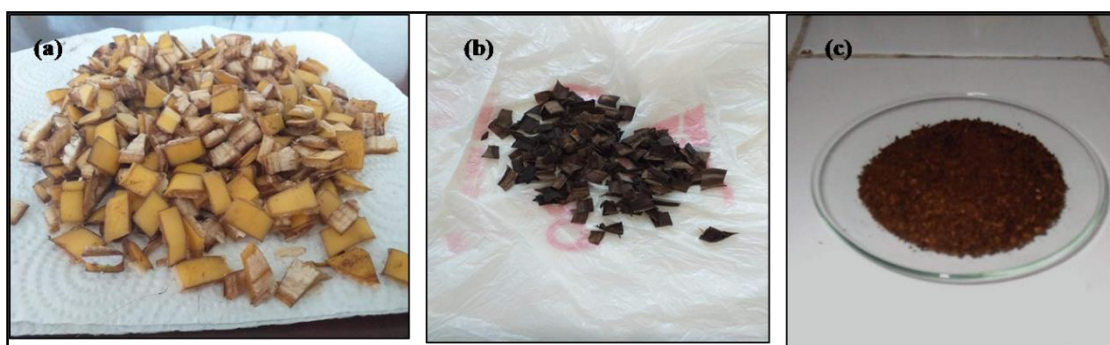


Figure III.1. Etapes de préparation de la poudre des pelures de bananes

III.2.3. Adsorption des composés phénoliques

La poudre des pelures de bananes a été utilisée en tant que matériau adsorbant pour l'élimination des composés phénoliques des margines. Tous les essais ont été réalisés en régime statique suivant un même protocole expérimental. Le dispositif expérimental est constitué d'un bécher dans lequel nous avons introduit le mélange réactionnel (margine et PPB). L'agitation du mélange adsorbant-adsorbât a été assurée par une agitation magnétique (Figure III.2), le système permet d'avoir un meilleur contact entre l'adsorbât et l'adsorbant, en évitant toute décantation du matériau. Le pH initial désiré de la solution des margines à traiter est ajusté par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M) ou de soude NaOH (1M).

A des intervalles de temps bien déterminés, des prélèvements des solutions traitées ont été effectués, filtrés puis analysés par spectroscopie UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle des composés phénoliques dans la margine traitée.

L'efficacité de l'adsorption est évaluée soit par la détermination du rendement d'élimination des composés phénoliques, noté R (%), ou encore par la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, notée q_e et exprimée en mg/g.

$$R(\%) = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

$$q_e = \frac{c_i - c_e}{m} \cdot V \quad (\text{III.2})$$

Où ;

R (%) : Rendement d'élimination des composés phénoliques,

C_i (g/L) : Concentration initiale des margines en composés phénoliques (avant adsorption),

C_f (g/L) : Concentration finale des margines en composés phénoliques (après adsorption),

C_e (g/L) : Concentration à l'équilibre des margines,

m : Masse de l'adsorbant introduite en solution (g),

V : Volume de la solution métallique (L).

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre.



Figure III.2. Dispositif des expériences d'adsorption

III.3. Analyses

III.3.1. Caractérisation physico-chimique du biosorbant

La caractérisation physico-chimique de PPB est basée sur l'étude des paramètres suivants : teneur en eau, teneur en cendres et en matière volatile, pH de charge nulle, analyse granulométrique et analyse infrarouge.

III.3.1.1. Teneur en eau (Humidité)

Une masse de 10 g de biosorbant a été versé dans des creusets en porcelaine qui sont déjà pesé à vide. Le creuset contenant la poudre a été pesé, ensuite introduit dans une étuve à 100 ± 3 °C, jusqu'à obtention d'une masse constante. Les pesées ont été effectuées en utilisant

une balance de précision ($\pm 0.0001\text{g}$) (OHAUS Pionner, (USA)). L'humidité finale est calculée par la relation:

$$H(\%) = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Avec ;

m_0 : masse de l'adsorbant avant séchage en (g)

m_1 : masse de l'adsorbant après séchage en (g)

III.3.1.2 Teneur en cendres et en matière volatile

Une prise d'essai (10g) de PPB est placée dans un four à moufle à une température de 550°C pendant 2 heures. Le taux de cendres est donné par l'équation:

$$\text{Taux de cendres } (\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{III.4})$$

Le taux de matières volatiles par :

$$\text{taux de matières volatiles } (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{III.5})$$

Avec ;

m_2 : masse de l'adsorbant après calcination en (g)

III.3.1.3. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique sert à déterminer la distribution en poids des particules d'un matériau suivant leurs dimensions. La méthode granulométrique largement employée est le tamisage à sec. Cette technique consiste à séparer les particules du matériau en le faisant passer à travers une série de tamis. Dans notre cas ; le test granulométrique a été déterminé par le passage d'une masse de 20 g d'adsorbant à travers une série de tamis dont les diamètres des mailles sont : 1; 0.63; 0.40; 0.25 et 0.20mm. On emboîte les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte des particules fines pendant le tamisage (Figure III.3). Les particules les plus fines traversent le tamis mis en vibration alors que les grosses particules sont retenues. Les fractions retenues sur chacun des tamis ont été pesées. Le diamètre moyen des particules de l'échantillon est calculé en utilisant la relation suivante:

$$d_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i} \sum_{i=1}^n m_i \times \phi_i \quad (\text{III.6})$$

Avec m_i est la masse du produit recueilli (g), Φ_i est le diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm) et n est le nombre de fractions.



Figure III.3. Granulométrie de l'échantillon (la PPB)

III.3.1.4. Détermination du pH de charge nulle de l'adsorbant

Le pH de point de charge nulle, noté pH_{pzc} , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle, la méthode utilisée pour déterminer le pH_{pzc} est celle décrite par (Gatabi et al.,2016). Cette méthode consiste à placer 50 ml de solution de NaCl 0.01M dans une série de flacons et ajuster le pH_i de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1 M). Ensuite 0.075g d'échantillon de matériau à caractériser a été ajoutée dans chaque flacon. Les suspensions doivent être maintenues en agitation à température ambiante pendant 24h et le pH_f final est alors déterminé. La valeur du pH_{pzc} de l'adsorbant est le point d'intersection de la courbe pH_f en fonction de pH_i et $pH_i = pH_f$.

III.3.1.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Une analyse par spectroscopie infra -rouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels de la poudre de la pelure de banane. La technique est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge qui s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . Dans notre étude, l'analyse a été réalisée à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer (L1600400) (USA).

III.4.2. Caractérisation des margines

La caractérisation physico-chimique des margines est basée sur l'étude des paramètres suivants: pH, conductivité, turbidité, densité, teneur en matière sèche, teneur en eau, teneur en

condres et en matière volatile et teneur en composés phénoliques. Chaque résultat obtenu représente une moyenne de trois déterminations.

III.4.2.1. pH

Le potentiel d'hydrogène (pH) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna (pH211), après avoir étalonné l'appareil avec des solutions tampons de pH 4 et 7, son électrode de mesure est plongée dans un bécher contenant un volume de 50ml de la margine. La valeur numérique affichée correspond au pH des margines.

III.4.2.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique est définie comme étant la résistance d'un matériau au passage du courant ou de la chaleur. La conductivité est mesurée par conductimètre de type W T W 82362 Weinheim, elle est exprimée en mS.cm⁻¹. L'agitation des margines est nécessaire pour avoir une concentration ionique identique dans tous les points de la solution. La valeur numérique affichée correspond à la conductivité des margines à la température ambiante donnée sur l'appareil.

III.4.2.3. Densité

La densité des margines étudiées a été déterminée par la méthode du pycnomètre. Un volume de 25 mL de margines prétraitées a été introduit dans un pycnomètre préalablement taré. L'ensemble (margines + pycnomètre) a été pesé.

La densité des margines a été déterminée par la relation suivante :

$$d_m = \frac{\rho_m}{\rho_e} = \frac{(m - m_{py})/V_m}{\rho_e} = \frac{[(m_{py} + m_m) - m_{py}]/V_m}{\rho_e} = \frac{m_m}{V_m} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

d_m : Densité des margines

ρ_m : Masse volumique des margines (g/ml)

ρ_e : Masse volumique de l'eau (1 g/ml)

m : Masse de l'ensemble pycnomètre et margines (g)

m_{py} : Masse du pycnomètre vide (g)

m_m : Masse des margines (g)

V_m : Volume des margines (ml)

III.4.2.4. Turbidité

La turbidité est une caractéristique optique de l'eau à savoir sa capacité à diffuser ou absorber la lumière incidente. La turbidité est mesurée par un turbidimètre de type EUTECH TN-100, elle est exprimé en NTU la valeur numérique affichée correspond à la turbidité des margines à la température ambiante donnée sur l'appareil.

III.4.2.5. Teneur en eau et en matière sèche

Un volume de 20 ml de margines prétraitées a été versé dans des creusets en porcelaine tarés. Le creuset contenant la margine a été pesé, ensuite introduit dans une étuve à 100 ± 3 °C, jusqu'à obtention d'une masse constante. La teneur en matières sèches a été calculée par la relation suivante :

$$MS(g/L) = \frac{(m-m_0)}{V} \times 1000 \quad (III.8)$$

Avec ;

MS: Teneur en matières sèches (g/L)

m_0 : Masse du creuset en porcelaine vide (g)

m: Masse de l'ensemble (creuset en porcelaine et margines après séchage (g))

V: Volume des margines (ml)

La teneur en eau (humidité) a été déterminée par la relation suivante :

$$TE(\%) = \frac{(m_1-m)}{(m_1-m_0)} \times 100 \quad (III.9)$$

Avec;

TE : Teneur en eau (%)

m_1 : Masse de l'ensemble creuset en porcelaine et margines avant séchage (g)

Les valeurs de la teneur en matières sèches et de la teneur en eau sont le résultat de la moyenne de deux essais.

III.4.2.6 Teneur en cendre et en matières volatiles

La teneur en cendre représente la fraction minérale des margines. Cette teneur est obtenue comme suit: Peser un creuset vide et introduire la matière sèche précédemment préparée a été porté dans un four à moufle à 600°C pendant 4h. Teneur en cendres a été calculée par la relation suivante :

$$TC(g/L) = \frac{m_c}{V} \times 1000 \quad (III.10)$$

Avec :

T_C : Teneur en cendres (g/L)

m_c : Masse des cendres (g)

La teneur en matières volatiles a été déterminée par la relation suivante :

$$MV(g/L) = MS - TC \quad (III.11)$$

Où;

MV : Matières volatiles (g/L)

III.4.2.7. Teneur en composés phénoliques

La détermination de la teneur en composés phénoliques des margines a été réalisée en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Ce dernier, de couleur jaune est constitué par un mélange d'acides phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$). En milieu alcalin, les composés phénoliques réduisent l'acide phosphomolybdique et l'acide phosphotungstique du réactif de Folin-Ciocalteu en un mélange d'oxyde de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) de couleur bleue. L'intensité de la coloration obtenue est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques des margines.

La concentration en composés phénoliques a été déterminée sur 0.5 ml d'échantillon dilué dans 10 ml d'eau distillée, auquel sont ajoutés 0.5 ml du réactif de Folin. Après trois minutes, on ajoute 1ml d'une solution de carbonate de sodium saturée. La lecture des absorbances contre un blanc (0.5 ml d'eau distillée à la place de l'échantillon) se fait après une heure d'incubation à température ambiante et à l'obscurité, à l'aide d'un spectrophotomètre UV/V (Shimadzu UV-1601PC) à 750 nm. La concentration en composés phénoliques est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage qui a été réalisée dans les mêmes conditions avec de l'acide gallique. La courbe d'étalonnage est obtenue en faisant varier la concentration de l'acide gallique de 0.025 à 0.2 g/L. La technique de dosage par Spectroscopie UV-Visible est basée sur la loi de Beer-Lambert.

Chapitre IV. Résultats et discussion

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de la caractérisation des différentes matières premières utilisées ainsi que ceux de l'étude paramétriques du processus d'adsorption des composés phénoliques (CP) des margines sur la poudre de la pelure de banane (PPB). Les résultats de l'étude cinétique et thermodynamique du processus d'adsorption sont aussi présentés.

IV.1. Caractérisation des margines

Les margines présentent un rejet fortement pollué sous forme de liquide résiduel dont la composition est variable. Dès le premier aperçu des margines après ouverture des bouteilles ; nous avons constaté qu'ils représentent une coloration brune-rougeâtre, qui devient de plus en plus sombre au cours de leur stockage, avec un aspect trouble et une odeur forte qui rappelle celle d'huile d'olive. Les résultats de la caractérisation physico-chimiques de cette margines sont indiqués dans le tableau IV.1 et chaque analyse a été répétée trois fois.

Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques des margines utilisées.

Paramètres	Valeurs
pH	4.65
Conductivité électrique	6.76mS/cm
Densité	1.07
Humidité	99.12%
Teneur en matière sèche	8.75 g/L
Teneur en cendre	2.25 g/L
Teneur en matière volatile	6.50 g/L
Turbidité	341.00 NTU
Teneur en composés phénoliques	0.835 eq g d'acide gallique

D'après les résultats de ce tableau, nous remarquons que la valeur du pH des margines enregistrée dans notre étude se trouve dans la limite de la fourchette citée dans la littérature (4.5 à 6) (Hamdi et al, 1991). Cette variation peut être expliquée par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques. Ces réactions se manifestent par un changement de la coloration initiale des margines vers un noir très sombre (Assas et al ; 2002). La valeur du pH obtenue est comparable à celle rapportée par d'autres auteurs (Levi-Minzi et al. 1992, Iboukhoulef et al, 2014).

La valeur de la conductivité électrique mesurée au cours de notre étude est de 6.76 ms.cm⁻¹. Cette valeur donne une idée générale sur la teneur importante en sel présente dans ces effluents, ceci est dû au salage pratiqué pour conserver les olives jusqu'à trituration (Achak *et al.* 2008), en plus de la richesse naturelle des margines en sels minéraux dissous.

Les teneurs moyennes en matière sèche, en cendres et en matières volatiles de ces margines sont respectivement : 8.75 g/L, 2.25g/L et 6.50g/L. Ces résultats sont expliqués par l'origine de l'échantillonnage des margines, en effet, ces derniers sont prélevés à partir des bassins de stockage et la matière sèche baisse sous l'effet de la décantation. Ce pourcentage est proche de celui trouvé par plusieurs auteurs (Hamdi, 1991; Garcia *et al.*, 2000 ; Assas *et al.*, 2002 ; Fountoulakis *et al.*, 2002 ; Fadil *et al.*, 2003).

Ces margines présentent une turbidité de l'ordre de 341 NTU en raison des teneurs élevées en matières en suspensions et en substances organiques.

La teneur en composés phénoliques dans les margines est comprise généralement entre 3 à 9 g/L (Ranalli ; 1991). Notre échantillon représente une valeur (0.835 g/L) inférieure à celles rapportées par la majorité des auteurs, ces margines ne sont pas fraîches, elles proviennent des bassins de stockage après le processus de la trituration. Les composés phénoliques ont subi des dégradations au cours de leur stockage et par conséquent diminution de leur teneur ce qui explique le résultat obtenu. La composition phénolique des margines dépend non seulement de la variété, de la maturité de fruit et des conditions climatiques, mais aussi des procédés technologiques utilisés pour séparer la phase aqueuse (margines) de la phase huileuse.

IV.2. Caractérisations du biosorbant (PPB)

IV.2.1. Analyses physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques de la pelure de banane (PPB) examinées sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Principales caractéristiques de biosorbant PPB.

Caractéristiques	Valeurs
pH	5.71
Teneur en eau	2.49 (%)
Teneur en cendres	26.5 (%)
Teneur en matière volatile	73.5 (%)
Diamètre moyen de la particule	0.298 (mm)

L'analyse de la teneur en eau au niveau de la poudre de la pelure de banane montre un taux estimé à 2.49%. Cette valeur est inférieure à celle trouvée par (Bouakline (2015), cité par Sali (2017)) qui est de 4.08 % et proche de celle obtenue par Sali (2017), qui est de 3.22%. En outre, cette poudre possède un pourcentage élevé en cendre comparativement aux résultats déclarés par Sali (2017) et Fatoumata (2012), qui sont respectivement, 12.00 % et 11.00 %. Ces résultats indiquent aussi que la poudre analysée possède un diamètre moyen de particule de l'ordre de 0.298mm. Cette valeur est proche de celle annoncée par Bouakline (2015), cité par Sali (2017)) en travaillant sur la poudre de la pelure de banane qui a rapporté une granulométrie des particules avec un diamètre moyen de 0.363mm. Cette différence dans les résultats peut être due à la variété de la banane utilisée.

IV.2.2. pH de charge nulle de l'adsorbant

Le résultat de la méthode en batch de la détermination du pH_{pzc} de l'adsorbant étudié est représenté par la figure IV.1. La valeur obtenue est 5.18. Ce résultat signifie que la surface de biosorbant est légèrement acide et chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} (5.18). Elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} (5.18).

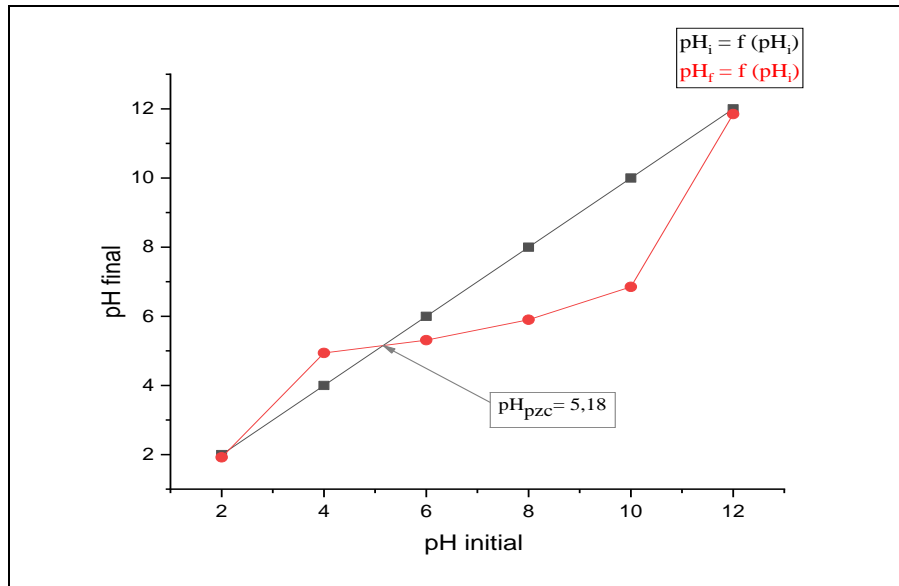


Figure IV.1.pH de point de charge nulle du biosorbant.

IV.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Nous avons utilisé l'infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) pour identifier les groupements fonctionnels présents dans la poudre de biosorbant, préparée à partir de la pelure de banane (PPB). Le spectre obtenu est présenté sur la figure IV.2.

Le spectre de PPB présente une large bande dans la région de $3674 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ qui est assignée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles OH (de l'eau, carboxyle, phénols ou alcools) ou lié aux groupements amines (NH). Des bandes à 2918 et 2880 cm^{-1} caractérisent généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques (Nag et al., 2017). La bande apparaissant sur le spectre à 1726 cm^{-1} a été attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques ou ester. Sur le spectre, nous observons aussi une bande à 1595 cm^{-1} qui correspond aux groupements carboxylates (COO-) ou C=C (Nghah et Hanafia, 2008). La forte bande à 1028 cm^{-1} a été attribuée aux élongations des liaisons C-O-C et OH des Polysaccharides (Blázquez et al., 2010; Barka et al., 2013).

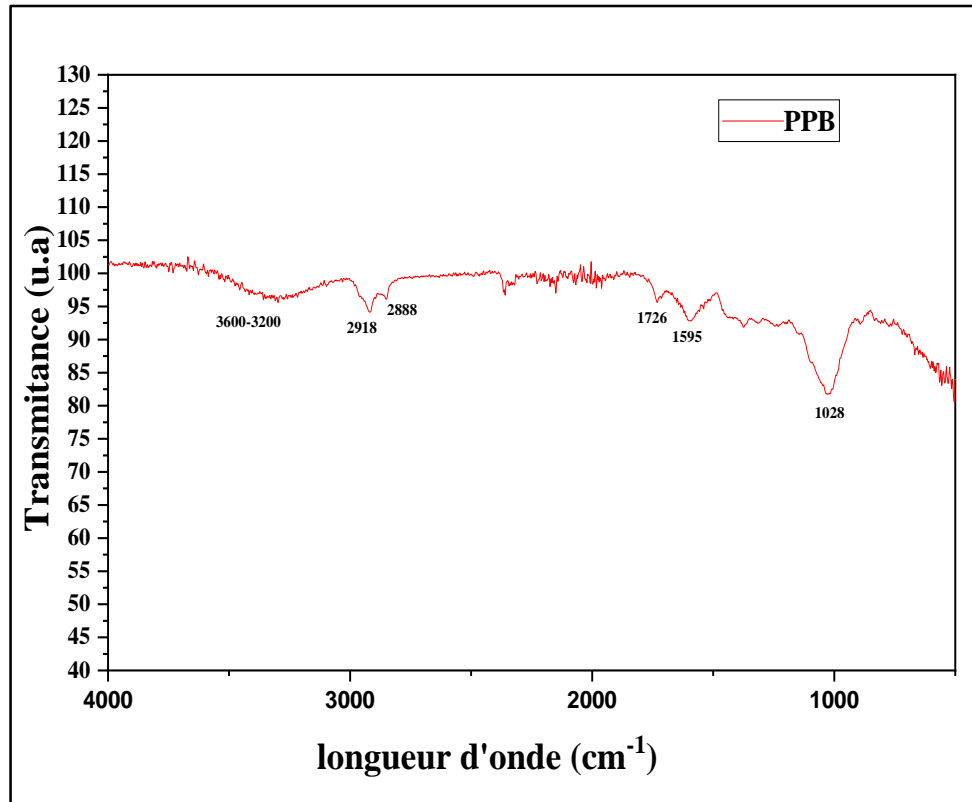


Figure IV.2. Spectre IR de la poudre de la pelure de banane.

IV.3. Etude paramétrique de l'adsorption des CP sur la PPB

L'étude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que, le pH, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la température sur le processus d'adsorption des composés phénoliques des margines (CP) sur la poudre de la pelure de banane (PPB) a été effectuée. Le principe de cette étude paramétrique consiste à faire varier un seul paramètre en maintenant les autres constants. Toutes les expériences ont été réalisées en mode batch dans les conditions expérimentales suivantes: un volume des margines de 50 ml avec une concentration initiale en CP de 0.834g/L et une vitesse d'agitation de 250 tr/min.

IV.3.1. Effet du pH

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'adsorption des CP des margines sur les poudres des biosorbants, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats. Dans notre étude, l'effet du pH a été étudié à des pH passant de 3.0 à 11.0 dans les conditions expérimentales suivantes: $C_0 = 0.835 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$ et une masse d'adsorbant de 2.00g. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure IV.3.

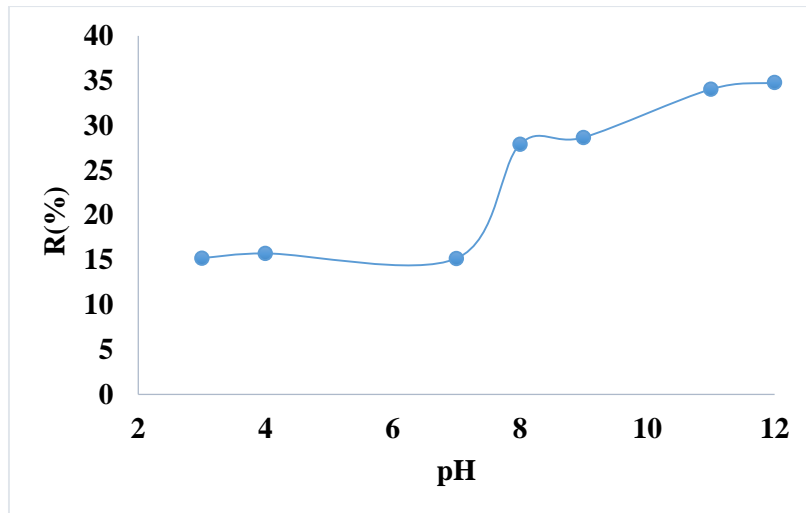


Figure IV.3. Effet du pH sur le rendement d'adsorption des CP sur la PPB.

Les résultats présentés dans la figure ci-dessus, montrent que le processus d'adsorption est influencé par le pH initial du milieu. Ils indiquent une augmentation du rendement d'adsorption avec l'accroissement du pH. Le maximum d'adsorption (34,80 %) est obtenu à pH égal à 12,00. Le rendement passe de 15,22 à 34,80% pour des valeurs du pH de 3 à 12 respectivement. Ce résultat peut s'expliquer comme suit :

A pH fortement acide (pH= 3 et 4) ; La baisse de l'efficacité d'adsorption avec l'acidification du milieu peut être attribuée à la concentration des H_3O^+ , qui est élevée en solution, ce qui induit une compétition, en faveur des H_3O^+ , avec les CP pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant. Ainsi, une répulsion électrostatique aura lieu entre la charge positive des CP et la surface de l'adsorbant qui a acquis une charge positive ($pH < pH_{pzc} = 5,70$). A partir du $pH = 7,00$, la concentration des H_3O^+ diminue par contre celle des CP reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption ($pH > pH_{pzc} = 5,70$). Un maximum d'élimination est noté à $pH = 11,00$, il y'a de moins aux moins d'ions H^+ dans le milieu. Le même pH a été trouvé par Achak et al., 2013, lors d'une étude de la biosorption des composés phénoliques des margines sur la poudre de son de blé. D'autres chercheurs ont trouvé que les meilleurs rendements d'adsorption des CP sur PPB sont obtenus à des pH neutre ou légèrement basiques (Achak., et al, 2009 ; Ali., et al, 2015).

IV.3.2. Effet de la masse de l'adsorbant

Dans le but d'examiner l'influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination des composés phénolique des margines par la PPB, nous avons fait varier la masse du biosorbant de 0,50 à 2,50 g, en gardant le volume de la solution constant (50mL). Ces tests ont été effectués sous les conditions expérimentales suivantes:

concentration initiale en CP égale à 0.84 g/L, pH initiale de la solution à traiter de 11.00, un temps de contact de 120min et une température de 25°C. Les résultats obtenus sont illustrés graphiquement sur la figure IV.4.

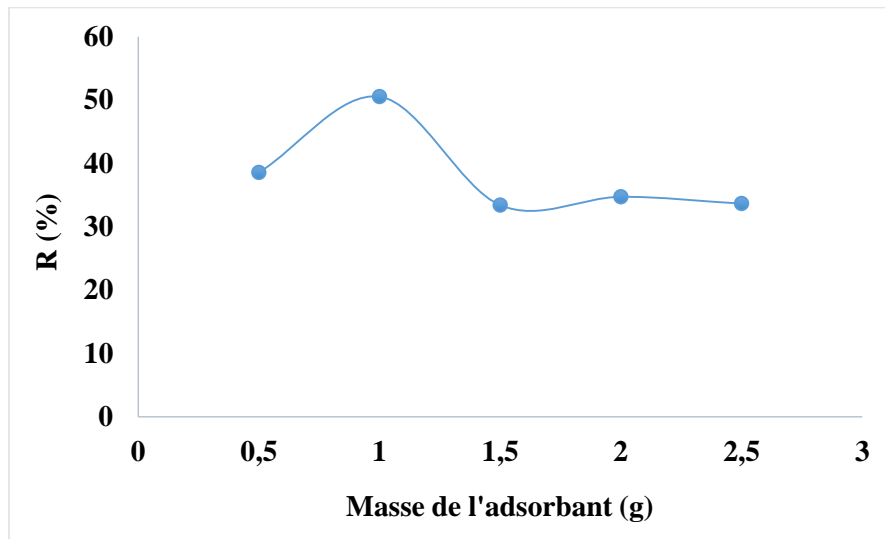


Figure IV.4. Effet de la masse de la PPB sur le rendement d'adsorption des composés phénoliques des margines.

Nous observons sur cette figure, que le rendement augmente avec la dose de l'adsorbant jusqu'à atteindre une valeur limite en travaillant avec une masse de 1g (R= 50.54 %). Cette évolution peut être attribuée à l'augmentation de la surface disponible et, par conséquent, à l'augmentation des sites actifs présents à la surface des particules de l'adsorbant. A des masses supérieures à cette dernière (1.50, 2.00 et 2,50 g), la capacité d'adsorption a diminuée. Cette diminution peut être expliquée par la quantité excessive d'adsorbant utilisée par rapport à la concentration de l'adsorbats. La masse élevée d'adsorbant peut également engendrer une agrégation des particules, ce qui entraîne une diminution de la surface totale de l'adsorbant et une augmentation de la longueur du chemin de diffusion.

IV.3.3. Effet du temps de contact

Vu que l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases est un facteur important. Les essais relatifs à la détermination de l'effet du temps de contact ont été réalisés à température ambiante, à pH 11.00 des margines, une concentration initiale en CP de 0.835 g/L dans un volume de 50 mL de margine et une masse de PPB de 1.00 g. Le tracé de la courbe de rendement d'adsorption en fonction du temps est représenté par la figure IV.5.

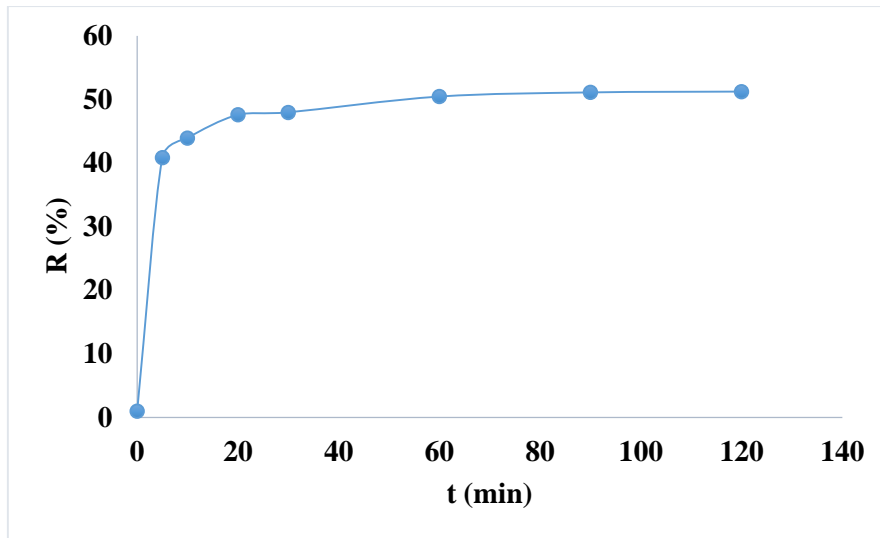


Figure IV.5. Evolution du taux d'adsorption des CP en fonction du temps.

L'allure de cette courbe met en évidence la présence de deux zones: La première révèle une adsorption rapide avec un rendement d'adsorption de l'ordre de 47,59 % obtenu au bout de 20 minutes. La deuxième lente qui se poursuit pendant une période plus longue jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Ce résultat est probablement dû au fait qu'au début de la réaction, de nombreux sites d'adsorption sont disponibles et que la concentration en composés phénoliques est élevée, mais après l'occupation progressive des sites d'adsorption, le processus devient plus lent. Un comportement similaire a été rapporté dans la littérature par plusieurs études de l'élimination des CP par différents types de biosorbants (Ververi., et al, 2019 ; Papaoikonomou., et al, 2019). Dans notre étude, le temps d'équilibre est atteint pratiquement au bout de 60 minutes. A ce niveau, un taux d'adsorption de 50,46 % a été noté.

IV.3.4. Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption, quatre valeurs de température (25, 30, 40, 60 °C) ont été considérées. Les conditions opératoires fixées pour l'étude de ce paramètre sont: pH= 11,00, masse = 1,00 g, $C_0= 0,834$ g/L, V= 50 ml et un temps de contact de 60 min. Les résultats expérimentaux sont représentés graphiquement sur la figure IV.6.

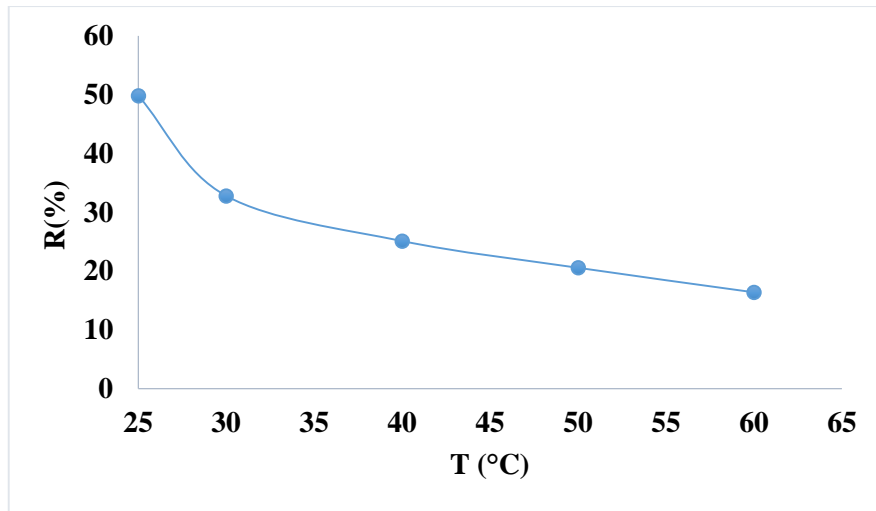


Figure IV.6. Influence de la température sur le rendement d'adsorption des CP sur la PPB.

Les résultats de la figure IV.6 montrent que le rendement d'adsorption des CP sur la PPB diminue avec l'augmentation de la température, ce qui signifie qu'on est en présence d'un phénomène d'adsorption exothermique (Ali., et al, 2015). Un tel comportement peut être attribué à une destruction des sites d'adsorption. L'adsorption est donc favorisée à des basses températures. Plusieurs chercheurs ont effectués leurs études d'adsorption des CP sur la PPB à des températures de 30 °C, ce qui signifie que l'adsorption des CP sur la PPB est favorisée à des faibles températures (Achak., et al, 2009 ; Papaoikonomou., et al, 2019).

En conclusion, l'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques sur le rendement d'adsorption des CP sur la PPB, nous a permis de fixer les conditions optimales suivantes : un pH= 11.00, une masse de l'adsorbants= 1.00 g, un temps de contact=60.00min et une température = 25.00°C. Le rendement maximal obtenu sous ces conditions est de l'ordre de 50.00 %. Ce rendement est faible par rapport à certains rendement d'adsorption des composés phénoliques des margines obtenus sur quelques biosorbants rapportés dans la littérature (tableau IV.3).

Tableau IV.3. Comparaison des rendements d'adsorption des CP sur le Biosorbant utilisé dans cette étude avec celles de la littérature.

Biosorbants	pH margine	Dose (g/L)	t (min)	T (°C)	R (%)	Références
Pelure de banane	7.00	/	180.00	30.00	96.00	Achak., et al, 2009
Pelure de banane	8.00	1.00	180.00	30.00	96.00	Ali., et al, 2015
Son de blé	11.0	/	240.00	30.00	74.00	Achak., et al, 2013
Graine de grenade	5.00	/	20.00	30.00	92.80	Papaoikonomou., et al, 2019
Pelure de banane	7.00	30.00	180.00	30.00	97.00	Mandi., et al, 2009
Zeste d'orange	5.50	/	20.00	40.00	89.59	Ververi., et al, 2019
Pelure de banane	11.0	20.00	60.00	25.00	50.00	Cette étude

IV.4. Cinétique d'adsorption

Afin d'identifier la cinétique d'adsorption des composés phénoliques (CP) des margines sur la PPB, les résultats expérimentaux sont modélisés. Pour ce faire, quatre modèles cinétiques ont été testés, le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre, intraparticulaire (Weber et Morris) et celui d'Elovich. L'ajustement des résultats expérimentaux par les formes linéaires des différents modèles appliqués permet d'identifier l'étape ou les étapes gouvernant le mécanisme d'adsorption global des CP. Les formes linéaires des modèles examinés sont données par les équations suivantes:

IV.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)

La relation de Lagergren : équation IV.1, basée sur la quantité d'ion adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide –solide (Boumchita. S et al., 2016). Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation:

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

Où : k_1 est la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ($\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$); q_t est la capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g^{-1}) et q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1})

L'intégration de l'équation IV.1 aux conditions limites : $q=0$ à $t=0$ donne l'équation suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \times t \quad (\text{IV. 2})$$

Le tracé de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ donne une droite d'une pente égale à $-k_1$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(q_e)$.

Si la relation de Lagergren est vérifiée, le coefficient de détermination R^2 doit être proche de l'unité et nous devons comparer également les valeurs de la capacité maximale de sorption à l'équilibre déterminée théoriquement et les valeurs expérimentales pour vérifier le modèle de Lagergren.

Dans ce cas, le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps est donné par la figure IV.7.

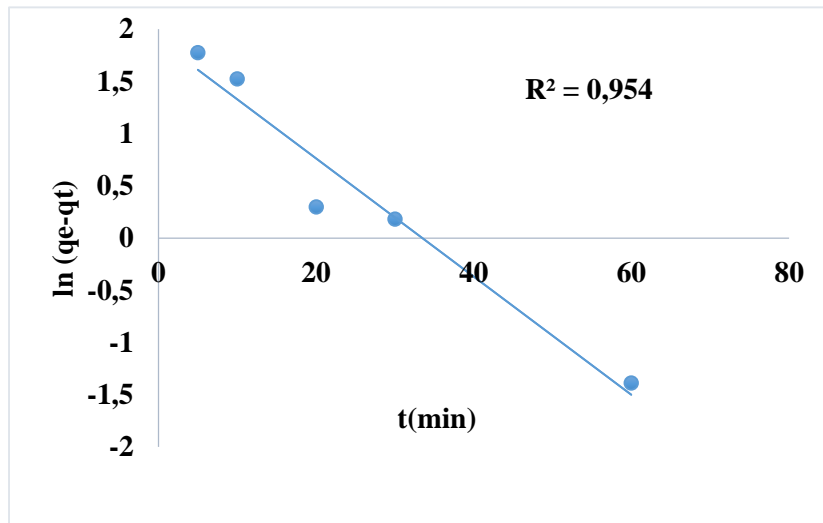


Figure IV.7. Tracé de la forme linéaire du modèle de pseudo-premier ordre.

IV.4.2. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre est exprimé par l'équation de HO et MCKAY :

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

Avec :

q_t et q_e : les quantités adsorbées respectivement aux temps t et à l'équilibre.

k_2 : constantes de vitesse

En intégrant l'équation et en appliquant les conditions aux limites ((à $t = 0$, $q_t = 0$ et à $t = t$, $q_e = q_t$), nous obtenons la relation suivante :

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

Les constantes du modèle peuvent être déterminées en traçant la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$. Le graphe obtenu est représenté par la figure IV.8.

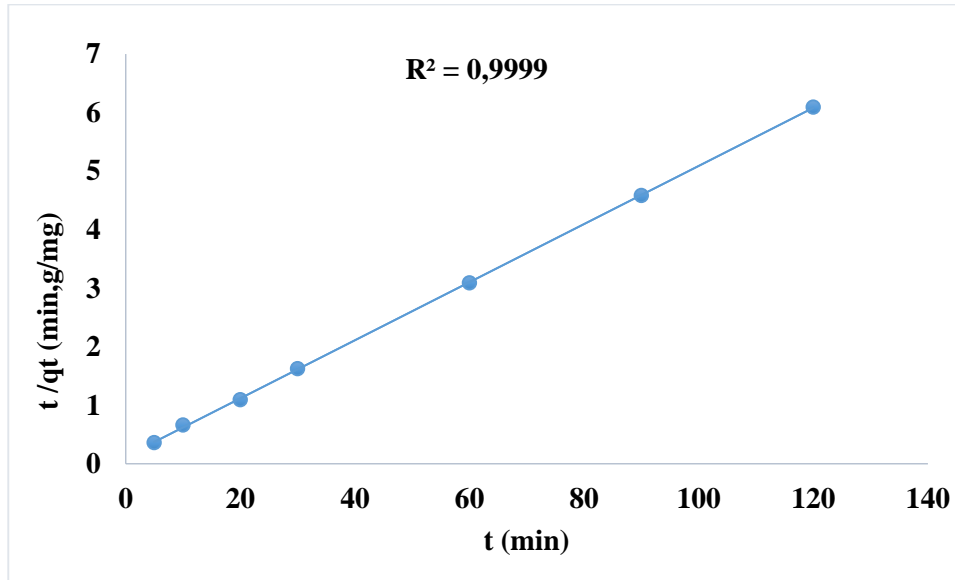


Figure IV.8. Tracé de la forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre.

IV.4.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Selon Webber et Morris, l'expression mathématique de la cinétique de diffusion intraparticulaire est donnée par l'équation IV.5.

$$q_t = k_{id} \times t^{1/2} + c \quad (\text{IV. 5})$$

Où : K_{id} est le coefficient de la vitesse de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$), q_t est la quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1}), C : constante et t est le temps (min).

Les pentes et les ordonnées à l'origine des graphes $q_t = f(t^{1/2})$ (figure IV.9) permettent de déterminer, respectivement, les valeurs des constantes k_{id} et C .

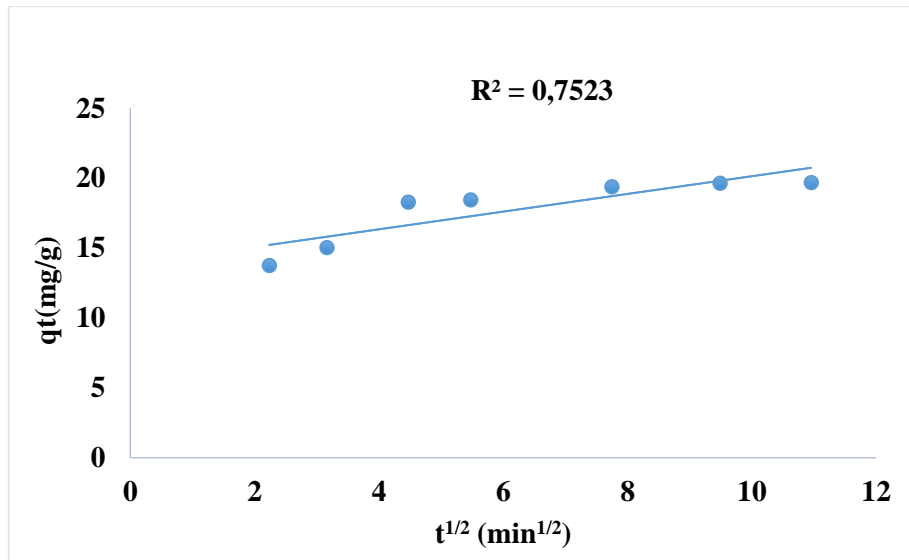


Figure IV.9. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de la diffusion Intraparticulaire.

IV.4.4. Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta \times q_t} \quad (\text{IV. 6})$$

Avec :

q_t : capacité d'adsorption au temps t (en mg/g) ;

α : taux initial d'adsorption (en mg/g.min) ;

β : constante de désorption (en g/mg).

La forme intégrée de l'équation (IV.6) est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{IV. 7})$$

Les constantes du modèle α et β sont déterminées, respectivement, à partir des pentes et des ordonnées à l'origine de graphe $q_t = f(\ln t)$.

Les résultats obtenus en appliquant ce modèle sont représentés sur la figure IV.10.

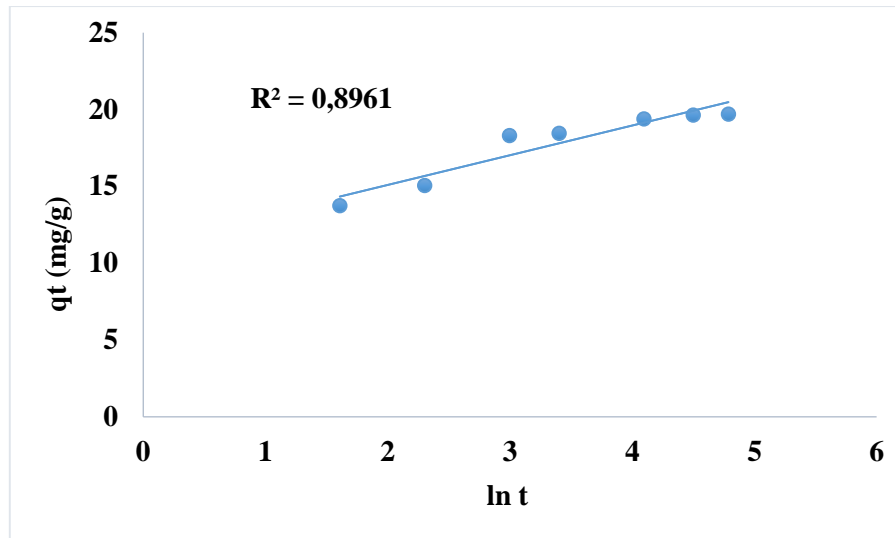


Figure IV.10. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique d'Elovich.

Les valeurs des constantes obtenues à partir des droites représentant les différents modèles étudiés (pseudo premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra particulaire et d'Elovich), sont données dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Paramètres cinétiques pour l'adsorption des CP des margines sur la PPB.

Modèle et paramètres	Valeurs
$(q_e)_{exp}$ (mg/g)	19.65
Pseudo premier ordre	
$(q_e)_{cal}$ (mg/g)	7.46
k_1 (min^{-1})	3.65
R^2	0.95
Pseudo second ordre	
$(q_e)_{cal}$ (mg/g)	20.16
k_2 (g/mg.min)	0.72
R^2	0.99
Diffusion intraparticulaire	
k_i ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)	0.63
C (mg/g)	13.82
R^2	0.75
Elovich	
α (mg/g.min)	635.39
β (g/mg)	0.52
R^2	0.89

D'après le tableau, il apparaît clairement que le modèle de pseudo-second-ordre décrit d'une manière parfaite le processus d'adsorption des composés phénoliques des margines sur la

poudre de la pelure de banane ($R^2=0,99$). De plus ; la valeur de la quantité adsorbée calculée par ce modèle ($(q_e)_{cal}=20.16\text{mg/g}$), est comparable à la valeur de la capacité d'adsorption déterminée expérimentalement ($(q_e)_{exp} = 19.65 \text{ mg/g}$).

Plusieurs travaux de recherche, ont montré que la modélisation de la cinétique d'élimination des CP des margines, par le procédé de biosorption est représentée parfaitement par l'équation du pseudo second ordre (Achak., et al, 2009, Ali., et al, 2015 et Papaoikonomou., et al, 2019).

IV.5. Etude thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que la variation d'enthalpie libre ΔG (kJ/mol), la variation d'enthalpie ΔH (kJ/mol) et la variation d'entropie ΔS (J/mol.K) sont des facteurs importants qui déterminent la faisabilité et la spontanéité d'un processus d'adsorption.

Ces grandeurs thermodynamiques sont reliées par la relation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{IV.8})$$

La valeur de ΔH^0 est obtenue à partir de la pente du graphe $\ln K_c$ en fonction de $(1/T)$ (Figure IV.11) et la valeur de ΔS^0 est obtenue à partir de l'ordonnée à l'origine, en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (\text{IV.9})$$

Avec : K_c est la constante de distribution de sorption à l'équilibre, ΔS^0 est l'entropie standard de l'adsorption (J/mol K), ΔH^0 est l'enthalpie standard de l'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; R est la constante des gaz parfaits ($8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ; et T la température de la solution (K).

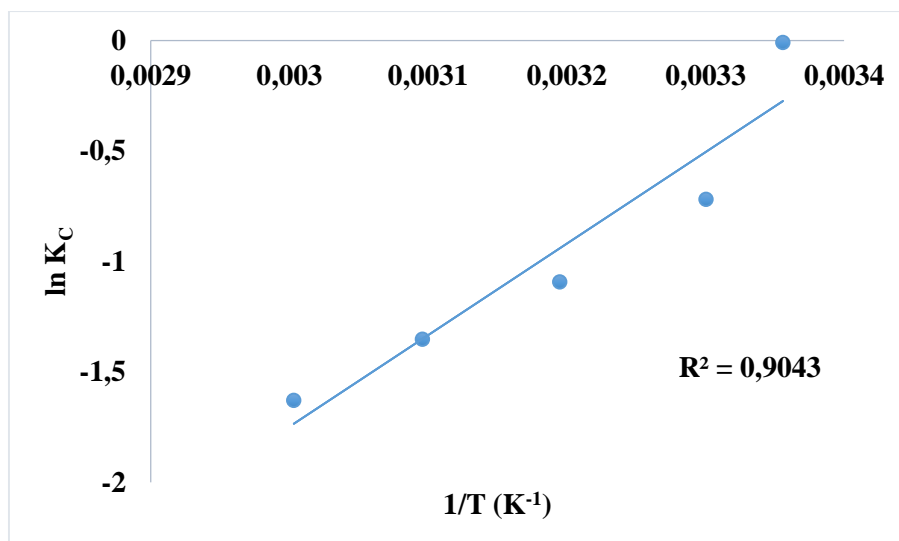


Figure IV.11. Tracés de l'équation de Van't Hoff de la biosorption des CP sur la PPB.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques de la biosorption des CP des margines sur la PPB sont données dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Paramètres thermodynamiques de la biosorption des CP des margines sur PPB

Température (K)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° ((kJ mol ⁻¹)
298	-34.46	-117.91	0.68
303			1.27
313			2.45
323			3.63
333			4.80

D'après les résultats du tableau IV.5, nous constatons que :

- ✓ Le processus d'adsorption des CP des margines sur la PPB est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), il est favorisé par une baisse de température (Reddy et al., 2012 ; Dotto et al., 2012).
- ✓ La valeur relativement faible de ΔH° (inférieure à 40 kJ mol⁻¹) indique que la biosorption des CP sur la PPB est de type physique (physisorption).
- ✓ L'entropie ΔS° négative suggère une diminution du désordre à l'interface biosorbant / solution.
- ✓ Les valeurs positives de ΔG° montrent que le processus n'est pas spontané. Ces valeurs augmentent lorsque la température augmente, et donc le processus tend vers la spontanéité à des basses températures. Ce résultat explique probablement les faibles rendements obtenus avec ce biosorbant.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons montré la possibilité de valoriser la pelure de banane en tant que biosorbant des composés phénoliques des margines.

Les margines ayant fait l'objet de cette étude ont d'abord subi des opérations de prétraitement tels que : la filtration, la décantation, la centrifugation en vue de réduire leur teneur en matières en suspension et la matière grasse. Par la suite, nous avons déterminé leurs caractéristiques physico-chimiques, à savoir : l'humidité, la teneur en cendres, les matières volatiles, le pH, la conductivité électrique et la teneur en composés phénoliques. Les résultats obtenus ont montré que la margine étudiée possède un caractère acide (pH = 4.65) et présente une teneur faible en composés phénoliques (0.835 g/L).

La poudre du biosorbant a été préparée par séchage et broyage de la pelure de banane. Un ensemble de caractéristiques physico chimiques de cette poudre a été déterminé tels que le pH de la charge nulle, la taille moyens des particules et l'analyse structurale par la spectroscopie infrarouge. La poudre a été utilisée sous sa forme native, sans aucune activation, ni modification chimique ou physique, pour le traitement des composés phénoliques des margines.

Les résultats de l'étude paramétrique ont montré que l'élimination des composés phénoliques des margines par adsorption sur la poudre de la pelure de banane est favorisée en milieu acide (pH=11) à des basses températures (T=25°C). Il a été aussi constaté que le temps d'équilibre est de 60 min. Les résultats ont montré également que le rendement augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant jusqu'à atteindre une valeur limite. A des masses supérieures à la masse optimale obtenue (1g) la capacité d'adsorption a diminué. Le taux d'élimination obtenu en travaillant avec ces conditions optimales est de 50.00 % et la capacité de 19.65 mg/g.

La cinétique d'adsorption peut être représentée parfaitement par le modèle de pseudo second ordre, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.99$.

Les valeurs des fonctions thermodynamiques obtenues révèlent que le processus d'adsorption est exothermique, non spontané et de nature physique.

Ces résultats montrent que la pelure de banane non traitée, peut être utilisée en tant que biosorbant à faible coût pour le traitement des composés phénoliques des margines.

Comme perspective, cette étude mérite d'être poursuivie en procédant à des traitements chimiques (activation chimique) de la poudre du biosorbant avant son utilisation.

Références bibliographiques

Achak M., Ouazzani N., Yaacoubi A., Mandi L. (2008). Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium. Modern olive mill effluent characterization and their treatment by coagulation-floculation using lime and aluminium sulphate. *Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science*, vol 21(1), pp. 53-67.

Achak M., Hafidi A., Ouazzani N., Sayadi S., Mandi L. (2009). Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 166, pp117–125.

Achak M., Hafidi A., Mandi L., Ouazzani N. (2013). Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by adsorption onto wheat bran. *Desalination and Water Treatment*, vol 52, 2875–2885.

Ali A et Saeed Kh. (2015). Phenol removal from aqueous medium using chemically modified banana peels as low-cost adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, vol 57, pp. 11242-11254

Assas N., Ayed L., Marouani L., Hamdi M. (2002) .Décoloration des eaux usées fraîches et stockées des moulins à olives noires par *Geotrichum candidum*. *Process Biochemistry*, vol 38, num 3, pp. 361-365.

Barka N., Abdennouri M., El Makhfouk M., Qourzal S. (2013). Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 144-149.

Boumchita S., Lahrichi A., Benjelloun Y., Lairini S., Nenov V., Zerrouq F. (2016). Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel, *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 7 (1), 73-84.

Dotto GL., Pinto LAA., Cardoso NF., Lima EC., Royer B., Bach MV et Calvete T. (2012). Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*, vol 241–242, pp. 146-153.

Fadil K., Chahlaoui A., Ouahbi A., Zaid A., Borja R. (2003). Biodégradation aérobie et détoxification des eaux usées de l'industrie de l'huile d'olive. *Biodégradation*, vol, pp. 37-41.

Fatoumata K. (2012). Etude de la phyto chimie et des activités biologiques de *Musa Acumunata* L., de *mangifira indic*al ., de *boerhavia erectal*. Et de *eclipta prostrata* L. (Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Pharmacie (diplôme d'état). Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique. République du Mali).

Gatabi M P., Moghaddam H M., Ghorbani M. (2016). Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 117–125.

Hamdi M. (1991a). Nouvelle conception d'un procédé de dépollution biologique des margines, effluents liquides de l'extraction de l'huile d'olive (Thèse de doctorat, Université de Provence).

Hamdi M., Bouhamed H., Ellouz R. (1991) .Optimisation of *Aspergillus Niger* growth on olive mill wastewaters. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol 36, pp.285–288.

Iboukhoulef H. (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H_2O_2/Cu). (Thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri).

Mandi Laila., Achak Mounia., Hafidi Abdellatif., Ouazzani Naaila. (2009).Low cost bio-sorbent for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater. *Technological Perspectives for Rational Use of Water Resources in the Mediterranean Region*.

Nag S., Mondal A., Bar N., Das S K. (2017). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions and ANN modelling. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(23), 18817-18835.

Ngah W W., Hanafiah M A K M. (2008). Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treatedrubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 20(10), 1168-1176.

Papaoikonomou L., Labanaris K., Kaderides K., Goula A M. (2019).Adsorption–desorption of phenolic compounds from olive mill wastewater using a novel low- cost biosorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, vol 28, pp.24230–24244.

Ranalli A. (1991).the effluent from olive mills: proposals for re-use and purification with reference to Italian legislation.*Olivae*, 37, 30-39.

Sali N., Ait Aoudia S. (2017). Extraction et Caractérisation physico-chimiques et biologiques des Substances de la Pelure de la Banane Cavendish *Musa acuminata* AAA. (Mémoire de fin d'études, Université Mouloud Mammeri).

Ververi M., Goula A M. (2019). Pomegranate peel and orange juice by-product as new biosorbents of phenolic compounds from olive mill wastewaters. *Intensification*, vol, pp.86-96

Résumé

Le but de ce travail est de déterminer le potentiel d'application de la poudre de la pelure de banane non activée, comme biosorbant pour le traitement des composés phénoliques des margines. L'effet du pH, la masse de l'adsorbant, le temps de contact et la température sur le rendement d'adsorption a été étudié. La description de la modélisation cinétique et l'étude thermodynamique ont été aussi effectuées. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le taux d'élimination des composés phénoliques par adsorption sur la poudre de la pelure de banane augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, du temps de contact et du pH initial. Cependant, il diminue avec l'augmentation de la température. Les résultats ont montré qu'un taux d'élimination de 50.00 % est obtenu en utilisant 1.00 g de biosorbant à un pH 11, à une température de 25 °C pendant un temps de contact de 60 min. La cinétique d'adsorption suit bien le modèle cinétique du pseudo-second ordre ($R^2=0.99$). L'étude thermodynamique a indiqué que le processus d'adsorption est exothermique, de nature physique et non spontané. Ces résultats montrent que la pelure de banane non traitée, peut être utilisée en tant que biosorbant à faible coût pour le traitement des composés phénoliques des margines.

Mots clés : Pelure de banane, adsorption, composés phénoliques et margines.

Abstract

The aim of this work is to determine the potential application of banana peel without any activation as biosorbent for removing phenolic compounds from olive mill wastewaters. The effect of pH, adsorbent mass, contact time and temperature were investigated. The description of the kinetic modeling and the thermodynamic study were also carried out. The obtained results showed that the phenolic compounds adsorption increases with increase of adsorbent mass, contact time and pH. However, decreases with increasing temperature. The maximum phenols uptake observed was 50.00 % after 60 min, at 25 °C and pH 11, with biosorbent mass of 1.0 g. The adsorption kinetic follows well the pseudo-second order model that describe the adsorption process of the phenolic compounds ($R^2=0.99$). Thermodynamic study indicated that the process is exothermic, physical nature and not spontaneous. The study results reveal that the banana peels can be used as a low-cost biosorbent for phenolic compounds reduction from olive mill wastewater by adsorption.

Key words: Banana peel, adsorption, phenolic compounds and olive mill wastewaters.