



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Thème

**Etude de l'adsorption du bleu de
méthylène sur la poudre des feuilles
d'olivier**

Présenté par :

NOUARA LEFKI

Membres de jury :

Mr. CHAOUCHI Ahcène	Professeur	UMMTO	Président
Mr. MEZIANE Smail	Professeur	UMMTO	Encadreur
M^{me}. BOZETINE Hakima	Maitre de Conférences B	UMMTO	Examinatrice
M^{me}.AIT MEDJBER Farida	Maitre Assistante A	UMMTO	Examinatrice

Soutenu le 28/09/2017

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (**LCAGC**) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; je remercie le directeur du laboratoire le Professeur **S. HOCIINE**.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **S.MEZIANE**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui m'a donné la chance de réaliser ce travail et de le mener à bien dans des conditions exceptionnelles. Je retiens ses conseils avisés et la disponibilité constante dont il a toujours fait preuve.

C'est avec chaleur et sincérité que Je remercie vivement Monsieur **A.CHAOUCHI**, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à M^{me} **H. BOZETINE** Maitre de Conférences, ainsi à M^{me} **F. AIT MEDJBER** Maitre Assistante à l'université de Tizi-Ouzou d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Remerciements et profonde gratitude vont également aux deux doctorantes M^{lle} **N. BERKANE** et M^{lle} **S. AZIRI** pour l'intérêt réel qu'elles ont bien voulu accorder à ce mémoire, ainsi je salue tout les membres de laboratoire chimie (**LCAGC**) je n'oublierai pas l'atmosphère de sérieux, et de détente mêlés qu'ils ont su entretenir ; créant ainsi des conditions idéales de recherche.

Mes plus vifs remerciements vont aussi aux personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de ce mémoire.

Enfin je ne pourrais pas terminer ce propos sans saluer ma famille et mes amis pour le soutien et les encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer, tout au long de ce travail.

Symboles

- b : Constante d'adsorption de Langmuir (l/mg)
 b_i : Coefficients du facteur i pour la réponse R
 b_{ij} : Coefficients d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse R
 b_0 : Moyenne
 C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)
 C_i : Concentration initiale du bleu de méthyle (mg/L)
 C_f : Concentration finale du bleu de méthyle (mg/L)
 C_0 : Concentration initiale (mg/L)
 d_m : Diamètre moyen des particules (mm)
 h : Hauteur de pot d'adsorption (m)
 k_f : Constante de Freundlich (1/g) qui indique la capacité de sorption du sorbant
 k_1 : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min⁻¹]
 k_2 : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [g.mg⁻¹.min⁻¹]
 k : Nombre de facteurs
 m : Masse de l'adsorbant (g/L)
 m_i : Fraction massique de produit recueilli (g)
 m : Masse d'adsorbant introduit en solution (g)
 n : Nombre de fraction
 N : Nombre d'expériences
 n : Nombre de degrés de liberté ($N - p$)
 p : nombre de facteurs incluant la constante
 Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
 Q_{max} : Capacité de monocouche de l'adsorbant (mg/g)
 Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat / g d'adsorbant] et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant respectivement]
 \emptyset_i : Diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm)
 \emptyset_r : Diamètre du pot d'adsorption (mm)
 R : Rendement d'adsorption (%)
 R : Réponse qui est mesurée au cours de l'expérience
 R_{i+} : Réponse du facteur i dans son niveau (+)
 R_{i-} : Réponse du facteur i dans son niveau (-)
 R^2 : Coefficient de détermination
 T : Température °C
 t_c : Temps de contact (min)
 U : Facteur
 V : Volume de la solution cationique (mL)
 X_i : Variables codées (-1 ou +1)
 n : Facteur d'hétérogénéité

Sommaire

SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION PAR LES COLORANTS	
I.1 INTRODUCTION.....	2
I.2 SOURCES DE POLLUTION.....	2
I.2.1 Source urbaine	2
I.2.2 Source industrielle.....	2
I.2.3 Source agricole	2
I.2.4 Source naturelle.....	3
I.2.5 Source microbiologique.....	3
I.3 TYPES DE POLLUANTS.....	3
I.3.1 Polluants organiques.....	3
I.3.2 Polluants inorganiques.....	3
I.4 GENERALITES SUR LES COLORANTS.....	3
I.4.1 Historique	4
I.4.2 Classification des colorants	4
I.4.2.1 Les colorants solubles dans l'eau	4
1°/ Les colorants acides	4
2°/ Les colorant directs ou substantifs	5
3°/ Les colorants mordonçables	5
4°/ Les colorants basiques.....	5
5°/ Les colorants métallifères.....	6
I.4.2.2 Les colorants insolubles dans l'eau.....	6
1°/ Les colorants de cuve	6
2°/ Les colorants azoïques insolubles	6
3°/ Les colorants formés par oxydation	7
4°/ Les colorants platosolubles	7
5°/ Les colorants réactifs.....	7
I.4.2.3 Les colorants pigmentaires.....	7
I.4.3 Application des colorants	7

I.4.4 Aspect toxicologique	7
I.4.4.1 Toxicité sur la santé humaine	8
I.4.4.2 Toxicité sur les milieux aquatiques.....	8
I.4.4.3 Toxicité sur les poissons	8
I.4.5 Traitement des effluents colorés	8
I.4.5.1 Physique.....	8
I.4.5.2 Chimique.....	8
I.4.5.3 Biologique.....	8

CHPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II.1 INTRODUCTION	9
II.2 DEFINITION DE L'ADSORPTION.....	9
II.3 TYPES D'ADSORPTION.....	9
II.3.1 Physisorption.....	9
II.3.2 Chimisorption.....	9
II.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION	10
II.5 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	10
II.5.1 Les isothermes de type I.....	10
II.5.2 Les isothermes de type II et III.....	10
II.5.3 Les isothermes de type IV	11
II.6 MODELISATION MATHEMATIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	11
II.6.1 Isotherme de Freundlich.....	11
II.6.2 Isotherme de Langmuir	11
II.7 FACTEURS INFELUENCANT LE PHENOMENE D'ADSORPTION.....	12
II.8 CINETIQUE D'ADSORPTION.....	12
II.8.1 Modèle du cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	13
II.8.2 Modèle du cinétique du pseudo deuxième ordre	13

CHAPITRE III : SOUS-PRODUITS DE L'OLIVIER

III.1 INTRODUCTION.....	14
III.2 L'OLIVE.....	14
III.2.1 Chemlal	14
III.2.2 Sigoise	14
III.2.3 Azeradj.....	14

III-3 SOUS-PRODUITS DE L'OLIVE.....	14
III.3.1 Le grignon brut.....	14
III.3.2 Le grignon épuisé.....	15
III. 3.3 Les margines.....	15
III.4 VALORISATION DE SOUS-PRODUITS DE L'OLIVE.....	15
III.4.1 Valorisation des grignons d'olives	15
III.4.2 Valorisation des margines	15
III-5 FEUILLES D'OLIVIER.....	16

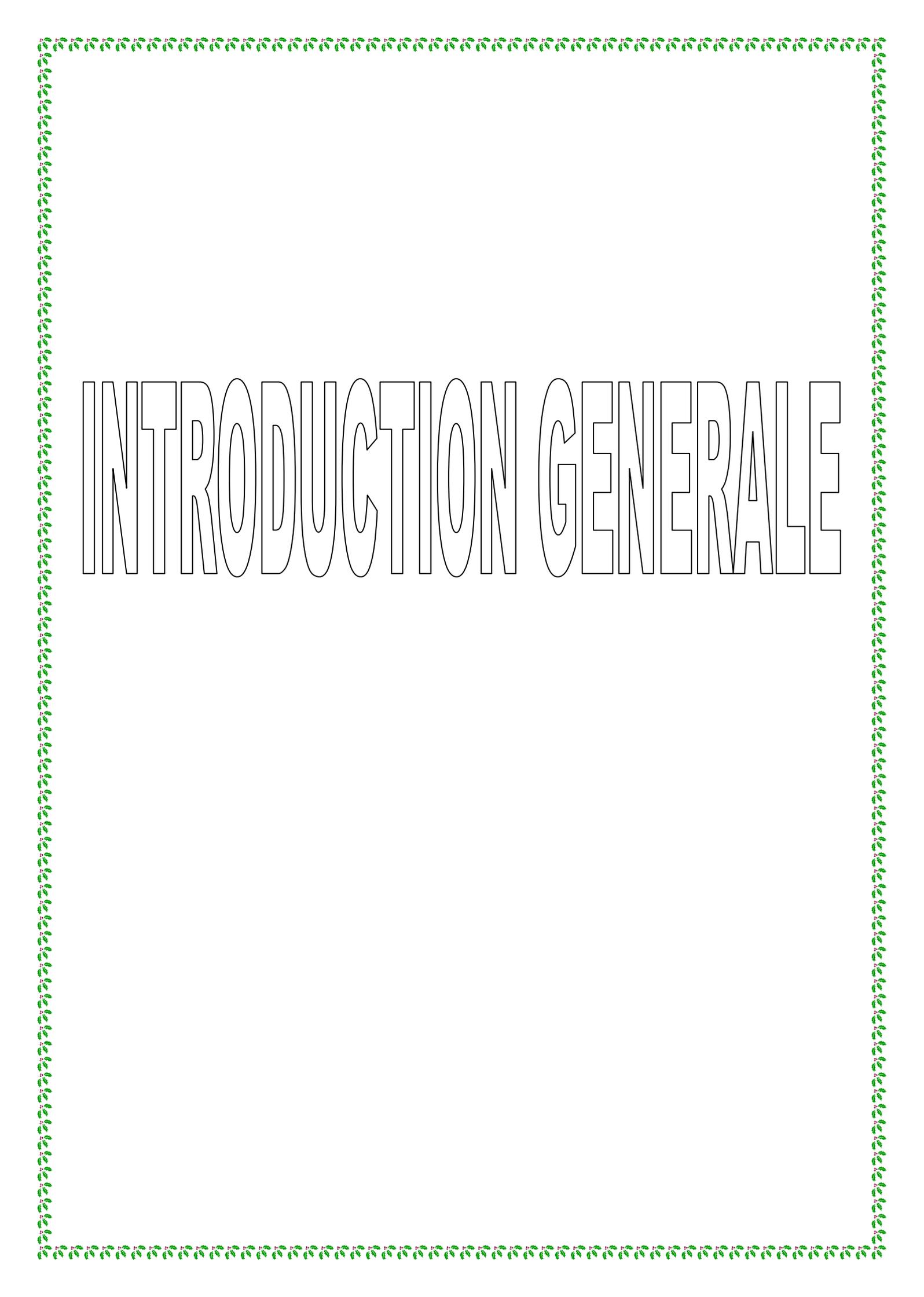
CHAPITRE IV : MATERIEL ET METHODES

IV. ADSORBAT/ADSORBANT	17
IV.1.1 Adsorbat.....	17
IV.1.2 Adsorbant	18
IV.1.2.1 Préparation.....	18
IV.1.2.2 Caractérisation de l'adsorbant.....	18
IV.1.2.2.1 Analyse granulométrique	18
IV.1.2.2.2 Détermination de pH de la charge nulle de l'adsorbant pH_{pzc}	19
IV.2 EXPERIENCES D'ADSORPTION ET D'ANALYSES.....	19
IV.2.1 Expériences d'adsorption	19
IV.2.2 Analyse des solutions colorées.....	20
IV.3 APPLICATION D'UN PLAN D'EXPERIENCE A L'ADSORPTION	21
IV.3.1 Introduction.....	21
IV.3.2 Facteur – Réponse.....	22
IV.3.3 Domaine expérimental.....	22
IV.3.4 Effet d'un facteur – interaction entre facteurs	22
IV.3.5 Plans factoriels complets	23

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.1 CARACTERISATION DE L'ADSORBANT	25
V.1.1 Analyse granulométrique.....	25
V.1.2 pH de charge nulle de l'adsorbant.....	25
V.2 ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION	26
V.2.3 Effet du temps de contact	26
V.2.1 Effet du pH	27
V.2.2 Effet de la masse de l'adsorbant.....	27

V.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	28
V.3.1 Modélisation des isothermes	29
V.3.1.1 Modèle de Langmuir.....	29
V.3.1.2 Modèle de Freundlich	30
V.4 CINÉTIQUE D'ADSORPTION	32
V.4.1 Modèle du pseudo premier ordre.....	32
V.4.2 Modèle du pseudo deuxième ordre	32
V.5 APPLICATION D'UN PLAN FACTORIEL COMPLET A L'ADSORPTION.....	34
V.5.1 Facteurs étudiés et résultats expérimentaux.....	34
V.5.2 Analyse statistique des résultats expérimentaux	35
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	37



INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Elle sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir causé par notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides, ou gazeux, de plus en plus importants.

Plusieurs techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées (extraction par solvant, osmose inverse, adsorption,...), cependant elles sont relativement coûteuses.

La nouvelle méthode d'élimination des colorants textiles en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux d'origine naturelle, caractérisés par leurs capacités d'adsorption, une importante surface spécifique ainsi leur abondance dans la nature.

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des feuilles d'olivier sur l'élimination d'un colorant cationique très utilisé en textile : le bleu de méthylène (BM).

Le manuscrit s'articule en trois grandes parties (revue bibliographique, matériels et méthodes et résultats et discussions).

La première partie de ce travail présente une revue bibliographique qui se subdivise en trois chapitres qui sont les colorants et l'eau dans la nature, les généralités sur l'adsorption et les produits de l'olivier.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale telle que le protocole d'obtention de l'adsorbant, l'analyse physico-chimique de l'adsorbant et les expériences d'adsorption. Ils sont suivis par l'application des plans d'expériences à la biosorption du colorant.

La troisième partie présente les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.



PREMIERE PARTIE

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 –INTRODUCTION

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries telles que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. La majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes à l'environnement et à la santé humaine [1]. Il existe de nombreux procédés qui peuvent être utilisés pour l'élimination des colorants des eaux usées. Parmi ces procédés, on peut citer : l'adsorption [2], l'échange ionique [3,4], la coagulation-floculation [5] et l'oxydation [6,7]. L'adsorption reste une des techniques la plus prometteuse et la moins couteuse. De nombreuses études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels. On cite à titre d'exemple : la sciure de bois [8], les coquilles de noix [9], la peau d'orange [10], ou encore les déchets de blé [11].

I.2 SOURCES DE POLLUTION

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états: solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux. Les différentes sources de pollution de l'eau sont :

I.2.1 Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique. Ils peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle [12]

I.2.2 Source industrielle

Elle provient des déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie) ; elle peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses [13].

I.2.3 Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou par des cours d'eau [14].

I.2.4 Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique (H_2CO_3).

I.2.5 Source microbiologique

Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [15].

I.3 TYPES DE POLLUANTS

Les eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [16].

I.3.1 Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérogènes ou mutagènes [17]. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, issues des effluents domestiques ainsi des rejets industriels, aussi tous les déchets carbonés qui provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques.

I.3.2 Polluants inorganiques

Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces présentes à l'état solide dans les sols, et sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou en suspension. Ils sont issues de nombreuses activités industrielles, qui utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [18].

I.4 GENERALITES SUR LES COLORANTS

Un colorant est défini comme étant un produit organique insaturé et aromatique capable de teindre une substance d'une manière durable [19]. Il possède des groupements qui

lui confèrent la couleur (tissu, cuirs ou papiers) appelés (chromophores) et des groupements qui permettent sa fixation (auxochromes). Les colorants absorbent dans le visible (380 à 750 nm) et sont peu ou pas biodégradables.

I.4.1 Historique

Depuis le début de l'humanité les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture de papier, de la peau et des vêtements etc. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés ; par ailleurs des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

Le premier colorant synthétique utilisé * mauvéine* résulte d'une expérience de synthèse de la quinine artificielle faite par le chimiste anglais William Henry en 1856, afin de soigner la malaria (Aniline, colorant basique [20]). C'est le premier colorant utilisé dans l'industrie textile [21].

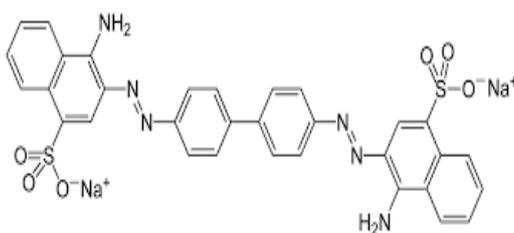
I.4.2 Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leur origine [22]. Leur classification chimique se base sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [23]. Une fois le composé coloré est fixé, il résiste au lavage [21].

I.4.2.1 Les colorants solubles dans l'eau On a plusieurs sous classe.

1° Les colorants acides

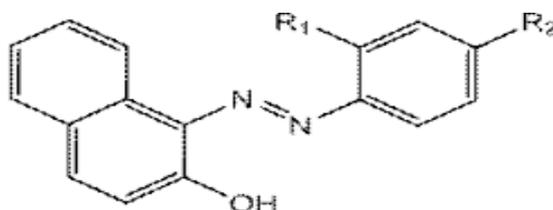
La molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H et COOH). On peut citer le rouge congo [23]



Rouge Congo

2°/ Les colorant directs ou substantifs

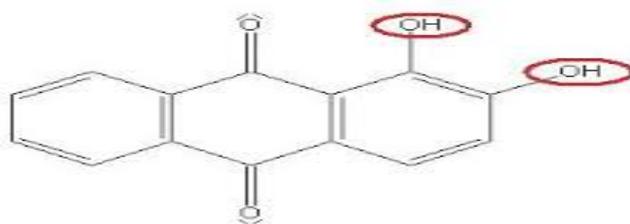
Ce sont des colorants acides comme ceux du groupe précédent. Ils adhèrent physiquement que chimiquement à la fibre qui peuvent teindre directement (le coton, le lin, la viscosse, la laine et la soie). On peut citer le rouge Janus et l'orangé II [21].



Orangé II

3°/ Les colorants mordonnables

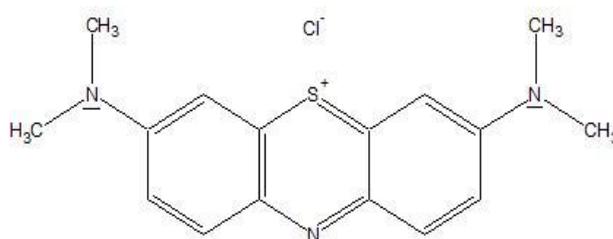
Pour avoir une bonne fixation d'un colorant, on le complexe avec un cation comme Al^{3+} ; Cr^{3+} qui sert de liant avec la fibre. Pour que la complexation se fasse efficacement, on cherche à former des chélates. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alizarine [21] qui a pour structure :



Alizarine

4°/ Les colorants basiques

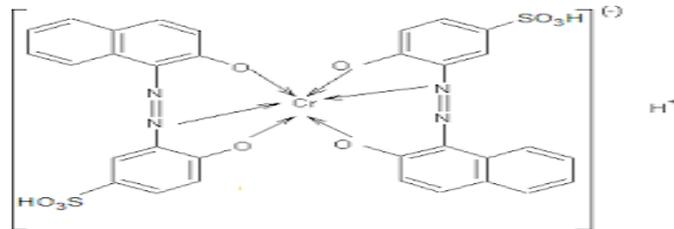
Ce sont des colorants basiques qui peuvent teindre directement la laine, la soie, et les fibres acryliques. Bien qu'ils n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordonnage de ces derniers avec des « tannis », on peut obtenir une teinture assez solide et très brillante. On peut citer le bleu Capri [23] dont la structure est :



Bleu Capri

5°/ Les colorants métallifères

L'élément métallique est incrusté dans la molécule du colorant. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière ainsi qu'à l'eau [24]. On peut citer le gris Irgalane BL [23] qui présente la structure ci-dessous.



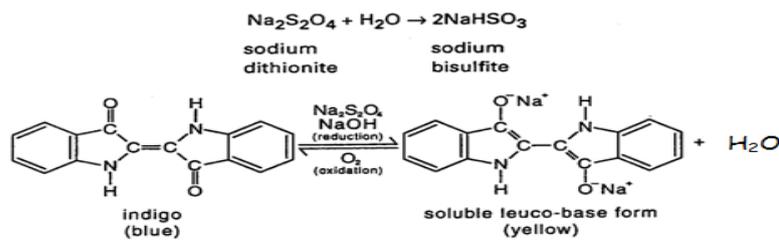
Gris Irgalane BL

I.4.2.2 Les colorants insolubles dans l'eau

La molécule d'acétate de cellulose est assez hydrophobe [8]. Afin d'effectuer la teinture sur ces fibres, il a fallu essayer des colorants solubles dans des milieux autres que l'eau.

1°/ Les colorants de cuve

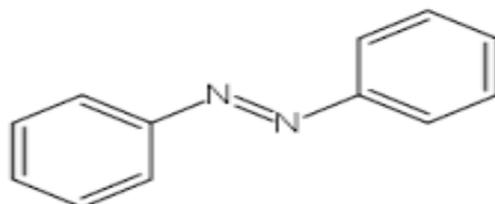
Ce sont les colorants les plus anciennement connus qui doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline et la teinture se termine par le ré oxydation in situ. Ces colorants sont encore utilisés à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denine



Indigo

2°/ Les colorants azoïques insolubles

Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [25,26]. Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.



Azobenzène

3°/ Les colorants formés par oxydation

Certains corps, tels que l'aniline, peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales, et donner après oxydation des produits quinoniques colorés ; le plus connu est le « noir d'aniline » [22].

4°/ Les colorants platosolubles

Appelés encore colorants dispersés, ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres) [22-23]. On peut citer le 1-amino-2-hydroxy-antraquinone.

5°/ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine, c'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » [22]

1.4.2.3 Les colorants pigmentaires

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. La coloration qui est en somme intégrée dans la fibre est particulièrement solide [23]. Le rouge permanent R est un exemple de tels colorants [21]

I.4.3 Application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [27]

- ✓ L'industrie textile
- ✓ L'industrie de matières plastiques (pigments)
- ✓ L'industrie du bâtiment : peintures (pigments)
- ✓ L'industrie pharmaceutique (colorants)
- ✓ L'industrie des cosmétiques
- ✓ L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires)
- ✓ Dans l'imprimerie (encre, papier)

I.4.4 Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes. Ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux

I.4.4.1 Toxicité sur la santé humaine

Les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des réactions allergiques, asthme. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele ainsi de Schweinfurt provoquent des troubles digestives (digestions pénible, nausées, diarrhée), de cancer, des muqueuses oculaires et pulmonaires [28]

I.4.4.2 Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [29]. La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [30]. Les rejets des usines, teinturerie, textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO₅ et la DCO, retardant l'activité de photosynthèse [31].

I.4.4.3 Toxicité sur les poissons

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, en effet il est une source d'alimentation importante de l'homme.

I.4.5 Traitement des effluents colorés

Les rejets organiques obtenu au cours des différentes étapes de teinture sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [32]. Les différentes méthodes de traitement peuvent être classées en méthodes physiques, chimiques et biologiques [33] :

I.4.5.1 Physique

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (différent adsorbant),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

I.4.5.2 Chimique

- Dégradation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

I.4.5.3 Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

II.1 INTRODUCTION

L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine à des faibles concentrations. L'adsorption est utilisée dans différentes industries (pétrolière, pétrochimique, chimique...), et dans des applications pharmaceutiques et environnementales.

II.2 DEFINITION DE L'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides (de façon générale) des adsorbants selon divers processus.

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide
3. Diffusion dans le volume poreux, lente
4. Adsorption en surface, très rapide
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
- 6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

II.3 TYPES D'ADSORPTION

II.3.1 Physisorption

Elle résulte des forces de Van Der Waals. Elle est prédominante à basses températures et à faible énergie donc la molécule adsorbée n'est pas fortement liée [34].

II.3.2 Chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les molécules ne peuvent pas bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption ainsi favorisée par les températures élevées.

II.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé 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 donnée à une température constante [35]

II.5 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbés et l'adsorbant. Les différentes isothermes d'adsorption sont données par la figure 1.

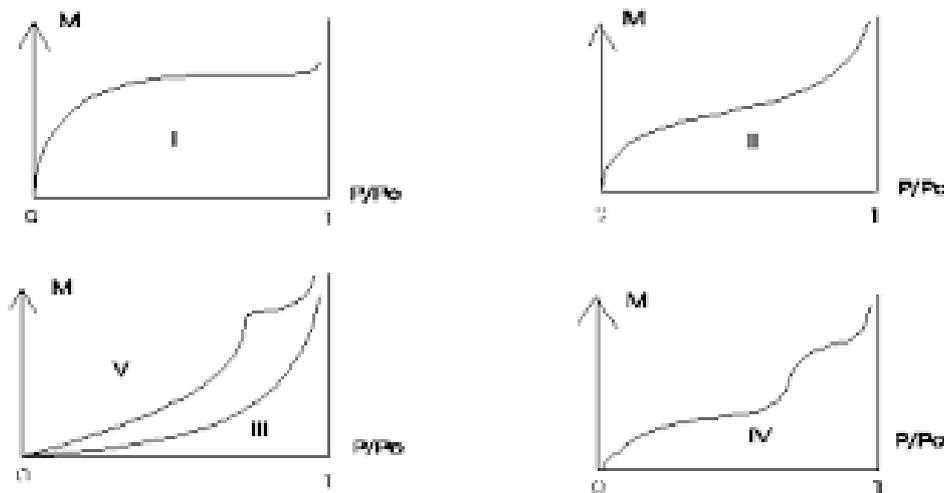


Figure 1 : Différentes isothermes d'adsorption

II.5.1 Isothermes type I

Correspond aux solides non poreux ou entièrement microporeux (pores de diamètre inférieur à 20 Å). Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche.

II.5.2 Isothermes type II et III

Correspondent aux solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption en multicouche.

II.5.3 Isothermes type IV

Correspondent aux solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

II.6 MODELISATION MATHÉMATIQUE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées à la surface et celles restées libres dans la phase liquide (C_e), pour une température donnée. Plusieurs auteurs ont élaboré des formulations mathématiques [36].

II.6.1 Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes caractérisés par le facteur d'hétérogénéité (n). L'Isotherme de Freundlich peut être décrite par l'équation suivante :

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

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

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

k_f : est la constante de Freundlich (1/g) qui indique la capacité de sorption du sorbant

n : est le facteur d'hétérogénéité.

II.6.2 Isotherme de Langmuir

Cette isotherme permet de déterminer la quantité maximale adsorbée et la constante d'adsorption. Elle a été développée initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface. Les hypothèses sur lesquelles est fondée l'isotherme de Langmuir sont les suivantes :

- Surface de l'adsorbant est uniforme,
- Molécules adsorbées n'agissent pas les unes sur les autres,

- Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- Adsorption maximale seulement une monocouche est formée,
- Nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- Site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- Réaction d'adsorption est réversible. L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (2)$$

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

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L),

Q_{max} : est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg/g),

b : est la constante d'adsorption de Langmuir (1/mg).

II.7 FACTEURS INFLUENCANT LE PHENOMENE D'ADSORPTION

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, ...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [37].

II.8 CINETIQUE D'ADSORPTION

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de la matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e . Il existe plusieurs modèles cinétiques qui permettent d'étudier le mécanisme d'adsorption, les plus courants sont comme suit :

II.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \cdot t \quad (3)$$

k_1 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}], Q_t et Q_e les capacités d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$], respectivement.

II.8.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

k_2 la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$], Q_t et Q_e les capacités d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$], respectivement.

III.1 INTRODUCTION

L'olivier est prédominant dans la zone du Bassin Méditerranéen, il représente 98% de la surface des arbres en production [38]. L'opération de trituration des olives engendre, en plus de l'huile comme produit principal, deux résidus l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). La taille d'olivier (annuelle, bisannuelle,...) engendre des feuilles, des brindilles et du gros bois). La valorisation des sous produits s'avère nécessaire pour contribuer à la rentabilité du secteur oléicole et pour réduire leurs effets néfastes sur l'environnement.

III.2 OLIVE

L'olive est le fruit de l'olivier, un arbre fruitier caractéristique des régions méditerranéennes. C'est une drupe ovoïde (fruit à noyaux) dont les trois principales variétés de l'oliveraie algériennes [39] sont :

III.2.1 Chemlal

Dans des régions montagneuses de Kabylie, elle représente 50% des oliviers cultivés avec un rendement de 17% en huile.

III.2.2 Sigoise

Présente à l'ouest du pays, elle représente environ 20% de l'oliveraie avec un rendement de 20% et 30 Kg/arbre en huiles et fruits respectivement.

III.2.3 Azeradj

Fruit assez volumineux (3 à 5 g) avec un rendement de 15 % en huile qui représente 5 % de l'oliveraie du pays.

III-3 SOUS-PRODUITS DE L'OLIVE

Les sous-produits issus de l'extraction de l'huile d'olive sont :

III.3.1 Le grignon brut

C'est les résidus (peau, pulpe, noyaux, et de graines des olives) de la première extraction de l'huile par pression[40] de l'olive entier ; ses teneurs sont relativement élevées en eau 24% et en huile 9%, ou par centrifugation[41] avec des teneurs de 60 et 4%.

III.3.2 Le grignon épuisé

Résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant qui est généralement l'hexane. Avant extraction il faut bien sécher le grignon, afin de réduire sa teneur en eau à moins de 10% [42,43].

III. 3.3 Les margines

Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre et d'un aspect trouble, dû à la présence des matières en suspension [44]. Elles ont une forte odeur d'olive qui peut être gênante en cas du phénomène de fermentation anaérobie. La toxicité de cet effluent est essentiellement due à sa haute teneur en composés phénoliques, qui vont des monoaromatiques jusqu'aux polyphénols de hauts poids moléculaires [45].

III.4 VALORISATION DES SOUS-PRODUITS DE L'OLIVE

La valorisation des sous-produits de l'olivier s'avère nécessaire pour contribuer à la rentabilité du secteur oléicole et pour réduire leurs effets néfastes sur l'environnement.

III.4.1 Valorisation des grignons d'olives

Les domaines de la valorisation des grignons d'olives sont nombreux et très diversifiées. On distingue :

- ✓ Obtention de l'huile de grignon d'olive avec l'extraction par solvant (hexane) [46],
- ✓ Production du charbon actif à partir des grignons d'olive a fait l'objet de plusieurs travaux [47]. Ce charbon a été utilisé pour l'adsorption de nombreuses matières organiques [35] et minérales [48].
- ✓ Utilisation comme ingrédient dans la fabrication de la brique [49],
- ✓ Utilisation pour l'alimentation de bétail et comme fertilisant [50]
- ✓ Utilisation de la poudre de grignon dans la fabrication de quelques produits cosmétiques [51].

III.4.2 Valorisation des margines

La valorisation des margines est la meilleure solution afin de réduire ses effets néfastes sur l'environnement (grande toxicité, mauvaise biodégradabilité, forte concentration en charge polluante). Les margines comprennent deux fonctions, l'une insoluble

(matières organiques) 64.6% (pulpes d'oliviers) et l'autre soluble contient les sucres 12% les liquides 4.2%, les sels minéraux 7.2%, et les composés phénolique 2.2% [52].

Les margines sont utilisées : comme fertilisant (composition des composts), pour la production de l'énergie sous forme de biogaz (65 à 70% de méthane) par digestion anaérobie des substances organiques [52], pour l'obtention de protéines d'organismes unicellulaires qui peuvent être utilisés en alimentation animal (vitamine) [53], en génie civil comme matière première afin de préparer des disques, etc.

III-5 FEUILLES D'OLIVIER

Les feuilles d'olivier représentent 10% de la masse globale des olives récoltées. La composition chimique de ces feuilles est riche et variée selon les facteurs : climatique, âge de la plantation...); elles sont mises en valeur dans beaucoup de domaines tels que la santé humain ou la dépollution de l'environnement [54].

Les feuilles de l'olivier sont aussi particulièrement valorisées dans :

- Industrie cosmétique : grâce à leurs propriété radio-protectrice et anti-âge, ils les prennent comme ingrédient pour la production de quelque produits cosmétiques et diététiques (crèmes, les solvants) [55, 56]

- Industrie alimentaire : Amélioration de la qualité ainsi que la conservation des aliments (huile, viande...) [57].

Ces feuilles sont aussi utilisées en biochimie, et d'autres domaines tels que pharmaceutiques, thérapeutiques, alimentation animal,....



DEUXIEME PARTIE

MATERIEL ET METHODES

IV.1 ADSORBAT/ADSORBANT

IV.1.1 Adsorbat

Le colorant considéré dans cette étude est le bleu de méthylène (BM) (colorant cationique) Figure 2 de nom en nomenclature systématique 3,7-bis-phenazathionium, ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 1



Figure 2 : Bleu de méthylène

Tableau 1 : Caractéristiques du bleu de méthylène

Colorant	Bleu de méthylène
Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde maximale λ_{max} (nm)	664
Solubilité dans l'eau	Elevée
pKa	3.8
degré de pureté	99%

Une solution du bleu de méthylène à 1 g/L (solution mère) est préparée en dissolvant 0.5 g de colorant dans 500 mL d'eau distillée.

IV.1.2 Adsorbant

IV.1.2.1 Préparation

Les feuilles d'olivier (FO), réduites en poudre. L'adsorbant utilisé dans cette étude est représenté sur la Figure 3.

Les feuilles ont été d'abord lavées ensuite séchées à l'air libre pendant 72 heures. Après séchage, elles ont été broyées avec un mixeur électrique puis tamisées manuellement à l'aide d'un tamis de diamètre de maille égal à 0.05 mm. La poudre obtenue est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau chaude 80 °C jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage claire et limpide. Ce lavage est suivi d'un rinçage avec de l'eau distillée afin d'éliminer toute trace métallique. La poudre des feuilles est ensuite séchée dans une étuve à 80 °C pendant 48h puis stockée dans des boîtes hermétiques en plastique. La poudre ainsi obtenue Figure 4 est prête à l'analyse ainsi aux expériences d'adsorption.



Figure 3 : Feuilles d'oliviers



Figure 4 : Poudre des feuilles d'oliviers

IV.1.2.2 Caractérisation de l'adsorbant

Avant d'utiliser l'adsorbant nous proposons de déterminer quelques unes de ces caractéristiques physico-chimiques.

1°/ Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été déterminée par le passage d'une masse de 50 g à travers une série de tamis de différents diamètres de maille 0.045, 0.063 ; 0.013 ; 0.025 et 0.05 mm. La fraction recueillie a été pesée avec une balance de précision ($\pm 0,01$ g) (OHAUS, New Jersey (USA)). Le diamètre moyen des particules est défini à l'aide de la relation suivante :

$$d_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i} \sum_{i=1}^n m_i \times \varnothing \quad (5)$$

m_i : Fraction massique de produit recueilli (g),

\varnothing_i : Diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm),

n : nombre de fractions

IV.1.2.3 Détermination du pH de la charge nulle de l'adsorbant (pH_{pzc})

Le point de charge zéro correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Sa valeur a été déterminée selon les étapes suivantes :

- ✓ Mettre dans une série de flacon (06) 50 mL d'une solution de KNO_3 0.1N,
- ✓ Ajuster du pH, à des valeurs précises, 2, 4, 6, 8, 10 et 12 puis introduire une masse de 0.2g d'adsorbant,
- ✓ Agiter le mélange pendant 48h à température ambiante,
- ✓ Mesurer le pH final (pH_f) de chaque solution,

Le pH_{pzc} est le point d'intersection de la courbe ($pH_f - pH_i$) en fonction de pH_i .

IV.2 EXPERIENCES D'ADSORPTION ET D'ANALYSES

IV.2.1 Expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption sont effectuées en mode batch dans un réacteur fermé à double enveloppe de 100 mL ($\varnothing_r = 4$ cm ; $h = 8$ cm) Figure 5.

Une solution de 50 ml de colorant, de concentration (50 mg/L) et de pH connus, est placée dans le réacteur agité magnétiquement. Après adsorption, la séparation de la phase liquide (adsorbat) de la phase solide (adsorbant) est réalisée par filtration en utilisant du papier filtre n°3.

L'ajustement du pH de la solution cationique se fait en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1M) ou hydroxyde de sodium NaOH (0.1M). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA pH 211. Les paramètres examinés dans cette étude sont : le temps de contact, la concentration initiale du colorant et le pH du milieu. La vitesse d'agitation (300 tr/mn) et la température 25 °C sont maintenues constantes pour toutes les expériences d'adsorption.

La masse d'adsorbant soumise à l'expérience est toujours égale à 0.2 g. L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée soit par détermination du rendement d'adsorption, noté R(%), où par le calcul de la capacité d'adsorption, notée Q, exprimée en mg de colorant par gramme d'adsorbant.

Le rendement d'adsorption R(%) est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$R\% = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (6)$$

La capacité d'adsorption Q est évaluée à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{c_i - c_f}{m} \times V \quad (7)$$

C_i : Concentration initiale du bleu de méthyle (mg/L)

C_f : Concentration finale (restante) du bleu de méthyle (mg/L)

V : Volume de la solution cationique (mL)

m : Masse d'adsorbant introduit en solution (g)



Figure 5 : Dispositif des expériences d'adsorption

IV.2.2 Analyse des solutions colorées

Après chaque expérience d'adsorption, le filtrat est dosé par spectrophotométrie UV-Visible à 664 nm. Le spectrophotomètre est du type Shimatzu (Japon).

La détermination de $\lambda_{max} = 664.4$ nm a été réalisée avec des solutions de concentration 1,3 et 5 mg/L en colorant préparées par dilution à partir de la solution mère. Les résultats obtenus sont présentés par la Figure 6.

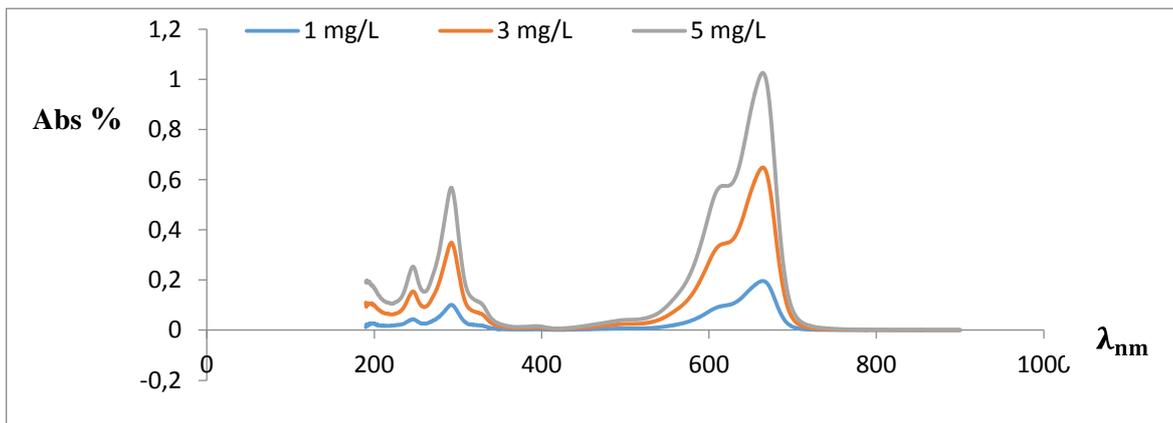


Figure 6 : Spectre UV visible de la solution du bleu de méthylène.

La courbe d'étalonnage Figure 7 a été déterminée dans le domaine des concentrations du colorant allant de 0 à 5 mg/L.

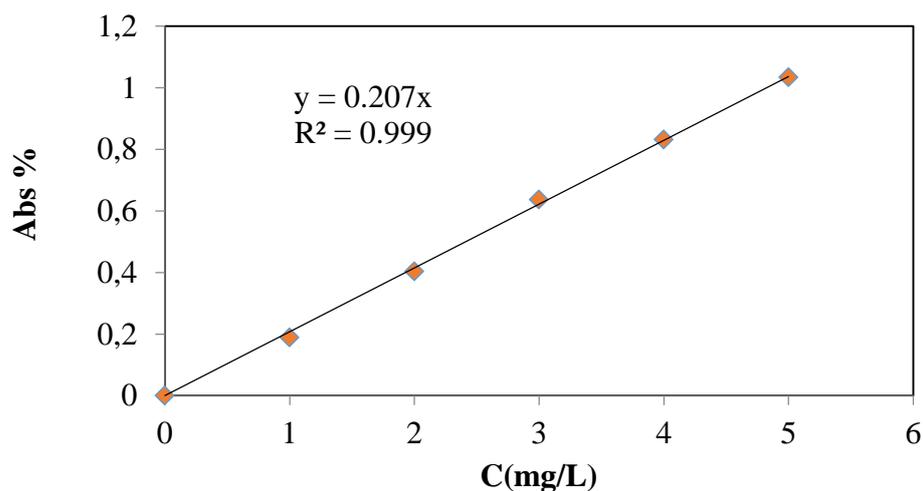


Figure 7 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

IV.3 APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES A L'ADSORPTION

IV.3.1 Introduction

Traditionnellement, un chercheur effectue des expériences de manière séquentielle en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Cette méthode donne des résultats mais elle est coûteuse en temps et nécessite la réalisation d'un grand nombre d'expériences. La méthodologie des plans d'expériences permet une recherche planifiée appelée « plans d'expériences ». Cette démarche consiste à obtenir le maximum de renseignements avec un

minimum d'expériences en faisant varier les niveaux de tous les facteurs à la fois à chaque expérience.

IV.3.2 Facteur – Réponse

Un facteur est la variable que l'on désire étudier. En générale il varie entre deux niveaux : bas noté (-1) et haut noté (+1). La réponse du système (1 ou plus) est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système.

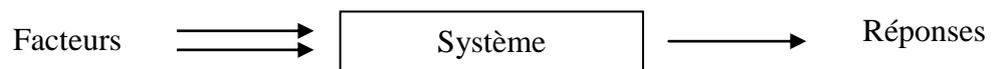


Figure 8 : Système d'étude

IV.3.3 Domaine expérimental

Avant toute étude, il faut définir le domaine dans lequel on doit travailler, c'est à dire les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va varier Figure 9. A partir de l'espace où peuvent varier ces facteurs, on déterminera le domaine expérimental possible, du fait des contraintes théoriques, expérimentales et techniques.

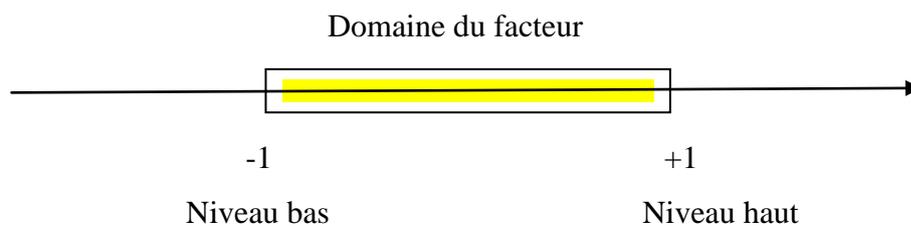


Figure 9: Domaine de variation du facteur

IV.3.4 Effet d'un facteur – Interaction entre facteurs

Les effets principaux peuvent être déterminés en calculant la demi-différence entre la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse, quand la variable associée est au niveau (+1) et la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la valeur associée est au niveau

(-1). Les interactions des facteurs se calculent de la même façon. L'effet d'un facteur est donné par :

$$E_i = 2 \frac{\Sigma R_{i+} - \Sigma R_{i-}}{N} \quad (8)$$

R_{i+} : représente la réponse du facteur i dans son niveau (+),

R_{i-} : représente la réponse du facteur i dans son niveau (-),

N : nombre d'expériences

IV.3.5 Plans factoriels complets

Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Parmi ces plans, on distingue :

- ✓ Plans factoriels complets à deux niveaux,
- ✓ Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux,
- ✓ Plans pour surfaces de réponse,
- ✓ Plans de mélanges.

Dans le cadre de cette étude, nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale moyennant les plans factoriels complets. En effet, les plans factoriels complets à deux niveaux (minimum (-1) et maximum (+1)) sont les plus simples et aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Ces plans permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs et leurs interactions entre k facteurs. Pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées dans un plan factoriel 2^k [Exemple : Tableau 2, plan factoriel à 2 niveaux avec 3 facteurs], le modèle mathématique est le suivant :

$$R (\%) = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (9)$$

R: réponse expérimentale,

X_i : variable i codée,

b_i : Coefficients du facteur i pour la réponse R

b_{ij} : Coefficients d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse

b_0 : Moyenne des réponses

Tableau 2 : Matrice d'expériences d'un plan factoriel complet 2^3

N° expérience	Facteurs étudiés			Réponses
	pH	tc	m	
1	-1	-1	-1	R1
2	+1	-1	-1	R2
3	-1	+1	-1	R3
4	+1	+1	-1	R4
5	-1	-1	+1	R5
6	+1	-1	+1	R6
7	-1	+1	+1	R7
8	+1	+1	+1	R8



TROISIEME PARTIE

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1 CARACTERISATION DE L'ADSORBANT

V.1.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est une opération qui permet à l'aide de différents tamis de déterminer la répartition des grains suivant leur dimension. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Résultats d'analyse granulométrique de la poudre des FO

Diamètre de tamis (mm)	Masse recueillie (g)
0.045	0.2
0.063	0.8
0.0125	15.5
0.025	31.9
0.05	1.5
Totale	49.9

Le diamètre moyen calculé suivant l'équation (5) est égal à $d_m = 0.326$ mm

V.1.2 pH de charge nulle de l'adsorbant

Le pH de point de charge zéro ou nulle (pH_{pzc}) est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption qui correspond à la valeur de pH, pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Les résultats de la méthode en batch pour la détermination de pH_{pzc} sont visualisés sur la figure 10. Le point de la charge nulle a été estimé à $pH = 6.85$ pour les FO. Pour des valeurs de $pH > pH_{pzc}$, la surface des grains de FO est chargée négativement ce qui favorise l'adsorption du BM. Par contre, pour $pH < pH_{pzc}$, la surface des grains de FO est chargée positivement, donc susceptible de repousser les cations du colorant.

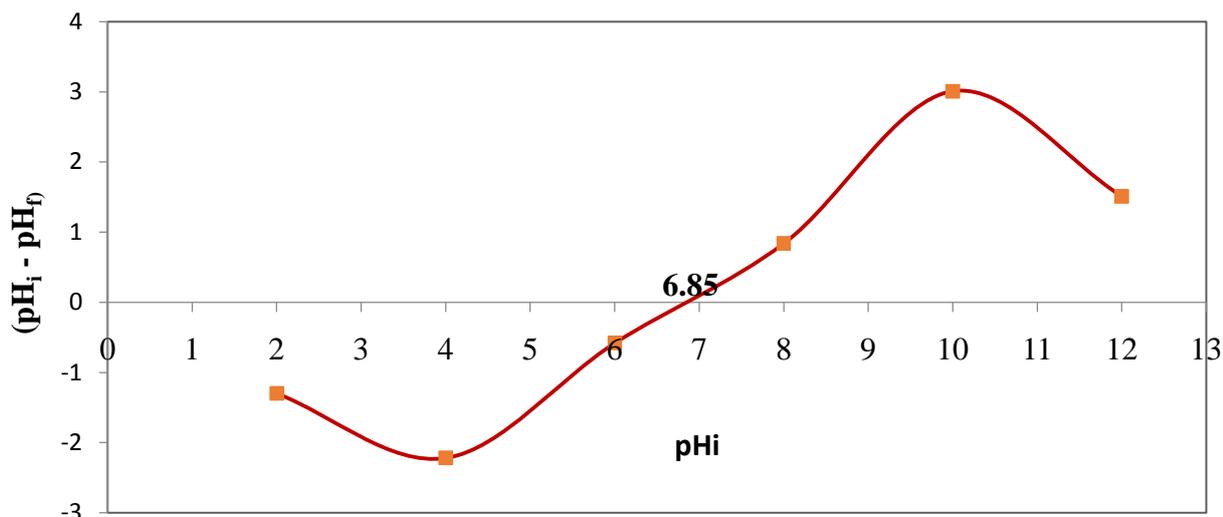


Figure 10 : pH_{pzc} de la poudre des feuilles d'olivier

V.2 ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION

V.2.1 Effet du temps de contact

Les expériences d'adsorption sont réalisées avec le temps de contact variant de 0 à 180 mn. Dans les premières minutes, la cinétique d'adsorption est très rapide, ce qui peut être expliqué par la grande disponibilité des sites actifs sur la surface de l'adsorbant. L'équilibre d'adsorption est atteint après environ 20 mn d'adsorption.

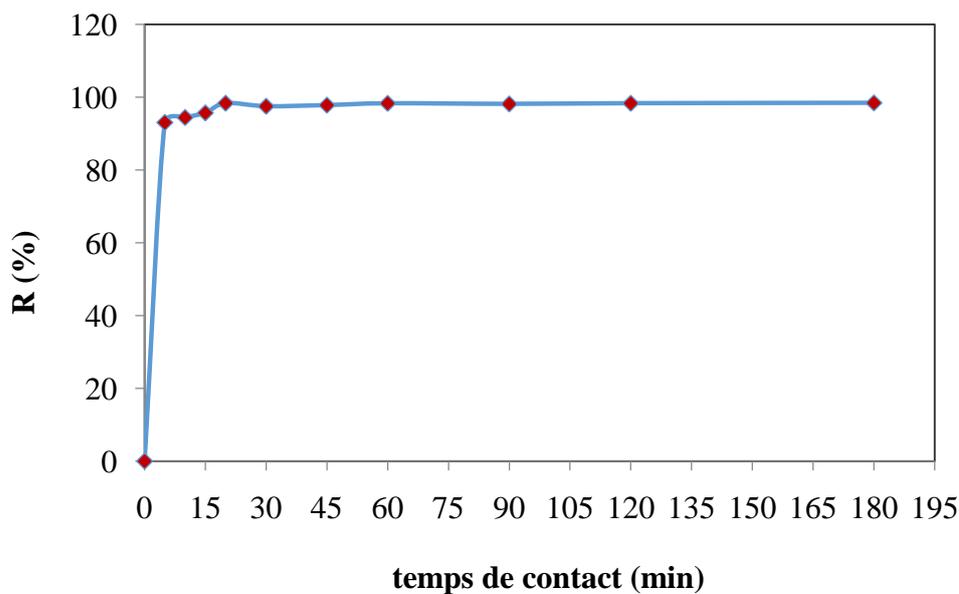


Figure 11 : Effet du temps sur le rendement d'adsorption ($C_0 = 50$ mg/L ; $V = 50$ mL ; $T = 25$ °C ; $m = 0.2$ g ; $pH = 7$).

V.2.2 Effet du pH

Les résultats obtenus ont été étudiés dans l'intervalle allant du pH 3 à 9. Le rendement d'adsorption augmente légèrement avec l'augmentation du pH alors que la valeur maximale est observée pour $\text{pH} = 8$ (98,44%). En effet le milieu basique est plutôt favorable à l'adsorption de BM sur le matériau étudié que le milieu acide, cela peut-être dû au fait que l'ajoute des protons H^+ entraîne la neutralisation de la charge négative du matériau [58].

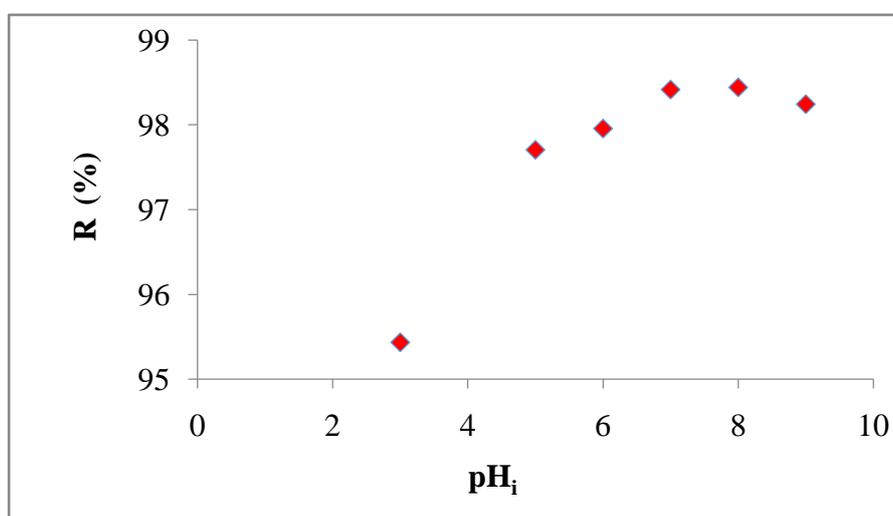


Figure 12 : Effet du pH de la solution sur d'adsorption (temps de contact = 90 min ; $C_0 = 50$ mg/L ; $V = 50$ mL ; $T = 25$ °C ; $m = 0.2$ g).

V.2.3 Effet de la masse de l'adsorbant

L'analyse de ces résultats montre que le rendement d'adsorption du BM augmente avec la masse d'adsorbant dans l'intervalle variant de 1 à 10 g/L. Cela est du principalement à une augmentation du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de la poudre des feuilles d'olivier [59].

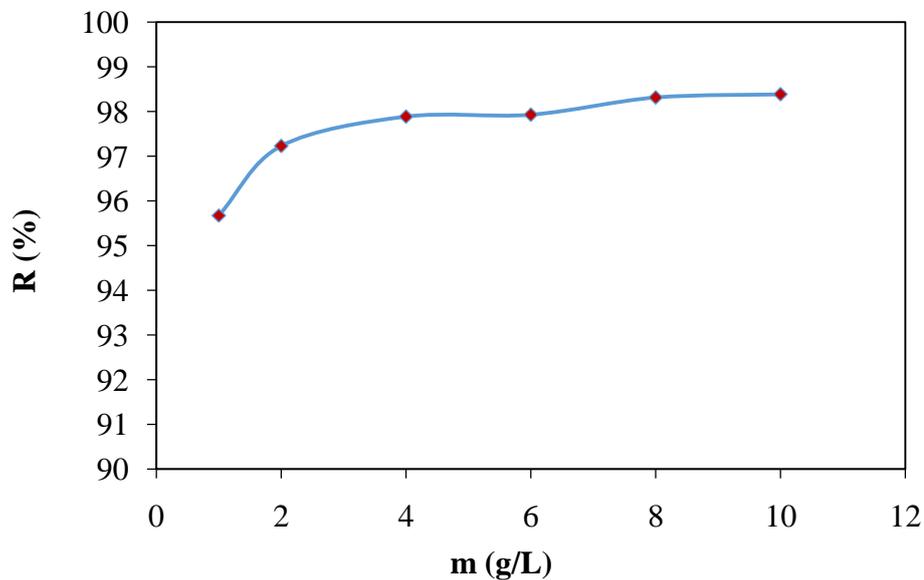


Figure 13 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption (temps de contact = 90 min ; $C_0 = 50$ mg/L ; $V = 50$ mL ; $T = 25$ °C ; $pH = 7$)

V.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption sont obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e sont, respectivement, la quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant. Dans cette étude, on s'intéressera aux modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich. L'application de ces modèles permettra de déterminer le mécanisme d'adsorption du BM sur l'adsorbant, les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

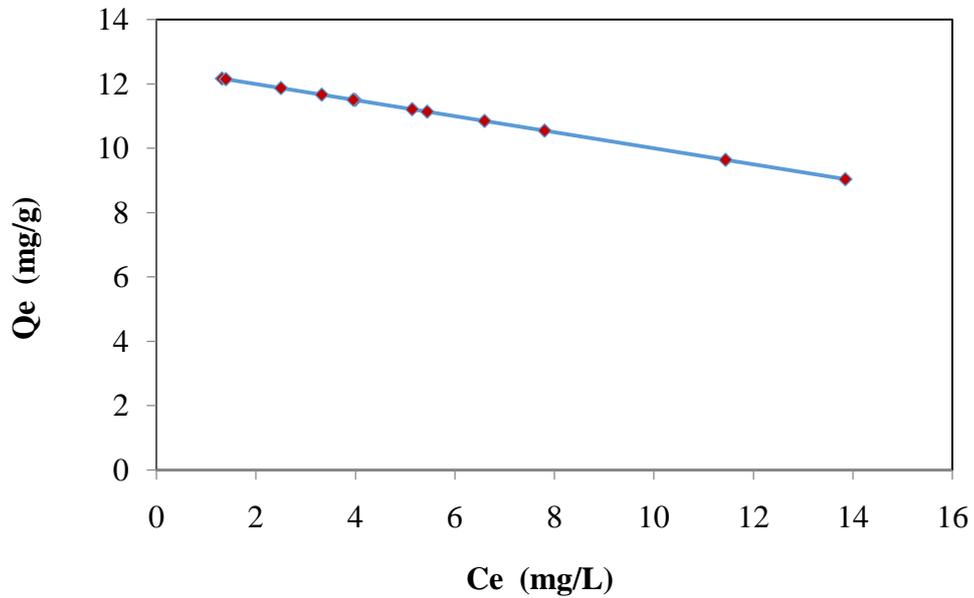


Figure 14 : Isotherme d'adsorption du BM sur la poudre des feuilles d'olivier

V.3.1 Modélisation des isothermes

V.3.1.1 Modèle de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \times b} + \frac{1}{Q_{\max}} \times C_e \quad (10)$$

C_e : Concentration de soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L)

Q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

b : Constante cinétique de Langmuir (1/mg)

La représentation graphique $[\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)]$, donne une droite de pente égale à $\frac{1}{Q_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{\max} \times b}$.

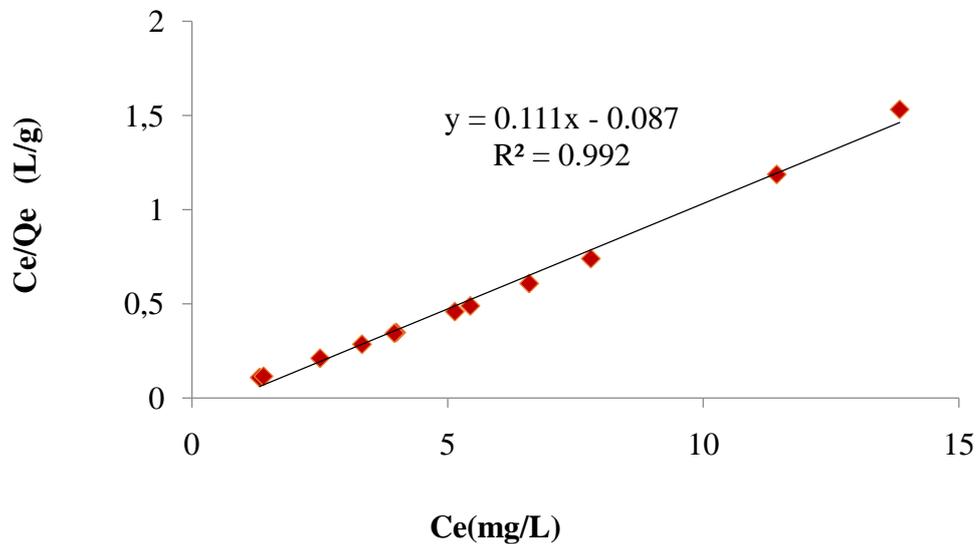


Figure 15: Isotherme d'adsorption du BM sur la poudre des feuilles d'olivier selon le modèle de Langmuir

V.3.1.2 Modèle de Freundlich

La formule linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par :

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

k_f et $\frac{1}{n}$: constantes expérimentale du Freundlich

La représentation graphique $\ln Q_e = f(\ln C_e)$, donne une pente $[\frac{1}{n}]$ et de l'ordonnée à l'origine $[\ln k_f]$.

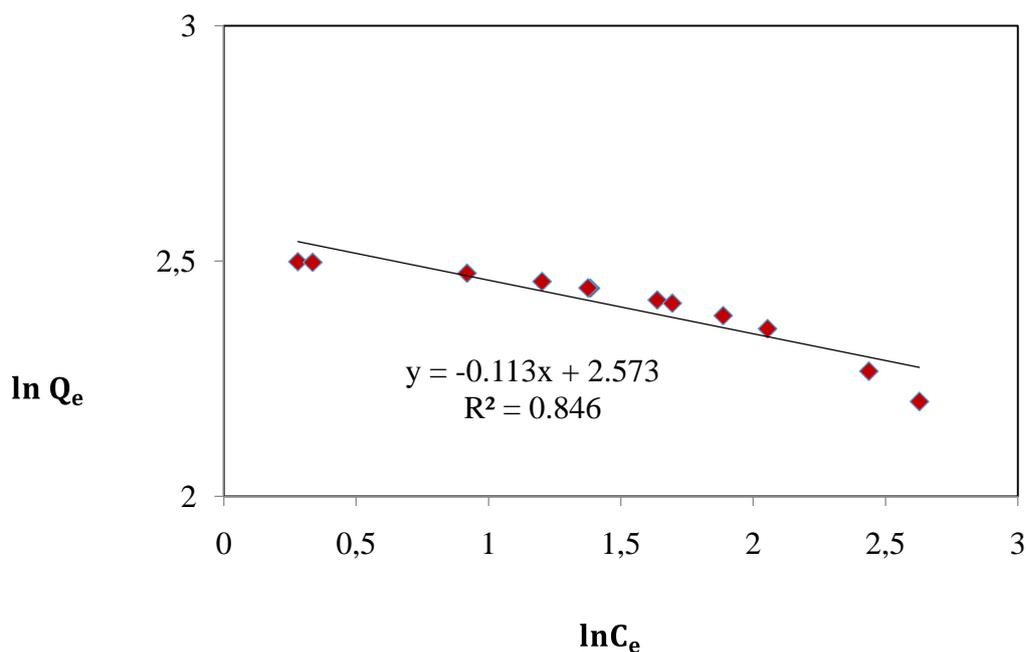


Figure 16: Isotherme d'adsorption du BM sur la poudre des feuilles d'olivier selon le modèle de Freundlich

Les principaux paramètres caractérisant les deux isothermes sont représentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres des modèles d'adsorption et coefficients de détermination.

Langmuir			Freundlich		
Q_{\max} ($\frac{\text{mg}}{\text{g}}$)	b ($\frac{1}{\text{mg}}$)	R^2	k_f	$\frac{1}{n}$	R^2
9.09	1.26	0.992	8.02	0.854	0.846

D'après les résultats obtenus des deux modèles, on remarque que l'isotherme de Langmuir décrit mieux le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuilles d'olivier par rapport aux isothermes de Freundlich.

V.4 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Afin de mettre en évidence le type ou l'ordre de la cinétique de rétention du bleu de méthylène par la poudre des feuilles d'olivier, deux modèles ont été testés.

V.4.1 Modèle du pseudo premier ordre

Les paramètres du modèle sont obtenus à partir de l'équation (3). Le graphe $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ donne une droite de pente égale $(-K)$ et d'ordonnée à l'origine $(\ln Q_e)$.

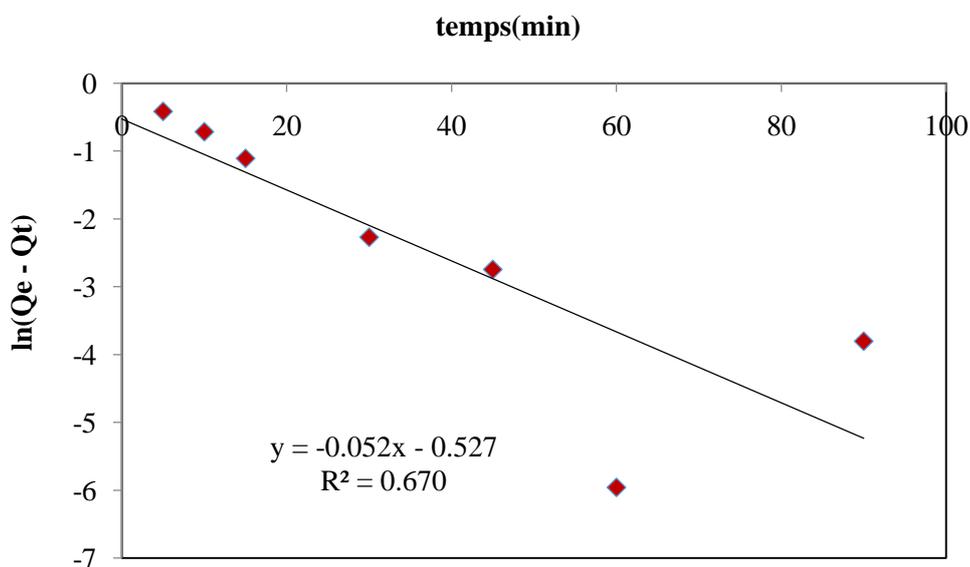


Figure 17 : Cinétique du pseudo première ordre relatif a l'adsorption du BM par la poudre des feuilles d'olivier (pH = 7 ; m = 0.2 g ; T = 25 °C ; C₀ = 50 mg/L)

V.4.2 Modèle du pseudo deuxième ordre

L'équation de ce modèle est donnée par la relation (4). Le graphe $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ donne une droite de pente $(\frac{1}{Q_e})$, et d'ordonnée à l'origine $(\frac{1}{Q_e^2 \times K_2})$.

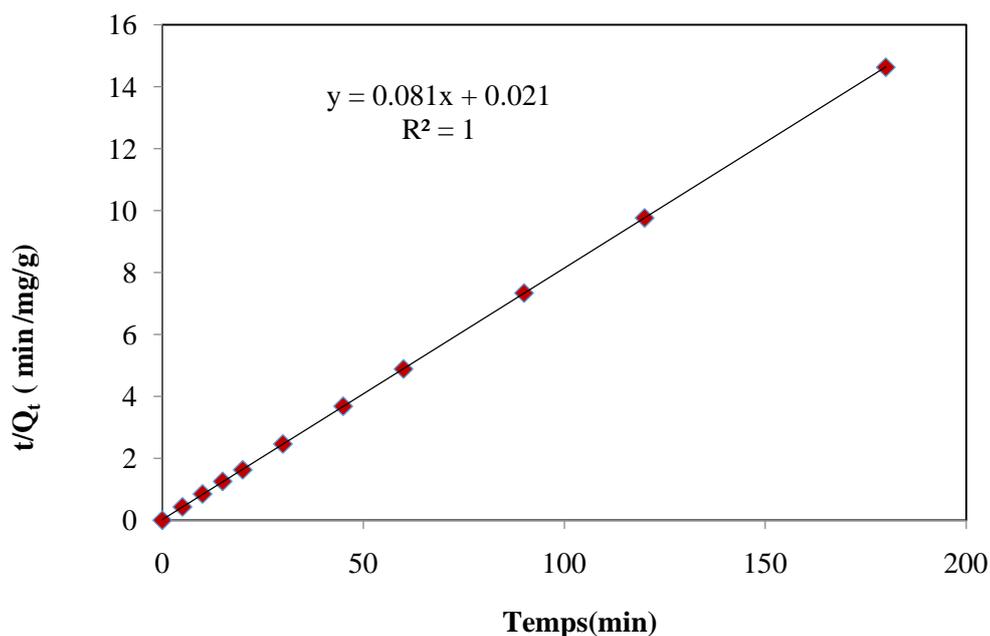


Figure 18: Cinétique du pseudo second ordre relatif à l'adsorption du BM par la poudre des feuilles d'olivier (pH = 7 ; m = 0.2 g ; T = 25 °C ; C₀ = 50 mg/L).

Les valeurs des coefficients de détermination et les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau 5 suivant

Tableau 5: Valeurs des coefficients de détermination et paramètres des 2 modèles cinétiques

Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
R ²	K ₁ (min ⁻¹)	Q _e calculée (mg/g)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Q _e calculée (mg/g)
0.670	0.052	0.59	1	0.312	12.34

Des régressions linéaires des deux cinétiques précédentes montrent que la rétention du bleu de méthylène sur la poudre des feuilles d'olivier est représentée par une cinétique de deuxième ordre. En effet le coefficient de détermination R² donné par le modèle du second ordre est beaucoup plus élevé que celui du modèle du premier ordre.

V.5 APPLICATION D'UN PLAN FACTORIEL COMPLET A L'ADSORPTION

Le but de cette partie est d'évaluer, en appliquant un plan factoriel complet 2^3 , les effets principaux et les effets d'interaction de 3 variables indépendantes (pH initial de la solution, temps de contact et masse de l'adsorbant) sur l'adsorption du colorant sur la poudre des feuilles d'olivier. Le traitement des résultats expérimentaux permettra également d'élaborer un modèle mathématique statistique donne le rendement d'adsorption dans des conditions opératoires étudiées.

V.5.1 Facteurs étudiés et résultats expérimentaux

Les facteurs étudiés et les niveaux retenus pour chaque facteur sont reportés dans le Tableau 6.

Tableau 6: Facteurs étudiés et niveaux

Facteur	Symbole	Unité	niveaux	
			-1	1
pH du milieu	pH	/	3	7
Temps de contact	t_c	min	5	20
Masse de l'adsorbant	m	g/L	0.05	0.25

Le plan d'expérimentation, les valeurs expérimentales et le calcul du rendement d'élimination du colorant en phase aqueuse par le biosorbant sont donnés dans le Tableau 7. Dans le domaine expérimental étudié, une grande variation du rendement est observée (60.93 à 96.01%) indiquant un effet significatif d'au moins un des facteurs examinés.

Tableau 7 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux d'une matrice factorielle 2^3

N ^o Essais	pH	tc	m	R _{exp} (%)	R _{cal} (%)
1	3	5	0.05	60.93	61.45
2	7	5	0.05	82.59	82.07
3	3	20	0.05	73.78	73.26
4	7	20	0.05	88.90	89.42
5	3	5	0.25	86.74	86.22
6	7	5	0.25	91.84	92.36
7	3	20	0.25	93.27	93.79
8	7	20	0.25	96.01	95.49

V.5.2 Analyse statistique des résultats expérimentaux

L'analyse statistique des résultats expérimentaux a été réalisée en utilisant le logiciel MOODE 6. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 8 qui comprend les coefficients du modèle, les effets des paramètres, l'erreur standard et la p-value de chaque facteur.

Tableau 8: Analyse statistique des résultats expérimentaux

Facteurs	Coefficients	Effets	Erreur standard	p-value	Niveau de confiance (%)
Constante	84.26	165.52	0.52	0.004	
pH	5.58	11.16	0.52	0.059	90
m	7.71	15.42	0.52	0.089	95
t _c	3.73	7.48	0.52	0.043	90
pH*t _c	-1.11	-2.23	0.52	0.279	70
pH*m	-3.62	-7.24	0.52	0.091	90
t _c *m	-1.06	-2.12	0.52	0.292	70

Les coefficients du pH, de la masse de l'adsorbant et du temps de contact sont positifs. Ces facteurs influent donc positivement sur le rendement d'adsorption du BM. Par contre les coefficients des interactions (pH*t_c, pH*m et t_c*m) sont négatifs, leur effet sur le

processus d'élimination du colorant par le biosorbant est donc négatif. La valeur moyenne des 8 expériences qui représente l'effet global vaut 84.26 %. Le modèle linéaire (en variables codées) qui explique l'élimination du colorant par la poudre des feuilles d'olivier en tenant compte uniquement des interactions d'ordre 2 (interaction d'ordre 3 négligeable) s'écrit :

$$R_{\text{Cal}} (\%) = 84.2564 + 5.5786 X_1 + 3.7321 X_2 + 7.7081 X_3 - 1.1121 X_1 X_2 - 3.6161 X_1 X_3 - 1.0551 X_2 X_3$$

Avec un coefficient de détermination relativement élevé, égal à 0.998.

La figure 19 donne la représentation graphique de tous les effets. Le classement par ordre décroissant des effets est le suivant : masse de l'adsorbant, pH initial de la solution, rapport temps de contact, interaction pH*m, interaction pH*t_c et interaction t_c*m.

Dans le domaine expérimental examiné, seule la valeur de la *p*-value de la masse de l'adsorbant est inférieure au seuil de risque de 5 %. Ce qui signifie que la masse de l'adsorbant est le seul paramètre qui influe significativement sur l'adsorption du colorant sur le biosorbant.

En choisissant un risque de 10%, la masse de l'adsorbant, le pH initial de la solution, le temps de contact et l'interaction pH*m sont, dans l'ordre décroissant, les facteurs et interaction qui ont un effet significatif sur le processus d'adsorption. Le modèle linéaire s'écrit dans ce cas :

$$R_{\text{Cal}} (\%) = 84.2564 + 5.5786 X_1 + 3.7321 X_2 + 7.7081 X_3 - 3.6161 X_1 X_3$$

Le coefficient de détermination est égal à 0.989.

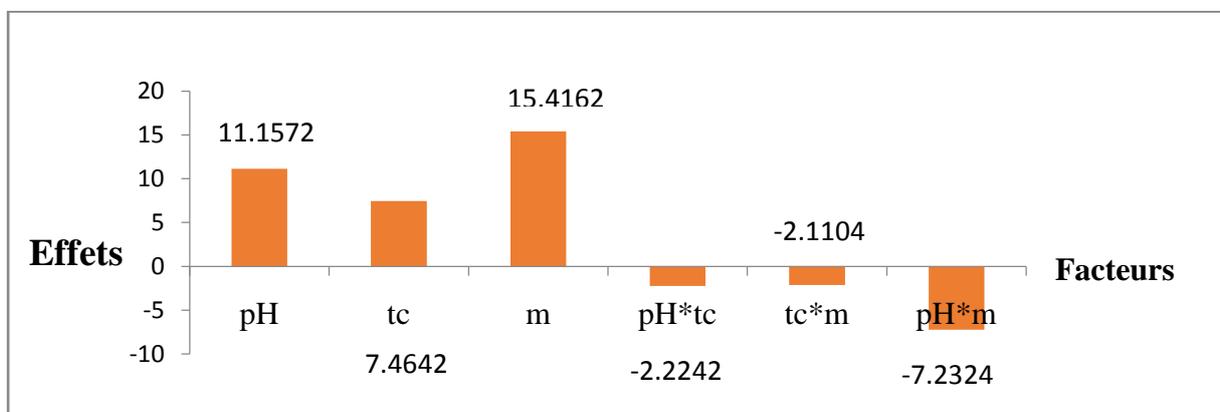


Figure 19: Effets des facteurs de l'adsorption du BM sur FO.



CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, l'aptitude de matériau testé comme feuille d'olives pour l'élimination d'un colorant textile en solution aqueuse synthétique a été démontrée en mode batch.

Les résultats obtenus, lors de cette étude, montrent l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des FO pour l'élimination en phase aqueuse du bleu de méthylène.

La caractérisation physico-chimique des feuilles a concerné la granulométrie et la composition chimique.

Les résultats de l'étude paramétrique ont montré que le processus d'adsorption en phase aqueuse du colorant par la poudre des FO est très rapide avec un taux d'élimination d'environ 98% est obtenu dans les premières 20 min. La cinétique d'adsorption est influencée par le temps de contact, la masse d'adsorbant et la concentration initiale en colorant. L'adsorption est peu favorisée par le pH initial de la solution. Le taux maximal d'élimination est obtenu pour un pH égal à 8.

Les résultats ont montré également que le modèle de Langmuir décrit mieux les valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuilles d'olivier. La cinétique est contrôlée par le modèle du pseudo seconde-ordre.

Dans les conditions expérimentales examinées, l'application de la méthodologie de recherche expérimentale en utilisant un plan factoriel complet a montré que la masse de l'adsorbant est le facteur le plus influent sur le processus d'adsorption au seuil de risque de 5 %. En choisissant un risque de 10 %, l'influence de ce facteur est suivie de celle du pH initial de la solution, du temps de contact et de l'interaction $pH \cdot m$.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] Saquib M. Muneer M. (2003), *Dyes and Pigments*, 56(1) 37- 49.
- [2] Miyah Y. Idrissi M. Zerrouq F. J. (2015). *Mater. Environ. Sci*,6(3) 699-712.
- [3] Perineaux F. Molinier. Ladisch M. R. (1988).*Enzyme and Microbial Technology*, 10, 632
- [4] Yang Y. Ladisch C. Ladisch M.R. (1988).*Enzyme and Microbial Technology*, 10, 632.
- [5] Lisheng Z. Dobias B. (1992). *Watertreatment*, 7, 221-232.
- [6] Idrissi M. Lamonier J.F. Chlala D. Giraudon J.M. Chaouch M. Miyah Y. Zerrouq F. (2014), *journal of Materials and Environmental Science*, 5 (S1), 2303-2308.
- [7] Idrissi M. Miyah Y. Chaouch M. El OualiLalami A. Lairini S. Nenov V. Zerrouq F. J. (2014). *Mater. Environ. Sci*, 5 (S1) ,2309-2313.
- [8] Pekkuz H. Uzun I. Guzel F. (2008).*Bioresource Technology*, 99(6) ,2009-2017.
- [9] De Oliveira Brito S.M. Andrade H.M. Soares L.F. de Azevedo R.P. (2010).*Journal of Hazardous Materials*, 174(1), 84-92.
- [10] Khalfaoui A. Bendjamaa I. Bensid T. Meniai A. H. Derbal K. (2014).*Chemical engineering transactions*, 38,361- 366.
- [11] Sulak M.T. Dermirbas E. Kobyas M. (2007).*Bioresource Technology*, 98(13),2590-2598.
- [12] Gérard Groscaude « L'eau ». (1999). Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975.
- [13] Meinck .F. H. Stooff. H. (1977). Kohlschutter « Les eaux résiduaires industrielles », 2^{ème} édition MASSON.
- [14] Olivier Atteia (2005).«Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier.
- [15] Guy Pierre Martineau (1997). « Maladies d'élevage des porcs » France agricole éditions.
- [16] EmilianKoller (2004). « Traitement de pollutions industrielles ».
- [17] Ramade.F. (2000) « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris,110.
- [18] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, (2001). « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre.
- [19] Mehdjoubi .K. Belmimouni .M. 2010 « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen.
- [20] Encyclopédie UNNIVERSALIS. (2003) Les colorants.
- [21] Levisalles. J. Castro .B Caubère.P Josefowicz .M (1974) « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6^e, 232-235.
- [22] Lemonnier. M. Viguier .M (2002) «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7e, 104-105.

Références Bibliographiques

- [23] MAJAULT.J « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
- [24] Brossard .I 1970 «Technologie des textiles». 4^{ème} Editions DUNOD, Paris, 254.
- [25] DEPA (2000). (Danish Euvvironmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmaek, Toxicity and fate of azo dyes.
- [26] Bauer.C Jacques.P.Kalt.A.Photochem.J. Photobiol. A : chem. (2001) 140 ,87-92.
- [27] Crepy M.N (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin.
- [28] Desoille.H. Scherrer.J. Truhauter .R. (1987) «Précis de médecine du travail». 5^{ème} Edition Masson, 838-845.
- [29] Asfour .H.M. Nasar .M.M. Pinto .N.G 1985 «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». Langmuir, 15, 5997-6003.
- [30] Bringmann.G. Kuhn.R. 1959 Ges. Ing, 80,115-120.
- [31] Poots.V.J.P. Mckay. G. Heal J.J. 1978 «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». J. Water Wood Research.10, 926-935.
- [32] Zawlotski. Guivarch. E. (2004) «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques». Thèse de Doctorat, Université de Marne-La Vallée.
- [33] Barclay .S. Buckley C. (2000) «Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production». The pollution research group, Water research Commission, , Volume 1.
- [34] Colombani-Bosinco S. 1997 « Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux ». Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour.
- [35] Naib.N. (2006), étude du procédé d'adsorption du phénol sur charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expériences, mémoire de magister ; université M'Hamed bougara, boumerdes.
- [36] CARDOT .C. (1999) «Les traitements de l'eau». Editions Ellipses, Paris, 92.
- [37] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université ChouaibDoukkali, Maroc, 2001.
- [38] Sansoucy,R. Alibés,X.Martilotti, F.Nefzaoui,A et Zoiopoulos,P. (1983), étude FAO num. 43 (division de la production et de la santé Animal), (FAO.Rom).

Références Bibliographiques

- [39] Talantikite M. and Ait-Amar H. (1988). Composition acide des huiles d'olives des trois cultivars d'Algérie, *Olivae*, 5(23), 29-31.
- [40] Conseil Oléicole International. (1989). Les grignons de l'olive et leurs huiles. III^{ème} année mondiale de l'olivier, CE/R. 31/Doc. n°3.
- [41] Giovacchino L. Di. (1989). Systèmes de mise en œuvre des olives : séparation des l'huile des moûts. *Olivae*, 6(26), 21-29.
- [42] Conseil Oléicole International. (1989). Les grignons de l'olive et leurs huiles. III^{ème} année mondiale de l'olivier, CE/R. 31/Doc. n°3.
- [43] Ayer F. R. and Lope J. H. (1969). Generalidades sobre la extracción de la aceite de oliva mediante disolventes. *Grasas y aceites*, 20(2), 85-94.
- [44] Ranalli A. (1991). L'influence des huileries d'olive : proposition en vue de son utilisation et de son épuration. I et II partie *Olivae* n° 37, 30-39, 38, 26-40.
- [45] Trigui A. (2008). Etude en vue d'élaboration d'un plan d'action pour l'utilisation énergétique des sous produits de l'olivier en Tunisie. PNUD-Tunisie. Projet (00058135).
- [46] CAR/PP. (2000). (Centre d'activité régional pour la production propre), catalogue, prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive, plan d'action pour la méditerranée.
- [47] Gharib H. and Ouderni A. (2005). Transformation du grignon d'olive tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique. *Récent progrès en génie civil*, n° 92, Ed SFGP, Paris, France.
- [48] Aljundi I. H. and Jarrah N. (2008). A study of characteristics of activated carbon produced from Jordanian olive cake. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 81, 33-36.
- [49] Djadouf Samia et al. janvier 2011. Etude de l'influence des ajouts (grignon d'olive et foin) sur les caractéristiques physico-chimique de la brique de terre cuite, communication science et technologie, N09.COST.
- [50] Nefzaoui A. (1987). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous produits. *Olive*, 4(19), 17-28.
- [51] Elina.Fernandez.Ibonez (2002). Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorats INAOL décembre.
- [52] Francesco GL. (1993), évaluation économique sur l'innovation technologique, les problèmes de l'environnement dans le secteur oléicole en Italie. *Olive*, 74.15-20.

Références Bibliographiques

- [53] Mdaghri Alaoui S. Arrachidi. F. El Hassani. F.Z. Aissam. H. Merzonki .M. and Benlemlih .M. (2005). Traitement et valorisation des margines marocaines par les procédés biotechnologiques. 3^{ème} journée internationale des Géosciences de l'environnement. El Jadida, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès, Maroc.
- [54] Nefzaoui .A (1991). Valorisation des sous-produits de l'olivier. Option Méditerranéennes. Séries Séminaires, 16, pp 101-108.
- [55] Tadashi. U. (2006). Antiaginhfood compositions containing, collagen, and their manufacture. Patent written in Japanese. Application: JP 2006191845 A 20060727, 7 pp.
- [56] Pinnell-Sheldon. R.Omar Mostafa, M. (2004). Topical composition comprising olive leaf extract. United States Patent 6743449.
- [57] Hayes J.E. Stepanya V. Allen P.O'Grady M.N. O'Brien N.M. Kerry J.P. (2009). The effect of lutein, sesamol, ellagic acid and olive leaf extract on lipid oxidation and oxymyoglobin oxidation in bovine and porcine muscle model systems. Meat Science; 83 (2). 201-208.
- [58] Khalfaoui A. (2012). Thèse de doctorat, Univ, Mentouri de Coustantine, p119.
- [59] Lui R. Zhang B. Mei D. Zhang H. Lui J. (2011). Désaliénation, 268,111-116.

TABLEAUX ET FIGURES

Liste des figures

Figure 1 : Différentes isothermes d'adsorption

Figure 2 : Bleu de méthylène

Figure 3 : Feuilles d'olives

Figure 4 : Poudre des feuilles d'olives

Figure 5 : Dispositif des expériences d'adsorption

Figure 6 : Spectre UV visible de la solution du bleu de méthylène

Figure 7 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Figure 8 : Système d'étude

Figure 9 : Domaine de variation du facteur

Figure 10 : pH_{PZC} de la poudre des feuilles d'olivier

Figure 11 : Effet du temps sur le rendement d'adsorption ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $m = 0.2 \text{ g}$; $\text{pH} = 7$).

Figure 12 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption (temps de contact = 90 min ; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $m = 0.2 \text{ g}$)

Figure 13 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption (temps de contact = 90 min ; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$)

Figure 14 : Isothermes d'adsorption du BM sur la poudre des feuilles d'olivier

Figure 15 : Isotherme d'adsorption de BM sur la poudre des feuilles d'olivier selon le modèle de Langmuir

Figure 16 : Isotherme d'adsorption du BM sur la poudre des feuilles d'olivier selon le modèle de Freundlich

Figure 17 : Cinétique du pseudo premier ordre relatif à l'adsorption du BM par la poudre des feuilles d'olivier ($\text{pH} = 7$; $m = 0.2 \text{ g}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$)

Figure 18 : Cinétique du pseudo second ordre relatif à l'adsorption du BM par la poudre des feuilles d'olivier ($\text{pH} = 7$; $m = 0.2 \text{ g}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$).

Figure 19 : Effets des facteurs de l'adsorption de BM sur FO

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques du bleu de méthylène

Tableau 2 : Matrice d'expériences d'un plan factoriel complet 2^3

Tableau 3 : Résultat d'analyse granulométrique de la poudre des FO

Tableau 4 : Paramètres des modèles d'adsorption et coefficients de détermination

Tableau 5: Valeurs des coefficients de détermination et paramètres des 2 modèles cinétiques

Tableau 6: Facteurs étudiés et niveaux

Tableau 7 : Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux d'une matrice factorielle 2^3

Tableau 8: Analyse statistique des résultats expérimentaux

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche d'adsorbants, efficaces et moins coûteux. Nous nous sommes intéressés à des matériaux agro ressources en l'occurrence les feuilles d'olivier (FO). L'efficacité de ce matériau est testée en utilisant le bleu de méthylène (BM). Les différents paramètres influençant l'adsorption (temps de contact, masse de l'adsorbant, et pH) ont été étudiés. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du BM sur les FO, et les résultats cinétiques sont mieux décrits par l'expression du modèle de pseudo second ordre. Un plan factoriel complet à deux niveaux (2^3) a été ensuite appliqué au processus d'adsorption pour évaluer l'impact des facteurs et leurs interactions sur l'élimination du colorant.

Mots-clés: Adsorption, Bleu de méthylène, feuilles d'olivier, Etude cinétique, Isothermes d'adsorption, Plan factoriel complet.

Abstract

This work registered under a research of adsorbent, effective and less expensive. We are interested to materials agro resources as it happens at olive leaf (OL). The effectiveness of this material is tested using the methylene blue (MB). The various parameters influencing the adsorption (contact time, mass of the adsorbent, and pH) were studied. The study of adsorption isotherms showed that the model of Langmuir better describes adsorption of MB on OL, and the results also showed that the kinetics are best described by a pseudo-second-order expression. As well as to introduce the experimental design, evaluation of interaction between these influential factors and modeling the mathematical result, using the complete factorial design of 2^3 experiments.

Key-words: Adsorption, Methylene blue, Olive leaves, Kinetics study, Adsorption Isotherms, Full factorial design.